

메탄을 이용한 매체 순환 개질 시스템을 위한 Ni-YSZ 촉매에서의 Y에 따른 촉매 반응 특성 연구

김희선¹ · 전유권² · 황주순³ · 송순호^{1†} · 설용건^{2,3}

¹연세대학교 기계공학과, ²연세대학교 화공생명공학과, ³연세대학교 신에너지협동과정

The Effect of Y at Ni-YSZ Catalysts for the Application to the Process of Methane Chemical-Looping Reforming

HEESEON KIM¹, YUKWON JEON², JUSOON HWANG³, SOONHO SONG^{1†}, YONG-GUN SHUL^{2,3}

¹Department of Mechanical Engineering, Yonsei University, Yonsei-ro 50, Seodaemun-gu, Seoul, 03722, Republic of Korea

²Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, Yonsei-ro 50, Seodaemun-gu, Seoul, 03722, Republic of Korea

³Graduate program in New Energy and Battery Engineering, Yonsei University, Yonsei-ro 50, Seodaemun-gu, Seoul, 03722, Republic of Korea

Abstract >> Nickel based oxygen transfer materials supported on two different YSZs were tested to evaluate their performance in methane chemical-looping reforming. The oxygen transfer materials of YSZs were selected with different amount of the doped yttrium in the ZrO₂ structure. The yttrium of 8 mol% stabilized the zirconia oxide to a cubic structure compare to the 3 mol% doping, which is known to be a good for oxygen transfer. Various nickel amounts (16wt.%, 32wt.%, 48wt.%) were loaded on the selected supports. The nickel amount of 32% shows the optimized catalyst structure with good physical properties and reducibility from the XRD, BET and H₂-TPR analysis, especially when the support of 8YSZ was used. From the methane chemical-looping reforming, hydrogen was produced by methane decomposition catalyzed by Ni on both YSZs. Comparing two YSZ supports of 3YSZ and 8YSZ during the cycling tests, the catalyst with 8YSZ (Ni 32%) exhibits not only the higher methane conversion and hydrogen production but also a faster reaction rate reaching to the stable point.

Key words : Methane(메탄), Chemical Looping Reforming(매체순환개질), Syngas Production(합성가스 생산), Ni-YSZ catalyst(니켈-이트리아 안정화 지르코니아 촉매), Yttria(산화이트륨)

1. 서 론

운송 분야에서의 온실가스 배출량은 지난 40여 년 동안 가파르게 증가하여 2000년 이후로 독보적인 지

구온난화의 주범이 되었다¹⁻²⁾.

이로 인해 운송 분야의 배기가스 규제가 대상을 세분화할 정도로 강화되면서 친환경적인 엔진 및 연소 관련 기술의 연구가 활발히 진행 중이다³⁾. 그와 동시에 수소와 같은 친환경 에너지가 내연기관 및 연료전지 분야에서 주목받고 있으나 저장과 수송의 한계점 때문에 on-site 혹은 on-board 수소 생산의 필

[†] Corresponding author : soonhosong@yonsei.ac.kr

Received : 2015.10.1 in revised form : 2015.11.16 Accepted : 2015.12.30

Copyright © 2015 KHNES

요성이 대두되고 있다.

가장 경제적인 수소 생산 방법으로 알려진 메탄 수증기 개질은 촉매의 역할이 중요하고 탄소침적이 큰 문제로 지적된다⁴⁾. 그에 반해 부분산화 반응을 이용한 개질은 발열 반응으로 온도 제어가 쉽지 않고 수소 수율이 낮은 단점을 지니고 있다. 앞서 말한 개질 방법의 수소 수율을 높이기 위한 방안으로 수증기 개질과 부분산화 반응 개질의 단점을 보완한 자율열개질(auto-thermal reforming)도 주목받고 있다. 이는 발열 반응인 부분 산화 반응과 흡열 반응인 수증기 개질 반응을 결합한 것으로 경제적이고 안전하다고 알려져 있다⁵⁾.

개질 반응시 발생하는 이산화탄소를 원천적으로 분리하는 방법으로 매체순환식 개질(CLR, Chemical-Looping Reforming) 개념이 있다. 이는 매체순환식 연소(CLC, Chemical-Looping Combustion) 반응의 변형으로 연료와 공기가 직접 접촉하지 않고 고체 형태의 산소전달물질(산소공여입자)이 연료와 공기 반응을 오가며 산화 및 환원 반응을 반복하여 연료의 순산소 반응을 유도한다는 기본 개념이 동일하다. 매체순환식 연소 방식은 배출가스 중 이산화탄소를 고 농도로 분리하기 위한 에너지 소모량이 적고 화염이 발생하지 않으므로 thermal NOx의 발생을 원천적으로 차단할 수 있으며 개질 반응에 적용시 배출 가스로 인한 합성가스의 농도 희석 현상이 발생하지 않는다는 장점이 있다. 매체순환식 연소 및 개질에 대

한 연구는 산소공여입자의 특성과 반응기의 성능에 대한 실험 및 전산 해석이 주를 이루고 있으며 주로 Ni, Cu, Fe, Mn, Co 등의 금속을 대상으로 한다⁶⁻⁷⁾.

