

## Ni계 촉매상에서 메탄에 의한 이산화탄소의 개질반응에 의한 수소제조 및 응용

문동주<sup>†</sup>, 강정식\*, 류종우\*, 김대현\*, 유계상\*, 이현주\*, 김흥근\*, 이상득\*, 안병성\*, 이병권<sup>†</sup>

\*한국과학기술연구원 수소에너지연구센터

## Hydrogen Production by Catalytic Reforming of CO<sub>2</sub> by CH<sub>4</sub> over Ni Based Catalysts and It's Applications

Dong Ju Moon<sup>†</sup>, Jung Shik Kang\*, Jong Woo Ryu\*, Dae Hyun Kim\*, Kye Sang Yoo\*,  
Hyunjoo Lee\*, Honggon Kim\*, Sang Deuk Lee\*, Byoung Sung Ahn\* and Byung Gwon Lee<sup>†</sup>

\*Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Science & Technology  
P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

### ABSTRACT

Catalytic reforming of CO<sub>2</sub> by CH<sub>4</sub> over Ni-YSZ based catalysts was investigated to produce syngas as raw material of high valued chemicals and develop high performance catalyst electrode for an internal reforming of CO<sub>2</sub> in SOFC system. Ni-YSZ based catalysts were prepared using physical mixing and maleic acid methods to improve catalytic activity and inhibition of carbon deposition. The catalysts before and after the reaction were characterized by N<sub>2</sub> physisorption, TPR(temperature programed reduction), XRD and impedance analyzer. The conversions for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> over Ni-MgO catalyst showed 90% but much amount of carbon deposition was detected on catalyst surface. On the other hand, the conversions for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> over NiO-YSZ-CeO<sub>2</sub> catalyst showed 100% and 85% respectively, and carbon deposition on catalyst surface was inhibited under the tested condition. It was concluded that NiO-YSZ-CeO<sub>2</sub> catalyst is a promising candidate for the catalytic reforming of CO<sub>2</sub> and the internal reforming in SOFC system.

**KEY WORDS** : Ni-YSZ based catalyst(Ni-YSZ계 촉매), CO<sub>2</sub>(이산화탄소), Syngas(합성가스), H<sub>2</sub> production(수소제조), CO<sub>2</sub> reforming(이산화탄소개질), SOFC(고체산화물 연료전지), Internal reforming(내부개질반응)

### 1. 서 론

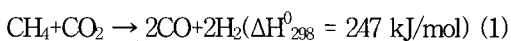
<sup>†</sup>1st Corresponding author : djmoon@kist.re.kr

<sup>†</sup>2nd Corresponding author : bglee@kist.re.kr

현재 사용되는 석유, 석탄, 천연가스 등과 같은 화석연료는 매장량의 한정과 연소시 각종 공해물질의 발생에 의한 환경문제의 야기로 새로운 대체에너지 개발의 필요성이 커지고 있다. 따라서 수소에너지는 새로운 대체에너지로서 주목받고

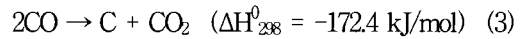
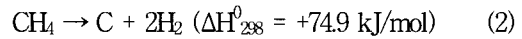
있다. 수소의 생산단가가 화석연료의 생산단가보다 낮아지는 2015년을 전후해서 수소에너지 시대를 맞이할 것으로 예상된다. 현재 수소는 탄화수소의 스팀개질(steam reforming, SR), 부분산화(partial oxidation, POX) 및 자열개질(autothermal reforming, ATR)에 의해 주로 제조되고 있다. 또한 재생 가능한 에너지원(renewable energy)인 태양열 및 풍력 등에 의해서 생성된 전기를 활용하여 물의 전기분해에 의해 제조되고 있다. 수소의 생산단가는 탄화수소의 스팀개질과 부분산화 반응과 같이 촉매를 이용한 제조공정에서 가장 낮은 것으로 알려졌다<sup>1)</sup>. 1992년 채택된 UN 기후변화협약(UNFCCC)에서 CO<sub>2</sub>에 대한 규제가 본격화되었으며, 2005년 발효된 교토의정서(Kyoto Protocol)에서는 2008~2012년 동안 선진 39개국은 1990년 기준으로 이산화탄소 등 온실가스 배출량을 평균 5.2% 줄이도록 규정하고 있다. 국제에너지기구(IEA)가 공개한 '세계 주요 에너지 통계' 자료에 따르면, 2002년 한국의 온실가스 배출량은 4억 5155만톤으로 1990년에 비해 무려 2억 2000만톤 가량 증가하였으나 선진국들은 2001년에 비해 배출량이 줄어든 것으로 보고되었다. 따라서 최근에 국내외적으로 이산화탄소를 저감하고 처리하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 메탄에 의한 이산화탄소의 촉매개질반응은 합성 가스를 제조할 수 있다는 측면에서 매력적인 공정이다.

