

## 가혹한 조건의 SRM 반응에서 Ni-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매의 소성온도에 따른 영향

장원준 · 정대운 · 심재오 · 노현석<sup>†</sup>  
연세대학교 환경공학과

### The Effect of Calcination Temperature on the Performance of Ni-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> Catalysts for Steam Reforming of Methane under Severe Conditions

WONJUN JANG, DAEWOON JEONG, JAEHO SHIM, HYUNSEOG ROH<sup>†</sup>

Department of Environmental Engineering, Yonsei University, 1 Yonseidae-gil, Wonju Gangwon-do 220-710, S. Korea

**Abstract** >> Steam reforming of methane (SRM) is the primary method to produce hydrogen. Commercial Ni-based catalysts have been optimized for SRM with excess steam ( $H_2O/CH_4 > 2.5$ ) at high temperatures ( $> 700^\circ C$ ). However, commercial catalysts are not suitable under severe conditions such as stoichiometric steam over methane ratio ( $H_2O/CH_4 = 1.0$ ) and low temperature ( $600^\circ C$ ). In this study, 15wt.% Ni catalysts supported on  $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$  were prepared at various calcination temperatures for SRM at a very high gas hourly space velocity (GHSV) of  $621,704h^{-1}$ . The calcination temperature was systematically varied to optimize 15wt.% Ni- $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$  catalyst at a  $H_2O/CH_4$  ratio of 1.0 and at  $600^\circ C$ . 15wt.% Ni- $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$  catalyst calcined at  $500^\circ C$  exhibited the highest  $CH_4$  conversion as well as stability with time on stream. Also, 15wt.% Ni- $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$  catalyst calcined at  $500^\circ C$  showed the highest  $H_2$  yield (58%) and CO yield (21%) among the catalysts. This is due to complex NiO species, which have relatively strong metal to support interaction (SMSI).

**Key words** : Ni-based catalysts(니켈계 촉매), Steam reforming of methane(메탄수증기개질), Ni- $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ (니켈이 담지된 세리아-지르코니아 촉매), Calcination temperature(소성온도), Strong metal to support interaction(강한 금속-담체간 상호작용)

## 1. 서 론

수소는 연소 시 물만을 배출하며 이산화탄소를 배출하지 않는 청정에너지이다. 청정에너지인 수소는 기존 산업(암모니아, 메탄올, 석유정제 등)의 원료로 사용되며 이를 위한 대용량 규모의 수소 생산 시스

템은 이미 상용화되어 있다. 최근에는 연료전지 및 분산발전시스템에 필요한 수소 공급 인프라의 구축을 위해 소형 수소 생산 시스템에 대한 관심이 증대되고 있다<sup>1-3)</sup>. 특히, 미국, 일본, 독일을 포함한 OECD 11개국/15개 회사는 IEA 실행프로그램을 통해 소형 수소 생산 시스템에 대한 연구를 활발히 진행하고 있다. 그러나 소형 수소 생산 시스템의 개발하기 위해서는 스케일-다운의 어려움과 시스템 소형화에 따

<sup>†</sup>Corresponding author : hsroh@yonsei.ac.kr

[ 접수일 : 2012.5.22 수정일 : 2012.5.30 게재확정일 : 2012.6.22 ]

른 열효율 저하로 인한 문제점을 반드시 해결해야 한다. 대안으로 공간 제약을 극복할 수 있는 통합형 수소 생산 시스템의 설계와 높은 효율을 가진 촉매의 개발이 제시되고 있다.