본 연구에서는 촉매를 사용하는 메탄 개질의 단점을 매체순환식 연소 개념을 차용하여 극복하고자 한다. 이를 위해 촉매의 재생을 개질 반응 중에 유도하는 것과 동시에 수소를 적시에 생산할 수 있도록 매체순환식 연소/개질 개념의 산소공여입자 개발을 위한 기초 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1 산소공여입자 제조

금속물질로는 반응 가스로 선택한 메탄의 개질에 반응성이 좋은 금속으로 알려진 Ni를 선정하였으며 Yttrium mol%가 다른 두 개의 3YSZ (TZ-3Y, TOSOH-ZIRCONIA)와 8YSZ (TZ-8Y, TOSOH-ZIRCONIA) 지지체를 준비하여 Ni-YSZ 산소공여입자에서 Yttrium의 양에 따른 특성 변화를 확인하고 최적 조성을 결정하고자 했다. Ni의 전구체로서 Nickel nitrate hexahydrate (Ni(NO₃)₂·6H₂O, Sigma-Aldrich)를 지지체 질량 대비 16, 32, 48% 사용하였으며, 두 종류의 지지체에 각각 함침법으로 담지하여 총 6개의 시료를 확보하였다. 담지된 시료는 건조 오븐에서 24시간 건조한 후, 2°C/min의 승온 속도로 800°C에서 3시간 동안 소성하였다. 제조된 산소공여입자의 성능을 비교하기 위해, Ni이 담지 되어있지 않은 3YSZ와 8YSZ를 비교군으로 준비하였다.

2.2 산소공여입자의 물질 특성 분석

지지체의 Y과 Ni 금속의 양에 따른 결정 구조 분석 및 Ni 입자 크기 측정을 위해 X선 회절(X-ray diffraction) 분석을 Rigaku Miniflex AD11605 장비로 수행하였다. 각각의 시료에 대한 X선 회절 분석

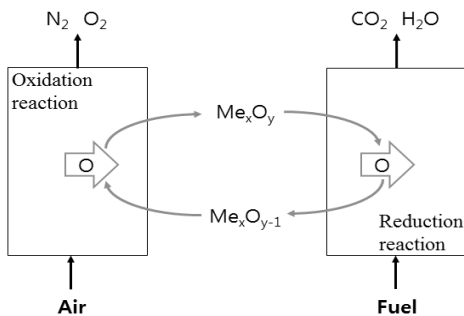


Fig. 1 General scheme of a Chemical-Looping Combustion system for gaseous fuels

후 Scherrer equation을 이용하여 Ni-YSZ에 담지된 Ni 입자 크기를 계산하였다. 제조된 시료들의 표면적과 기공 부피를 구하기 위해 BET (BEL Japan, Belsorp-mini II)장비를 이용하여 질소 흡착-탈착(77K) 곡선에서 BET 식을 이용하였다. 제조된 산소공여입자의 환원성을 보기 위해서 TCD (Thermal Conductivity Detector)가 부착된 TPR (Temperature Programmed Reduction) 장비(BEL Japan, Belcat-M)를 이용하였다. 15 mg의 시료를 반응기 내에 장착하고 반응기 내부 분위기를 유량 30 mL/min의 5% H₂/Ar으로 유지시키면서 상온에서 100°C까지 20°C/min 속도로 승온 후 900°C까지 10°C/min의 속도로 승온시키며 분석을 진행하여 얻어진 결과로부터 반응 메커니즘을 유추했다.