이산화탄소의 촉매개질 반응은 다음과 같은 화학반응(반응식 1)에 따라 진행된다. 특히 온실가스의 재활용에 의해 석유화학공정에서 중요한 원료인 수소와 일산화탄소를 제조할 수 있다는 측면에서 고성능 촉매를 개발하고 반응기의 성능을 향상시키려는 다양한 연구가 보고되었다<sup>2-7)</sup>.



그러나 메탄에 의한 이산화탄소 개질반응은 메탄의 분해반응식 (2)와 일산화탄소의 boudouart 반응식 (3)에 의해 발생하는 코크침적이 상용화의 문제

점으로 보고되었다<sup>1,7-8)</sup>.



이러한 코크침적 현상은 귀금속계 촉매보다 니켈계 촉매상에서 더 활발히 진행되는 것으로 보고된 바 있다<sup>4,8)</sup>. 귀금속 촉매는 높은 활성과 코크에 대한 저항성이 매우 우수하다는 장점을 지니고 있으나 가격이 비싸기 때문에 실제 공정에 적용하기 어렵다는 문제점이 있다<sup>2)</sup>. 이에 반해 니켈계 촉매는 경제적인 측면에서는 유리하나, 메탄과 같은 탄화수소계의 개질반응에서 탄소 침적에 의한 촉매 성능의 저하와 촉매수명이 단축되는 문제점이 있다<sup>4,8)</sup>.

본 연구에서는 기존의 이산화탄소 개질반응용 Ni계 촉매의 단점을 극복하기 위하여 Ni-YSZ계 촉매에 CeO<sub>2</sub>와 MgO를 첨가한 새로운 Ni계 촉매와 페롭스카이트계 촉매를 각각 제조하였으며, 이산화탄소의 촉매개질반응에 대한 촉매의 내구성 및 반응특성을 고찰하였다. 제조된 촉매는 고체산화물 연료전지(SOFC)의 음극촉매로 적용시켜 합성가스와 전기를 동시에 제조하는 이산화탄소의 내부개질(internal reforming)용 SOFC 시스템에의 적용 가능성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 촉매제조

Ni계 촉매는 함침법과 물리적 혼합법에 의해 각각 제조하였다. Ni-MgO 촉매는 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O와 Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O를 100 ml 증류수에 녹인 후 일정농도의 암모니아 수용액을 첨가시켜 제조하였다. 침전물은 과량의 물로 세척한 후 100 °C 오븐에서 건조시킨 다음 900 °C 전기로에서 3 h 동안 소결시켜 제조하였다. Ni-YSZ-MgO와 Ni-YSZ-CeO<sub>2</sub> 촉매는 평균입자가 6.2 μm인 NiO 분말(99.99%, Sigma-Aldrich Co.)과 평균 입자크기 0.3 μm인 YSZ 분말(TZ-8Y, TOSOH Co.)을 물리

Table 1 The composition of Ni based catalyst prepared in this work

Catalyst	Catalyst Composition (mol%)			
	Ni	YSZ	MgO	CeO <sub>2</sub>
Ni-MgO	45		55	
Ni-YSZ-MgO	46	43	11	
Ni-YSZ-CeO <sub>2</sub>	46	43		11
LaSrNiCrO <sub>3</sub>	La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.6</sub> Cr <sub>0.4</sub> O <sub>3</sub>			