수소는 물과 탄화수소의 구성성분으로 존재하며, 일반적으로 탄화수소의 개질을 통해 생산한다. 천연 가스의 주성분인 메탄은 높은 H/C 비율을 가지며 천연가스 인프라를 이용할 수 있다는 점에서 수소 생산을 위한 주된 원료 물질로 사용된다. 천연가스로부터 수소를 생산하는 공정은 탈황, 개질, CO 전환, CO 제거로 구성되어 있다. 개질반응의 종류로는 SRM (steam reforming of methane), POM (partial oxidation of methane), CDR (carbon dioxide reforming of methane), OSRM (oxy-steam reforming of methane), CSCRM (combined steam and carbon dioxide reforming of methane) 등이 있다. 특히, SRM 반응( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ )은 높은 H<sub>2</sub>/CO 비를 가진 합성가스를 생산할 수 있기 때문에 수소 생산에 적합하다. 그러나 SRM 반응은 반응 시 강한 흡열이 일어나고 메탄이 가진 높은 C-H 결합해리 에너지 때문에 높은 반응 온도가 필수적으로 요구되며 탄소 침적으로 인한 촉매의 비활성화를 방지하기 위해 과량의 수증기(H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> > 3.0)가 공급되어야 하는 문제점을 가지고 있다. 따라서 소형 수소 생산 시스템의 개발하기 위해서는 제약된 공간과 부피에서 조성되는 가혹한 환경(낮은 반응온도와 낮은 H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> 비)에서 높은 활성과 안정성을 갖는 SRM 반응용 촉매의 개발이 필요하다.

높은 산소저장능과 Ce의 산화환원능( $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$ )으로 인해 우수한 담체로 알려진 CeO<sub>2</sub>에 ZrO<sub>2</sub>를 첨가할 경우 고용체 형성에 따라 CeO<sub>2</sub> 격자의 Ce<sup>4+</sup>가 Zr<sup>4+</sup>로 대체되어 산소저장능, 산화환원능, 열적 안정성 그리고 분산도가 증진된다고 보고하고 있다<sup>4)</sup>. 그 결과, Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>, Ni-Ce-ZrO<sub>2</sub> 촉매는 SRM 반응에서 높은 활성을 나타낸다. 특히, Ni-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매는 낮은 반응온도와 낮은 H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> 비의 가혹한 조건에서 높은 성능을 가진 것으로 보고되고 있다<sup>5)</sup>.

Roh 등은 CDR 반응에서 Ni-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매의 소성온도를 500°C에서 800°C로 증가시켜 촉매의 안정성

을 향상시킨 연구결과를 보고하였다<sup>6)</sup>. 또한, Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(MgO = 70wt.%) 촉매의 소성온도를 조절함에 따라 변화된 Ni 종의 형태가 탈산소(DeO: Deoxygenation) 반응에서 촉매의 활성과 밀접한 영향이 있는 것으로 보고하고 있다<sup>7)</sup>.

본 연구에서는 Ni-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매의 소성온도를 변화시켜 가혹한 조건(반응온도 = 600°C, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> = 1.0)에서 소성온도가 촉매의 활성과 안정성에 미치는 영향을 파악하고 최적 소성온도를 도출하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 촉매제조방법

Ni-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> 촉매(Ni-CZO)는 공침법을 이용하여 제조하였다(Ni 담지량 = 15wt.%). 화학 양론적으로 정량된 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(99%, Aldrich), zirconyl nitrate solution(20wt.% ZrO<sub>2</sub> basis, MEL Chemicals) 그리고 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(97%, Junsei) 전구체를 증류수에 녹인 후 80°C까지 가열하였다. 제조된 용액에 침전제(15% KOH)를 첨가하여 pH 값을 10.5로 조절 한 후, 온도를 80°C로 유지하면서 72시간 동안 숙성 시켰다. 숙성된 용액에 남아있는 잔류이온(K<sup>+</sup>)을 제거하기 위해 증류수로 수차례 세척하였다. 준비된 침전물은 약 24시간 자연 건조한 후, 100°C 오븐에서 약 6시간 더 건조하였다. 1차 건조된 촉매는 침전물을 각각 다른 소성온도 300°C(Ni-CZO-300), 400°C(Ni-CZO-400), 500°C(Ni-CZO-500), 600°C(Ni-CZO-600)에서 6시간 동안 소성하여 준비하였다.

### 2.2 특성분석

촉매의 특성분석은 BET, XRD, TPR, H<sub>2</sub>-Chemisorption을 수행하였다. BET 표면적 분석은 Micromeritics (ASAP 2000)으로 -196°C에서 질소 흡착정도를 측정하여 BET 표면적을 분석하였다. X-선 회절 분석(XRD: X-ray diffraction)은 Rigaku D/MAX-IIIc diffractometer (Ni filtered Cu-Kα radiation, 40kV, 50mA) 장치를

사용하였다.