2.3 반복성 성능 실험 장치 및 방법

Fig. 2는 산소전달물질의 사이클 성능을 평가하기 위한 마이크로 반응기의 개략도이다. 0.5 inch 크기의 지름을 가진 반응기 내부에 시료를 고정시키고 원하는 온도 조건에 도달했을 때 가스를 주입하여 반응을 시킨다. 시료량은 파우더 1 mL의 부피를 펠렛화 시킨 후 부수어 사용했으며 연료는 메탄을 아르곤에 25%로 희석시켜 60 sccm을 주입했고 공기량도 연료 주입량과 동일하였다. 퍼징은 아르곤 45 sccm

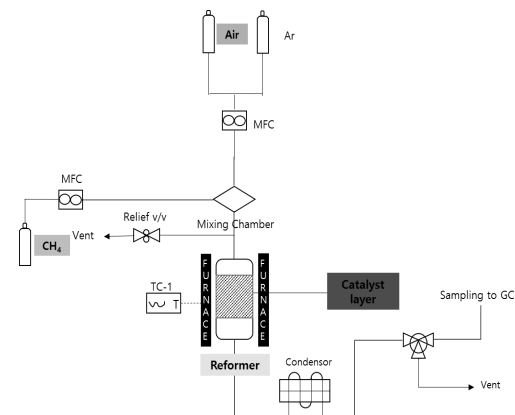


Fig. 2 Schematic diagram of methane chemical looping reforming test reactor

을 사용했으며 시간에 따른 가스 전환은 수작업으로 이루어졌다. 준비한 시료는 산화된 상태이므로 사이클의 시작을 연료 반응으로 보았다. 한 사이클의 운전 조건은 30분 연료 반응 - 10분 퍼징 - 30분 공기를 이용한 산화 - 10분 퍼징으로 이루어지며, 반응기 외부 온도는 650°C로 유지시킨다. 반응기를 통과한 생성물들은 응축기를 거치고 분석을 위해 가스크로마토그래피(Younglin 6500, FID, TCD)로 주입된다.

3. 결과 및 토의

3.1 물리적 특성 분석

합성한 촉매들의 니켈 함량에 따른 NiO와 YSZ 지지체들의 결정 구조 변화들을 관찰하기 위해, XRD 분석을 하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이, 3YSZ는 28.1°(-101), 31.3°(111)에서의 m-ZrO₂와

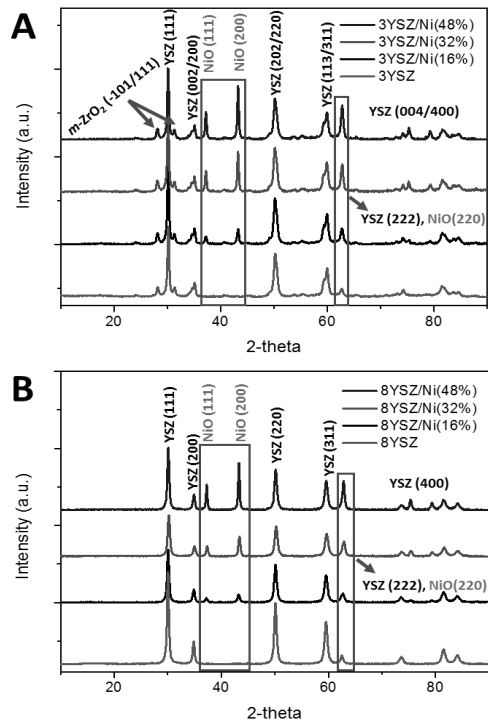


Fig. 3 XRD analysis for the Ni-YSZ with different nickel amount for A. 3YSZ and B. 8YSZ

30.3°(111), 34.6°/35.1°(002/200), 49.2°/50.2°(202/220), 59.4°/60.0°(113/311), 62.7°(222), 73.1°/74.2°(004/400)에서의 Tetragonal 구조(JCPDS 48-0224)를 가지는 이차상 YSZ를 보여준다⁸⁻⁹⁾. 반면, 8YSZ는 30.1°(111), 35.1°(200), 50.3°(220), 59.9°(311), 62.8°(222), 73.6°(400)에서 고유의 피크 위치를 가지는 *Fm-3m*의 완벽한 Cubic 구조를 가진다(JCPDS 30-1468)¹⁰⁾. 3YSZ가 m-ZrO₂과 Tetragonal 구조가 공존하는 구조를 가지고 있는 것과 비교할 때 8YSZ가 완벽한 Cubic 구조를 가지는 것은 Yttrium의 양에 의한 영향으로 보이며 문헌에 의하면 7 mol% 이상의 Y는 ZrO₂를 Cubic 구조로 안정화 시켜주는 효과가 있다고 알려져 있다¹¹⁻¹²⁾.

Ni이 담지된 촉매들에서는 2θ = 37.2°(111), 43.4°(200), 62.8°(220)과 같은 NiO의 고유 피크들을 관찰 할 수 있었다(JCPDS 47-1049)¹³⁻¹⁴⁾. YSZ의 구조가 깨지지 않은 상태에서 NiO 피크들을 확인할 수 있다는 것은 NiO가 지지체의 표면에만 담지 되었다는 것을 의미한다. 담지량에 따른 NiO 피크들을 분석해보면, Ni 담지량이 많아질수록 NiO 고유 피크들의 Intensity가 높아지는 일반적인 경향을 볼 수 있다.