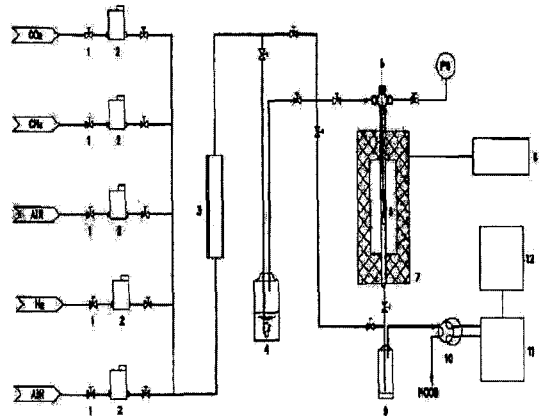
적으로 혼합한 후 MgO와 CeO<sub>2</sub>(99.9%, Sigma-Aldrich Co.)분말을 일정량 첨가한 후 ball mill을 통해 혼합촉매를 제조하였다. 또한 LaSrNiCrO<sub>3</sub> 촉매는 일정량의 La(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 그리고 Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O를 증류수에 녹인 후 3 h동안 교반한 다음 100 °C에서 2 h 동안 건조하였으며 900 °C에서 3 h 소성시켜 제조하였다. 제조한 촉매의 조성은 Table 1에 정리하였다.

## 2.2 촉매의 특성분석

반응전후 촉매의 BET 표면적과 total pore volume은 Quantachrome 사의 흡착 장치(Autosorb-1C)를 사용하여 N<sub>2</sub> 물리흡착법으로 측정하였다. 제조된 촉매의 환원특성은 Micromeritics 사의 흡착장치(AutoChemII 2920)를 사용하여 TPR (temperature programed reduction) 실험을 수행하여 조사하였다. 촉매의 결정구조는 Shimadzu 사의 XRD(XRD-6000)를 사용하여 측정하였다.

## 2.3 메탄에 의한 이산화탄소의 개질반응

메탄에 의한 이산화탄소의 촉매개질반응은 Fig. 1에 도시된 상압고정층 유통식 반응기에서 수행하였다. 반응기는 외경이 0.09 m인 스테인레스 반응기를 사용하였다. 반응원료인 메탄과 이산화탄소는 각각 99.99% 순도의 신양가스(주)의 제품을 사용하였다. 기상 반응물은 각각의 질량유량 조절계(MFC)를 사용하여 일정량씩 반응기에 공



1. Needle Valve
2. Mass Flow Controller
3. Gas Mixer
4. H<sub>2</sub>O
5. Thermocouple
6. Reactor
7. Electric Furnace
8. PID Temp. Controller
9. H<sub>2</sub>O trap
10. 6-port Sampling Valve
11. G.C.
12. Personal Computer

Fig. 1 Schematic diagram for catalytic CO<sub>2</sub> reforming system

급하였다. 반응 온도는 반응기 내부의 촉매 층에 설치된 열전쌍(thermocouple)에 의해 측정하였으며, PID 온도 조절기를 사용하여 ±1 °C가 유지되도록 제어하였다. 반응생성물은 Carbosphere column이 장착된 on-line GC(Hewlett packard 6890)에 의해 분석하였으며, 열전도감지기 (thermal conductivity detector)를 사용하였다.

또한 상기의 Ni-YSZ 계 촉매를 SOFC용 음극에 코팅시킨 후 합성가스와의 동시생산을 위한 이산화탄소의 내부개질 반응특성을 조사하였다<sup>7,18-19</sup>.

## 3. 결과 및 고찰

제조된 촉매의 환원특성은 TPR 실험을 수행하여 조사하였으며 그 결과를 Fig. 2에 도시하였다. 승온속도 10 °C/min 으로 5% H<sub>2</sub>/Ar를 50 ml/min 로 흘려주면서 상온에서 1100 °C까지 측정하였다. Fig. 2에서 도시된 바와 같이 NiO의 환원 peak는 약 380 °C와 580 °C에서 관측되었고, CeO<sub>2</sub>는 약 800 °C부근에서 약한 환원 peak를 나타냈으며,

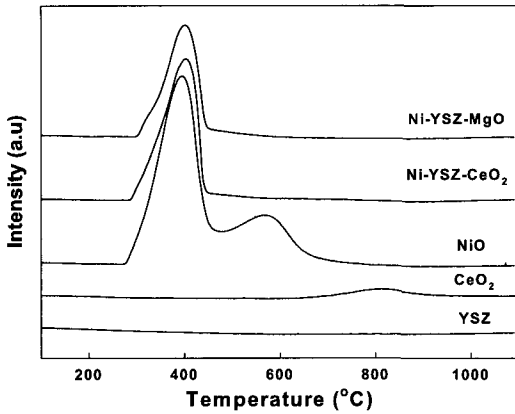


Fig. 2 TPR profile of Ni-YSZ based catalysts

YSZ는 1100 °C 이하에서 환원 peak 는 관찰되지 않았다. 따라서 Ni-YSZ-MgO와 Ni-YSZ-CeO<sub>2</sub> 촉매의 TPR profile 에서 관찰되는 400 °C 근처의 환원 peak는 Ni에 기인하는 것으로 판단된다.