H<sub>2</sub> 화학흡착분석(H<sub>2</sub>-Chemisorption)은 Autochem 2910(Micromeritics Co.) 장치를 사용하여 수행하였다. 제조된 촉매는 10% H<sub>2</sub>/Ar 분위기로 600°C에서 2 시간 동안 환원시킨 후 Ar 분위기로 전환하여 50°C 까지 냉각시켜 전처리를 완료하였다. 전처리 후 50°C 에서 10% H<sub>2</sub>/Ar 가스를 pulse로 주입하여 흡착된 H<sub>2</sub>의 양을 구하고 Ni 분산도를 계산하였다([H/Ni<sub>surface</sub>] = 1). TPR 분석(temperature programmed reduction)은 Autochem 2910(Micromeritics Co.) 장치를 사용하여 10% H<sub>2</sub>/Ar 분위기에서 승온율 10°C/min으로 상온에서 1000°C까지 측정하였다.

### 2.3 반응실험

SRM 반응실험은 고정층 반응기를 이용하여 수행하였다. 반응 시 촉매는 촉매 6mg(60~100mesh)과 희석제 120mg을 혼합하여 준비하였고 thermocouple를 촉매층에 설치하여 실제 반응온도를 측정할 수 있도록 하였다. H<sub>2</sub>O는 실린지 펌프를 이용하여 공급하였으며, 예비 가열기(180°C)를 이용하여 steam이 생성되도록 하였다. 촉매 반응을 진행하기 전에 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분위기로 600°C의 온도에서 2시간 동안 촉매를 환원시켰다. 환원 과정을 거친 후, 반응가스를 공급하였으며, 반응 가스 조성은 CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O:N<sub>2</sub> = 1.0:1.0:3.0이다. 촉매 반응은 600°C의 온도와 621704h<sup>-1</sup>의 공간속도에서 수행하였다.

반응 후 가스는 On-line micro-gas chromatograph (Agilent 3000)를 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 특성분석

Table 1에서는 소성온도(300°C, 400°C, 500°C, 600°C)를 달리하여 제조된 Ni-CZO 촉매의 특성분석 결과를 나타내었다.

Ni-CZO 촉매의 소성온도가 300°C에서 600°C로

**Table 1** Characteristics of 15wt.% Ni-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> catalysts calcined at various temperatures

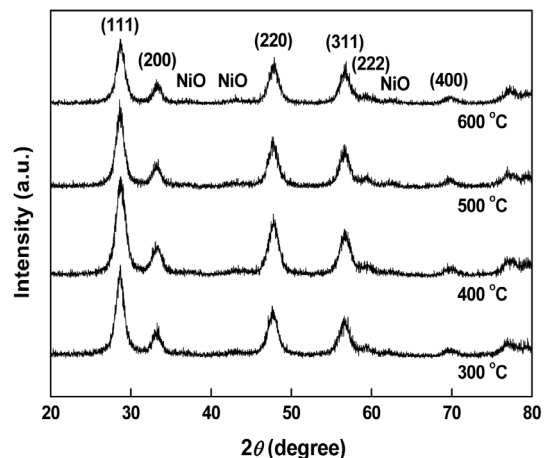
Cal. temp. (°C)	BET S.A. <sup>a</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Dispersion <sup>b</sup> (%)	Ni S.A. <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Ni Size <sup>b</sup> (nm)
300	175	24.8	25.8	3.9
400	153	24.2	25.2	4.0
500	148	22.7	23.7	4.3
600	145	9.7	10.2	10.0

<sup>a</sup> Estimated from N<sub>2</sub> adsorption at -196°C.

<sup>b</sup> Estimated from H<sub>2</sub>-chemisorption at 50°C.

증가함에 따라 BET 표면적은 175m<sup>2</sup>/g에서 145m<sup>2</sup>/g까지 감소하였다. Ni 결정 크기는 소성온도가 높아짐에 따라 증가하였으며 그 결과, 분산도가 24.8%에서 9.7%까지 감소하였다. 특성분석결과, Ni-CZO-600 촉매를 제외한 모든 촉매가 비슷한 분산도를 나타내어 Ni 금속이 잘 분산되어 제조된 것을 알 수 있었다.