담지된 NiO의 결정 크기를 구하기 위해 Scherrer's equation을 이용하였으며 그 결과는 Table 1과 같다. NiO의 입자 크기를 계산한 결과 전반적인 사이즈는 비슷한 구조 및 표면적을 가지는 지지체들에 따라 유사한 경향을 보였으며, Ni 양이 많아질수록 사이즈

가 커지는 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 입자가 작을수록 반응성 및 탄소 침적 저감 측면에서 유리한데, Ni 담지량이 지지체 질량 대비 16%에서 32%로 늘어날 때보다 32%에서 48%로 늘어날 때 입자 크기가 훨씬 커지는 경향을 보였다. 이는 32% 이상의 Ni 담지량에선 지지체 표면에 생성된 NiO의 뭉침 효과가 커져 생긴 큰 입자들로 인해 불균일한 층이 형성되었기 때문으로 판단된다.

이와 같은 현상은 질소 물리흡착 결과에서도 나타났다. Ni 담지량이 32%를 초과함에 따라 BET 표면적이 확연하게 줄어드는 것은 지지체의 표면적이 NiO의 뭉침으로 인해 막히는 현상이 증가함에 기인한 것으로 볼 수 있으며 이로 인해 pore의 부피 또한 급격하게 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 일반적인 촉매 연구에서는 단일 촉매층이 반응성 및 내구성에서 더욱 효과적이라는 결과가 보고되고 있음을 참고해 볼 때, 지지체 질량 대비 32%의 Ni을 담지시킨 산소공여입자가 산화환원 반응이 반복되는 본 시스템에 더 효과적일 것으로 기대된다¹⁵⁾.

3.2 촉매 H₂-TPR 분석

제조 촉매들의 환원력을 살펴보기 위해, TPR 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 지지체가 다른 Ni 담지 촉매들을 분석한 결과(Fig. 4(A)과 (B)), 모든 촉매들이 비슷한 위치에서의 환원 특성 피크를 나타내었다. 하지만 수소 소모량에 경우, 32%부터 비약적으로 높아짐을 확인할 수 있으며, 32%와 48%에서는 거의 유사한 경향을 보였다. 환원 온도 또한 거의 같게 나타난 것으로 봐서 지지체 질량 대비 32%의 Ni이 담지된 산소공여입자가 최대의 환원 능력 보여줄 수 있다. 또한, 산소공여입자 제조시 NiO의 양이 적을수록 상업적으로 유리하기 때문에 위의 결과를 종합하였을 때 본 시스템에는 지지체 질량 대비 32%의 Ni 담지량이 최적의 조성 비율이라고 판단할 수 있었다.

Table 1 Textual properties of the prepared Ni-YSZ catalysts (*NiO(200) mean particle size from XRD)

Samples	NiO particle size* (nm)	BET Surface area (m ² /g)	Total Pore volume (mL)
3YSZ	-	11.33	0.044
3YSZ/Ni (16%)	3.56	9.19	0.047
3YSZ/Ni (32%)	3.73	7.94	0.041
3YSZ/Ni (48%)	4.41	7.52	0.039
8YSZ	-	10.34	0.038
8YSZ/Ni (16%)	3.92	9.68	0.046
8YSZ/Ni (32%)	4.15	9.11	0.039
8YSZ/Ni (48%)	5.32	8.30	0.044

Ni 함량이 32%로 같은 경우 지지체 중 Y의 함량이 반응에 미치는 영향을 확인하기 위해 YSZ 지지체에 따른 TPR 분석 결과를 Fig. 4(C)에 나타내었다. 그래프 상에 보이는 두 개의 피크 중 첫 번째 피크는 제조된 산소공여입자의 표면에 존재하는 NiO 종의 환원을 나타내며, 바로 뒤에 나오는 두 번째 피크는 지지체와 상호작용을 하는 NiO 종의 환원을 나타낸다¹⁶⁻¹⁷⁾.