메탄에 의한 이산화탄소의 촉매개질반응은 반응 온도 650~850 °C, 공간속도 17,000 h<sup>-1</sup> 및 상압에서 수행하였으며 메탄과 이산화탄소는 질량유량계를 사용하여 등몰로 반응기에 공급하였다.

Fig. 3은 Ni계 촉매상에서 이산화탄소 개질반응을 수행할 때 온도에 따른 이산화탄소와 메탄의 전환율을 나타낸 것이다. 반응 온도가 상승함에 따라 모든 Ni계 촉매의 활성은 증가하는 경향을 나타내었다.

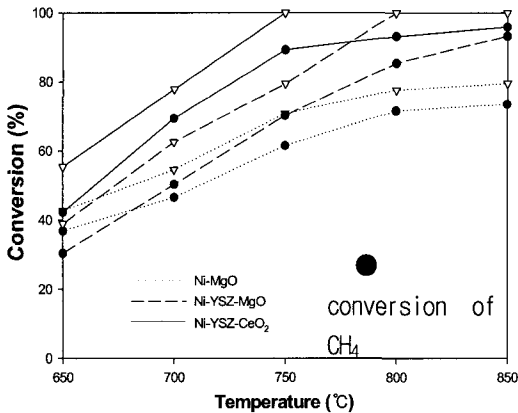


Fig. 3 The effect of reaction temperature on the conversions of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> for catalytic CO<sub>2</sub> reforming by CH<sub>4</sub> over Ni based catalysts (Space velocity = 17,000 h<sup>-1</sup> and Feed molar ratio of CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> = 1)

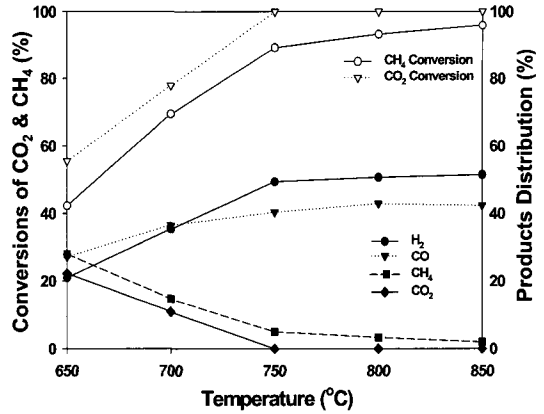


Fig. 4 The effect of reaction temperature on the product distribution and conversions of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> for catalytic CO<sub>2</sub> reforming by CH<sub>4</sub> over Ni-YSZ-CeO<sub>2</sub> catalysts (Space velocity = 17,000 h<sup>-1</sup> and Feed molar ratio of CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> = 1)

에 따라 모든 Ni계 촉매의 활성은 증가하는 경향을 나타내었다. Ni-MgO 촉매 상에서 메탄과 이산화탄소의 전환율은 각각 85%와 90%로 높게 얻어졌다. SOFC의 음극재료를 목적으로 전해질과의 접합성을 높이기 위해 Ni-MgO 촉매에 YSZ를 첨가한 Ni-YSZ-MgO 촉매는 그 보다 다소 낮은 80%를 나타내었다. 반면 SOFC 시스템에서 음극의 재료로 가장 널리 사용되고 있는 페롭스카이트 형태의 촉매인 LSCN 촉매의 경우 메탄과 이산화탄소의 전환율은 각각 50%와 65% 정도로 매우 낮은 활성을 보였다. 반면, 본 실험에서 가장 좋은 촉매활성을 나타낸 Ni-YSZ-CeO<sub>2</sub> 촉매 상에서 메탄과 이산화탄소의 전환율은 각각 85%와 100%로 높게 얻어졌다.