그 결과, 500°C 이하의 소성온도로 제조된 촉매는 온도에 따른 소결 없이 나노 크기의 Ni 결정이 잘 형성된 것을 알 수 있었다. Roh 등의 보고에 따르면, SRM 반응에서 Ni 결정 크기가 활성화와 탄소 침적에 매우 중요한 영향을 미친다고 보고하고 있다<sup>8)</sup>. 따라서, 2배 이상 큰 Ni 결정 크기를 가진 Ni-CZO-600 촉매는 낮은 CH<sub>4</sub> 전환율과 안정성을 나타낼 것으로 예상된다.



**Fig. 1** XRD patterns of 15wt.% Ni-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> catalysts calcined at various temperatures

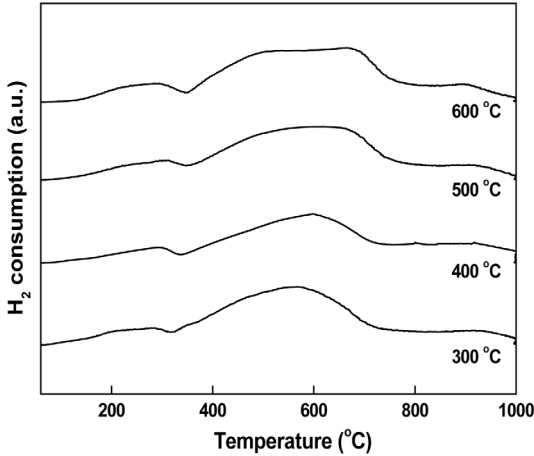


Fig. 2 TPR patterns of 15wt.% Ni-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> catalysts calcined at various temperatures

Fig. 1에는 소성온도의 변화에 따른 Ni-CZO 촉매의 XRD 패턴을 나타내었다. 제조된 모든 Ni-CZO 촉매는 소성온도와 상관없이 Cubic fluorite 구조를 나타내었으며 제조된 모든 촉매의 NiO 특성 피크가 너무 작아 NiO 결정크기를 계산할 수 없었다. 따라서, 공침법을 사용하여 제조된 모든 Ni-CZO 촉매는 나노 결정크기의 NiO가 잘 분산되어 제조된 것을 나타내어 선행 연구결과와 일치한 결과를 나타내었다<sup>5)</sup>. Fig. 2는 소성온도 변화에 따른 Ni-CZO 촉매의 TPR 패턴을 나타내었다. 제조된 모든 촉매에서 3개의 환원피크가 관찰되었다. 100~300°C 사이에서 확인된 첫 번째 환원 피크는 나노크기의 CeO<sub>2</sub>와 NiO 종의 환원을 나타낸다<sup>5)</sup>. 첫 번째 환원피크는 제조된 모든 촉매에서 소성온도에 상관없이 일정한 온도 범위에서 환원피크가 관찰되었다. 300~700°C 사이에서 확인된 두 번째 환원 피크는 표면에 존재하는 CeO<sub>2</sub>와 NiO 종의 환원을 나타낸다<sup>5)</sup>. 자세히는 300~450°C 온도 범위의 환원피크는 금속과 담체 간의 상호작용이 약한 free NiO 종의 환원을 나타내며 450~700°C 온도 범위의 환원피크는 금속과 담체간의 상호작용을 강하게 하는 complex NiO 종의 환원을 나타낸다. 따라서, 300~700°C에서 나타난 환원피크를 통해 촉매의 금속과 담체간의 상호작용 특성을 관찰 할 수

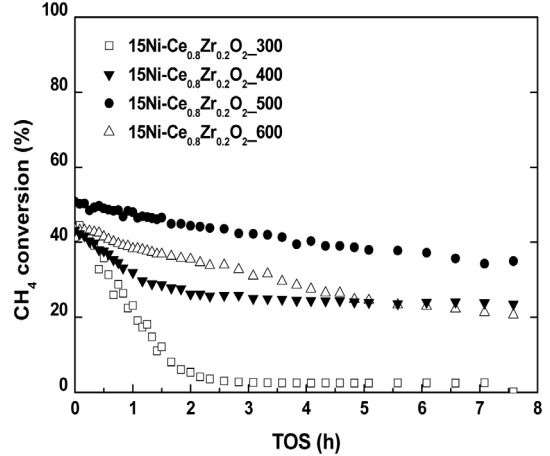


Fig. 3 CH<sub>4</sub> conversion with time on stream over 15wt.% Ni-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> catalysts calcined at various temperatures (CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O:N<sub>2</sub> = 1.0:1.0:3.0; GHSV = 621704h<sup>-1</sup>)

있다. 소성온도가 높아짐에 따라 complex NiO에 의한 환원피크가 고온영역으로 이동하여 금속과 담체간의 상호작용이 강해지는 것을 확인할 수 있었다. 결과적으로 Ni-CZO-300, Ni-CZO-400 촉매와 달리 Ni-CZO-500, Ni-CZO-600 촉매가 강한 금속-담체간의 상호작용(SMSI: strong metal to support interaction)을 가진 것을 확인할 수 있었다. 세 번째 900°C 부근에서 나타나는 환원 피크는 bulk CeO<sub>2</sub>의 환원을 나타내며 제조된 모든 촉매에서 비슷한 경향을 나타내었다.

### 3.2 반응결과

본 연구에서는 소형 수소 생산 시스템의 적용성을 평가하기 위해서 가혹한 조건(기체공간속도 = 621704h<sup>-1</sup>, 반응온도 = 600°C, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> = 1.0)에서 SRM 반응을 수행하였다.

Fig. 3에서는 Ni-CZO 촉매의 시간에 따른 CH<sub>4</sub> 전환율을 나타내었다. SRM 반응 시작 초기에는 500°C에서 소성한 촉매가 51% CH<sub>4</sub> 전환율을 나타내어 가장 높은 활성을 보였다. 그 외 300°C, 400°C 그리고 600°C에서 소성한 Ni-CZO 촉매는 약 44% CH<sub>4</sub> 전환율을 나타내어 유사한 값을 나타내었다. SRM 반응 시작 8시간 후에는 CH<sub>4</sub> 전환율이 소성온도에 따라

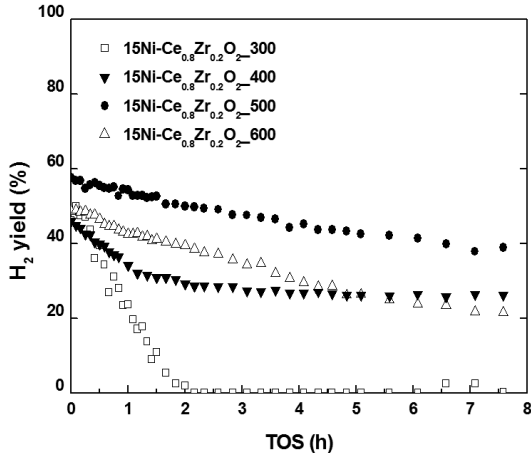


Fig. 4 H<sub>2</sub> yield with time on stream over 15wt.% Ni-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> catalysts calcined at various temperatures (CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O:N<sub>2</sub> = 1.0:1.0:3.0; GHSV = 621704h<sup>-1</sup>)

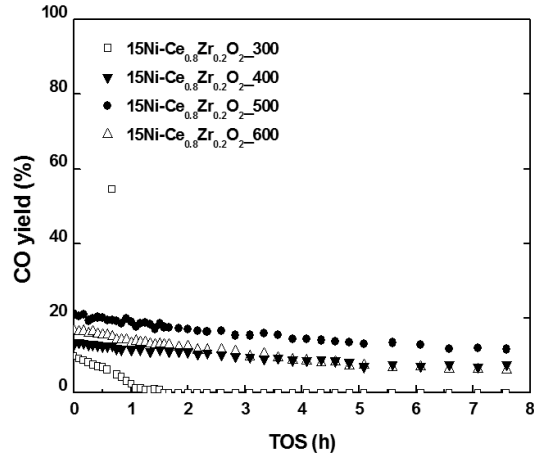


Fig. 5 CO yield with time on stream over 15wt.% Ni-Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> catalysts calcined at various temperatures (CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O:N<sub>2</sub> = 1.0:1.0:3.0; GHSV = 621704h<sup>-1</sup>)

Ni-CZO-500 > Ni-CZO-400 ~ Ni-CZO-600 > Ni-CZO-300 순서와 같이 나타났다. 따라서, Ni-CZO-500 촉매가 높은 활성과 안정성을 가진 것으로 나타났다.