개질반응에서 가장 좋은 성능을 보인 Ni-YSZ-CeO<sub>2</sub> 촉매 상에서 반응조건에 따른 촉매활성을 조사하였다. 반응 온도에 따른 이산화탄소와 메탄의 전환율과 생성물 분포는 Fig. 4에 나타내었다. 이산화탄소와 메탄의 전환율은 온도가 증가함에 따라 증가하였으며, 750 °C 이상의 온도에서 이산화탄소의 전환율은 100%가 얻어졌다. 또한 반응 온도 750 °C 이상에서 수소와 일산화탄소의 조성은 각각 50%와 45% 로서 일정하게 생성되는 것을 알 수 있었다. Ni-YSZ-CeO<sub>2</sub> 촉매의 내구성

Table 2 The physical properties of the prepared catalysts before and after the catalytic CO<sub>2</sub> reforming by CH<sub>4</sub>

Catalyst		BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Total pore volume (cc/g)
Ni-MgO	Before reaction	4.08	0.001
	After reaction	6.28	0.002
Ni-YSZ-MgO	Before reaction	8.9	0.003
	After reaction	13.4	0.005
Ni-YSZ-CeO <sub>2</sub>	Before reaction	10.2	0.004
	After reaction	15.7	0.007

을 고찰하기 위하여 반응온도 800 °C에서 30시간 동안 개질반응실험을 수행하였다. Fig. 5에서 보인 바와 같이 촉매의 활성에는 주어진 반응조건 하에서 커다란 변화가 없었으며 약 85%의 메탄 전환율과 100%의 높은 이산화탄소 전환율을 보였다. 따라서 Ni-YSZ-CeO<sub>2</sub> 촉매는 이산화탄소의 촉매개질 반응에 의해 합성가스를 제조하는데 유용하게 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

Ni계 촉매에 대한 반응 전후의 물리화학적 특성을 분석하기 위하여 BET 표면적과 total pore volume 을 측정하였다. 이산화탄소의 촉매개질반

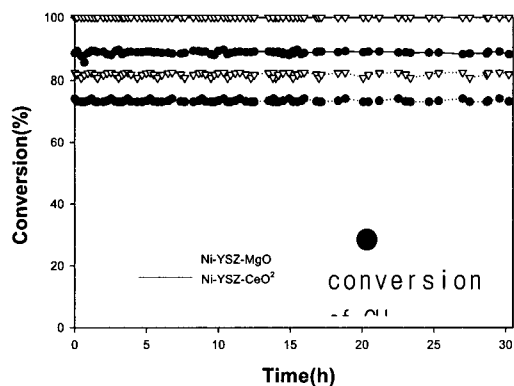
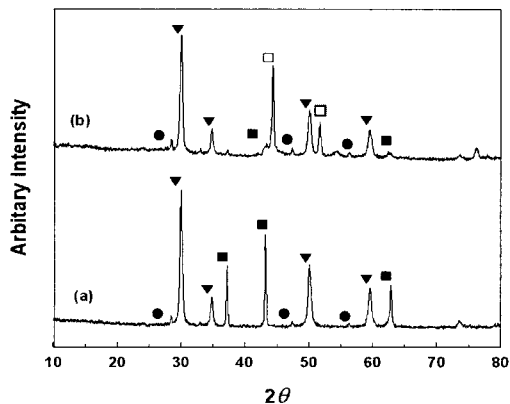
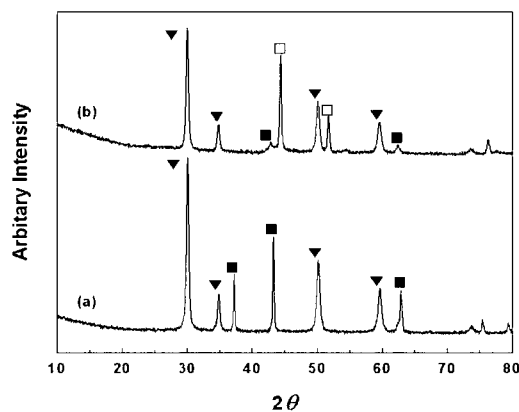


Fig. 5 The effect of time on stream on the conversions of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> for catalytic CO<sub>2</sub> reforming by CH<sub>4</sub> over Ni-YSZ based catalyst (Reaction temperature = 800 °C, Space velocity = 17,000 h<sup>-1</sup> and Feed molar ratio of CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> = 1)