Ni-CZO-300 촉매의 경우, 반응 시작 초기 급격한 촉매 비활성화가 발생하여 SRM 반응 3시간 후에는 더 이상의 반응이 진행되지 않았다. Ni-CZO-400 촉매는 반응 시작 직후 급격히 비활성화되어 반응 시작 2시간 후에는 약 2배 감소된 CH<sub>4</sub> 전환율을 나타내었다.

Fig. 4에서는 Ni-CZO 촉매의 시간에 따른 H<sub>2</sub> 수율을 나타내었다. 제조된 모든 촉매의 H<sub>2</sub> 수율은 CH<sub>4</sub> 전환율 보다 다소 높은 값을 나타내었다. 이것은 수성가스전이반응(WGS: water gas shift reaction)으로 인해 나타난 결과이다. Ni-CZO-300 촉매는 반응 시작 초기 46% H<sub>2</sub> 수율을 나타내었지만 반응 2시간 후에는 0% H<sub>2</sub> 수율을 나타내었다. 그러나 Ni-CZO-500 촉매는 반응 시작 초기 58% H<sub>2</sub> 수율을 나타내었으며 반응 2시간 후에도 초기 H<sub>2</sub> 수율과 유사한 50% H<sub>2</sub> 수율을 나타내었다. Ni-CZO-600 촉매와 Ni-CZO-400 촉매는 반응 2시간 후 각각 39%, 29% H<sub>2</sub> 수율을 나타내었다.

Fig. 5에서는 Ni-CZO 촉매의 시간에 따른 CO 수율을 나타내었다. 소성온도에 따른 Ni-CZO 촉매의 CO 수율은 CH<sub>4</sub> 전환율과 H<sub>2</sub> 수율의 경향과 동일하게 나타났다. 그러나 CO 수율은 CH<sub>4</sub> 전환율에 비해 낮은 값을 나타

내었으며 이는 WGS 반응으로 인해 나타난 결과이다. 마찬가지로 제조된 촉매 중 Ni-CZO-500 촉매가 가장 높은 CO 수율(21%)을 나타내었다.

상기 반응 결과는 촉매의 환원특성과 Ni 결정크기와 관련지어 설명이 가능하다. TPR 분석 결과, Ni-CZO-300 촉매와 Ni-CZO-400 촉매는 Ni 금속과 담체간의 상호작용이 약한 것으로 나타났다. Wang 등은 금속과 담체간의 상호작용이 탄소침적에 대한 저항성을 결정짓는 중요한 특성인 것으로 보고하고 있다<sup>9)</sup>.

따라서 Ni-CZO-300 촉매와 Ni-CZO-400 촉매의 약한 Ni 금속과 담체간의 상호작용으로 인해 탄소침적 저항성이 낮아져 촉매가 급격한 비활성화를 일으킨 것으로 판단된다. 반면 강한 SMSI를 보인 Ni-CZO-500 촉매는 높은 탄소침적 저항성으로 인해 반응 시작 8 시간 후에도 35% CH<sub>4</sub> 전환율을 보여 가장 높은 안정성을 나타내었다. 결과적으로 가혹한 조건임에도 불구하고 Ni-CZO-500 촉매가 높은 활성뿐만 아니라 안정성을 나타낼 수 있었다. 한편 높은 SMSI를 가진 Ni-CZO-600 촉매는 Ni-CZO-500 촉매와 달리 반응이 진행됨에 따라 서서히 촉매의 비활성화가 일어났다. 이것은 Ni-CZO-600 촉매가 가장 큰 Ni 결정 크기(10nm)를 가졌기 때문이다. 이 결과는 Roh 등이 보고한 SRM 반응에서 Ni 결정크기가 촉매의

활성과 안정성에 영향을 미치는 중요인자라는 보고와 잘 일치 한다<sup>5)</sup>.