응 전후 촉매의 물리적 특성은 Table 2에 정리하였다. 반응후의 Ni-MgO, Ni-YSZ-MgO 및 Ni-YSZ-CeO<sub>2</sub> 촉매의 BET 표면적은 모두 약 65% 증가하였으며, 전체 공극 부피(total pore volume)는 각각 40%, 60% 및 57%가 증가하는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 반응 후에 Ni 표면위에 탄소가 침적되어 기인된 현상임을 XRD, 원소분석 및 SEM 을 통해서도 확인할 수 있었다<sup>4,8)</sup>. Ni계 촉매에서 발생하는 탄소침적은 Ni-MgO 촉매의 경우, MgO와 NiC의 2θ 값이 유사하기 때문에 탄소침적을 XRD 로 관찰할 수 없



1) Ni-YSZ-CeO<sub>2</sub> catalyst



2) Ni-YSZ-MgO catalyst

Fig. 6 XRD patterns of Ni-YSZ-CeO<sub>2</sub> and Ni-YSZ-MgO catalysts before and after the catalytic reforming of CO<sub>2</sub> by CH<sub>4</sub> in fixed bed reactor (■: NiO, □: NiC, ▼: YSZ, ●: CeO<sub>2</sub> (a) before (b) after reaction)

었다<sup>9)</sup>. 또한 Ni-YSZ-MgO와 Ni-YSZ-CeO<sub>2</sub> 촉매 상에서 이산화탄소의 촉매개질 반응을 수행할 경우 탄소침적량은 Ni-MgO 촉매에 비해 감소되는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 Ni-YSZ-MgO와 Ni-YSZ-CeO<sub>2</sub> 촉매 상에서 이산화탄소의 촉매개질반응 전후 촉매의 XRD pattern을 도시하였다. 이산화탄소 촉매개질반응 후 Ni-YSZ-MgO 촉매와 Ni-YSZ-CeO<sub>2</sub> 촉매 모두에서 NiC가 생성되었지만 Ni-YSZ-CeO<sub>2</sub> 촉매의 경우 30시간 동안 안정된 촉매활성을 보여주었다.

Ni-YSZ 촉매를 음극촉매로 사용하여 단전지를 제조하였으며, 이를 사용한 내부개질반응을 SOFC 시스템에서 수행하였다<sup>7,16-17)</sup>.

Ni-YSZ-MgO 촉매 상에서는 120 mg C/g catalyst, Ni-YSZ-CeO<sub>2</sub> 촉매 상에서는 104 mg C/g catalyst의 탄소가 침적됨을 확인할 수 있었다. Ni-YSZ-CeO<sub>2</sub> 촉매 상에서 탄소침적은 Ni-YSZ-MgO에 비해 약 20% 정도 감소하였으며 반응 후 NiC peak가 관찰되었다.

메탄에 의한 이산화탄소의 촉매개질반응에서 생성된 H<sub>2</sub>와 CO는 고부가가치 화합물(high valued chemical)을 제조하거나 고체산화물 연료전지(SOFC)와 용융탄산염 연료전지(MCFC)와 같은 고온 연료전지시스템에서 연료로 사용될 수 있으며 합성가스(syngas)는 메탄올 또는 DME의 제조 공정에 이용될 수 있을 것으로 판단된다. 일반적으로 DME는 아래와 같은 반응식(9)에 의해 메탄올을 제조한 다음 탈수과정을 거쳐 최종 생산물인 DME가 제조된다. 또한 반응식(11)과 같이 합성가스로부터 직접 DME가 제조되는 공정도 보고된 바 있다<sup>9-10)</sup>.



Ni-YSZ-CeO<sub>2</sub> 촉매 상에서 85% 이상의 메탄 전환율과 100%의 이산화탄소 전환율을 얻을 수

있었으나 장기운전시 탄소침적이 문제점으로 부각될 것으로 예측된다. 따라서 이산화탄소의 개질반응에 일정량의 산소와 스팀을 공급하면 탄소침적은 크게 억제될 것으로 예측되기 때문에 생성된 합성가스의 조성은 메탄올을 제조하는데 사용하거나 개질가스의 조성에 일정량의 수소가 공급되면 DME를 제조하는 공정에 효과적으로 적용될 수 있을 것으로 판단된다.

최근 Moon 등은 SOFC 시스템에서 수소를 이용하여 전기를 생산하는 전극반응은 800~1000 °C의 고온에서 운전되고, 이산화탄소와 메탄의 촉매개질 반응은 700~900 °C의 유사한 온도영역에서 진행되기 때문에 이산화탄소와 메탄을 SOFC의 음극내부에서 내부개질반응을 수행하여 합성가스인 수소와 일산화탄소를 제조하고 동시에 전기를 생산하는 반응공정을 제안하였으며, 상기 Ni-YSZ계 촉매는 SOFC의 음극촉매로서 적용될 수 있음을 보고하였다<sup>7,16-18)</sup>.

SOFC 시스템의 음극촉매 상에서 이산화탄소의 내부개질반응에 대한 개요도는 Fig. 7에 도시하였다. 음극에서 촉매개질반응에 의해 생성된 수소와 일산화탄소는 양극에서부터 공급되어지는 산소이온(O<sup>2-</sup>)과 반응하여 전기(e<sup>-</sup>)를 생성하게

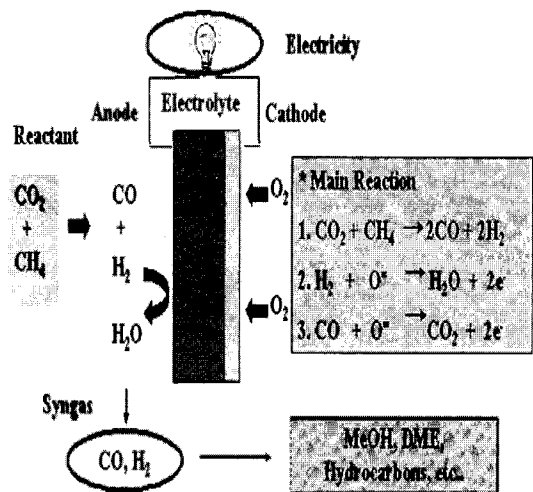
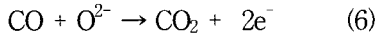
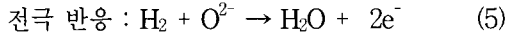
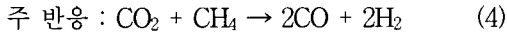
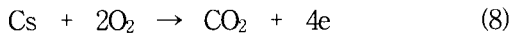


Fig. 7 Schematic diagram of electrocatalytic internal reforming of CO<sub>2</sub> by CH<sub>4</sub> in the SOFC system

된다.



음극 촉매의 안정성은 양극으로부터 공급받은 산소이온과 촉매 표면에 침적되는 탄소(Cs)와의 반응에 의해 유지될 수 있다<sup>12-13)</sup>.



Ni-YSZ-CeO<sub>2</sub> 촉매는 SOFC 시스템에서 합성 가스(Syn gas)와 전기를 생산하기 위한 내부개질(internal reforming)용 음극 촉매로도 사용될 수 있을 것으로 판단된다<sup>7,16-18)</sup>

#### 4. 결론

본 연구에서는 메탄에 의한 이산화탄소의 촉매 개질 반응용 Ni-YSZ계 촉매의 반응특성과 탄소 침적에 대한 내구성을 조사하였으며, SOFC 시스템에서 내부개질용 음극촉매로의 사용가능성을 제안하였다. Ni계 촉매 상에서 메탄과 이산화탄소의 전환율을 80% 이상 얻어졌으나, 반응시간이 경과함에 따라 탄소침적이 심하게 발생하였다. 그러나 NiO-YSZ-CeO<sub>2</sub> 촉매 상에서는 탄소침적 현상이 상당히 억제되었으며, 주어진 반응조건 하에서 30시간 동안 촉매의 안정성은 유지되었다. Ni-YSZ-CeO<sub>2</sub>계 촉매는 이산화탄소의 개질반응에 의해 합성가스를 제조하거나, SOFC 시스템에서 내부개질반응에 의해 합성가스와 전기를 동시에 제조하기 위한 음극촉매로서 사용가능할 것으로 판단된다.

#### 참고 문헌

1) S. Freni, S. Cavallaro, N. Mondello, L. Spadaro, F.

Frusteri, "Production of hydrogen for MC fuel cell by steam reforming of ethanol over MgO supported Ni and Co catalysts", Catal. Comm. vol. 4, 2003, p. 259.