결과적으로 Ni-CZO-500 촉매가 가혹한 조건(반응 온도 = 600°C, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> = 1.0)에서 보여준 높은 활성과 안정성은 소성온도에 따라 변화된 촉매의 강한 SMSI와 작은 Ni 결정크기(4.3nm)에 기인한다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Ni-CZO 촉매를 소성 온도를 변화시켜 제조하였으며 가혹한 조건에서 SRM 반응을 수행하고 소성온도가 촉매의 활성 및 안정성에 미치는 영향을 연구하였다.

특성분석 및 TPR 분석 결과, 소성온도가 변화함에 따라 촉매의 결정크기와 환원특성이 변화되는 것을 확인하였다. Ni-CZO-500 촉매는 가혹한 조건의 SRM 반응에서 제조된 촉매 중 가장 높은 활성과 안정성을 나타내었다. 이것은 Ni-CZO-500 촉매의 작은 Ni 결정 크기(4.3nm)와 Ni-담체간의 강한 상호작용이 탄소 침적 저항성을 강화시켰기 때문이다. 결과적으로 500°C에서 소성한 Ni-CZO-500 촉매는 가혹한 조건이 형성되는 소형 수소 생산 시스템에 유망한 SRM 촉매임을 확인하였다.

#### 후 기

본 연구는 2011년도 지식경제부 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 신재생에너지융합원천기술개발사업 연구 과제입니다(2011T100200273). 이 논문은 환경부의 폐기물에너지화·자원화 전문인력양성사업으로 지원되었습니다. 이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입니다(2010-0002521).

#### 참 고 문 헌

1. P. Ferreira-Aparicio, M. J. Benito, J. L. Sanz, "New

Trends in Reforming Technologies: from hydrogen Industrial Plants to Multifuel Microreformers", Catal. Rev. - Sci. Eng., Vol. 47, No. 4, 2005, pp. 491-588.

2. D.-W. Jeong, J.-O. Shim, W.-J. Jang, H.-S. Roh, "A Study on Pt-Na/CeO<sub>2</sub> Catalysts for Single Stage Water Gas Shift Reaction", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 23, No. 2, 2012, pp. 111-116.
3. D.-J. Seo, W.-L. Yoon, K.-S. Kang, J.-W. Kim, "Patent Trend for Hydrogen Production Technology by Steam Reforming of Natural Gas", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 18, No. 4, 2007, pp. 464-480.
4. H.-S. Roh, K. Y. Koo, U. D. Joshi, W. L. Yoon, "Combined H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> Reforming of Methane Over Ni-Ce-ZrO<sub>2</sub> Catalysts for Gas to Liquids (GTL)", Catal. Lett., Vol. 125, No. 3-4, 2008, pp. 283-288.
5. H.-S. Roh, I.-H. Eum, D.-W. Jeong, "Low temperature steam reforming of methane over Ni-Ce<sub>(1-x)</sub>Zr<sub>(x)</sub>O<sub>2</sub> catalysts under severe conditions", Renew. Energ., Vol. 42, 2012, pp. 212-216.
6. H. S. Potdar, H.-S. Roh, K.-W. Jun, M. Ji, Z.-W. Liu, "Carbon dioxide reforming of methane over co-precipitated Ni-Ce-ZrO<sub>2</sub> catalysts", Catal. Lett., Vol. 84, No. 1-2, 2002, pp. 95-100.
7. H.-S. Roh, I.-H. Eum, D.-W. Jeong, B. E. Yi, J.-G. Na, C. H. Ko, "The effect of calcination temperature on the performance of Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for decarboxylation of oleic acid", Catal. Today, Vol. 164, No. 1, 2011, pp. 457-460.
8. H.-S. Roh, H. S. Potdar, K.-W. Jun, "Carbon dioxide reforming of methane over co-precipitated Ni-CeO<sub>2</sub>, Ni-ZrO<sub>2</sub> and Ni-Ce-ZrO<sub>2</sub> catalysts", Catal. Today, Vol. 93-95, 2004, pp. 39-44.
9. S. Wang, G.Q.M. Lu, "CO<sub>2</sub> reforming of methane on Ni catalysts: Effects of the support phase and preparation technique", Appl. Catal. B: Environ., Vol. 16, No. 3, 1998, pp. 269-277.