- 2) H. Y. Wang, C. T. Au, "Carbon dioxide reforming of methane to syngas over SiO<sub>2</sub>-supported rhodium catalysts", App. Catal. A: General 155, 1997, p. 239.
- 3) Q. G. Yan, W.Z. Weng, H.L. Wan., H. Toghiani, "Activation of methane to syngas over a Ni/TiO<sub>2</sub> catalyst", Appl. Catal. A: General 239, 2003, p. 43.
- 4) C. J. Michael, and M. A. Vannice, "CO<sub>2</sub> Reforming of CH<sub>4</sub> over Supported Ru Catalysts", J. of Catal., vol. 183, 1999, p. 69.
- 5) S. Wang and G. Q. Lu, "Catalytic Activities and Coking Characteristics of Oxides-Supported Ni Catalysts for CH<sub>4</sub> Reforming with Carbon Dioxide", Energy & Fuels, vol. 12, 1998, p. 248.
- 6) D. J. Moon, J. W. Ryu, K. S. Yoo and B. G. Lee, "Hydrogen production by autothermal reforming reaction of gasoline over Ni-based catalysts and its applications", Trans of the Korean Hydrogen and New Energy Society, vol. 15, No. 4, 2004, p. 274.
- 7) D. J. Moon, J. W. Ryu., "Electrocatalytic reforming of carbon dioxide by methane in SOFC system", Catal. Today, vol. 87, 2003, p. 255.
- 8) S. B. Tang, F. L. Qiu, S. J. Lu, "Effect of supports on the carbon deposition of nickel catalysts for methane reforming with CO<sub>2</sub>", Catal. Today, vol. 24, 1995, p. 253.
- 9) P. Vernoux et al., "Alternative anode material for gradual methane reforming in solid oxide fuel cells", Solid State Ionics, vol. 135, 2000, p. 425.
- 10) W. Cho, Y. Baek, Y. C. Kim, M. Anpo, "Plasma catalytic reaction of natural gas to C<sub>2</sub> product over Pd-NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-Sn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts",

- Res. Chem. Intermed., vol. 28, No. 4, 2002, p. 343.
- 11) W. Cho, Y. Baek, S. K. Moon, Y. C. Kim, "Oxidative coupling of methane with microwave and RF plasma catalytic reaction over transitional metals loaded on ZSM-5", Catal. Today, vol. 74, 2002, p. 207.
  - 12) A. M. O'Connor, J. R. H. Ross, "The effect of O<sub>2</sub> addition on the carbon dioxide reforming of methane over Pt/ZrO<sub>2</sub> catalysts", Catal. Today, vol. 46, No. 2-3, 1998, p. 203.
  - 13) V. C. H. Kroll, H. M. Swaan, S. Lacombe, C. Mirodatos, "Catalytic hydrodechlorination of 1, 1-Dichlorotetrafluoroethane by Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", J. Catal. vol. 164, No. 2, 1997, p. 387.
  - 14) D. J. Moon, J. W. Ryu, D. M. Kang, B. K. Lee, B. S. Ahn, "CO<sub>2</sub> reforming by CH<sub>4</sub> over Ni-YSZ modified catalysts", Stud. in Surf. Sci. & Catal., vol. 153, 2004, p. 195.
  - 15) D. J. Moon, J. W. Ryu, S. D. Lee, "Carbon dioxide reduction technology with SOFC system", Stud. in Surf. Sci. & Catal., vol. 153, 2004, p. 149.
  - 16) D. J. Moon, J. W. Ryu, T. Y. Kim, B. G. Lee and S. D. Lee, "Electrode catalyst for internal reforming of carbon dioxide and hydrocarbon and the electrocatalytic SOFC system for producing syngas and electricity", US Patent No. 10830225, 2004.
  - 17) D. J. Moon, J. W. Ryu, T. Y. Kim, D. M. Kang, J. M. Park, S. D. Lee and B. G. Lee, "CO<sub>2</sub>의 전기화학적 전환, 회수 및 활용을 위한 SOFC 시스템", Korean Patent 2003-0074934, 2003.
  - 18) M. Fournier, J. Hamelin, K. Agbossou, T. K. Bose, "Fuel cell operation with oxygen enrichment", Fuel Cells, vol. 2, No. 2, 2003, p. 117.