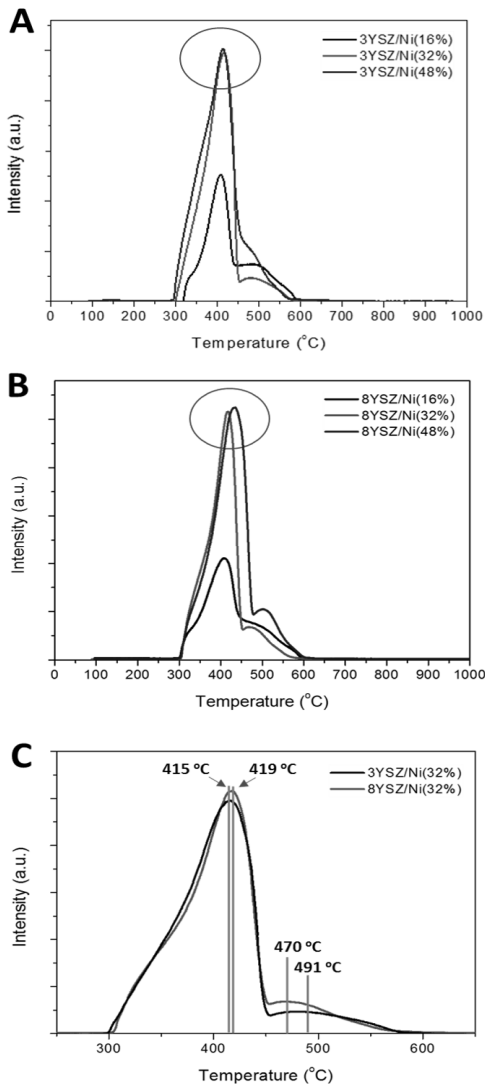


Fig. 4 H₂-TPR analysis for the Ni-YSZ with different nickel amounts for A.3YSZ, B.8YSZ and C.with the nickel amount of 32% for 3YSZ and 8YSZ

첫 번째 피크로부터 산소공여입자 표면의 NiO의 환원 반응은 3YSZ, 8YSZ 둘 다 거의 같은 온도에서 일어나지만, 8YSZ에 담지된 NiO 종의 수소 소모량이 더 많음을 볼 수 있다. 지지체와 상호작용하는 NiO 종의 환원 특성 또한 유사한 경향을 나타낸다. 두 번째 피크는 8YSZ에 담지된 NiO가 3YSZ보다 상대적으로 낮은 온도에서 환원이 됨과 동시에 수소 소모량이 더 많음을 나타내며, 이는 상대적으로 환원되기 쉬운 성질을 보유함을 의미한다. 따라서 Ni-8YSZ (32%)가 쉬운 환원력에 기인한 높은 산소이동 및 저장능력을 바탕으로 메탄 매체 순환 반응에서 Ni-3YSZ (32%)보다 높은 활성을 나타낼 것으로 예상된다.

3.3 메탄의 매체순환연소 반응 거동

앞서 수행한 물질 특성 평가 결과를 바탕으로 YSZ 질량 대비 32%의 Ni을 담지한 Ni-3YSZ (32%), Ni-8YSZ (32%) 두 종류의 산소공여입자를 최종적으로 선정했다. 이들이 적용된 메탄의 매체순환계질반응 메커니즘을 확인하기 위해 각 반응 조건에서의 가스 생성 경향을 TCD 시그널로 분석하여 Fig. 5에 나타냈다. 한 사이클에서 본 반응의 메커니즘을 유추할 수 있다. 연료인 메탄이 주입되는 구간인 (a)에서는 처음에는 시그널이 베이스 라인과 비슷하다가 촉매가 활성이 되면 시그널이 증가하는 것을 볼 수 있

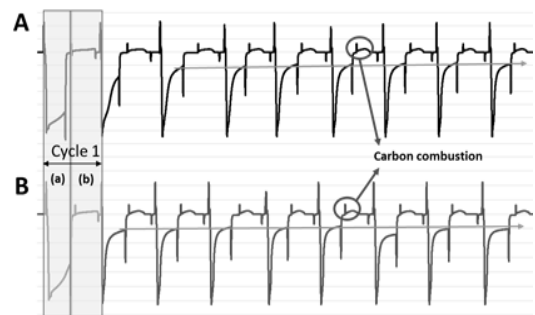


Fig. 5 Gas production signals analysis by TCD detector for the Ni-YSZ catalysts with different supports of A.3YSZ, B.8YSZ (nickel amount of 32%)

었다. 이는 메탄과 촉매가 반응을 하면서 새로운 가스들을 생성한다는 것을 의미한다. 그리고 퍼징을 통해 초기화를 시키고 공기를 주입해주는 구간 (b)에서는 메탄에서 생성된 탄소가 급격하게 타면서 나오는 가스로 인해 피크가 형성됨을 알 수 있어 촉매가 다시 산화를 한다는 것을 보여준다. 이러한 사이클을 반복하며 Y의 함량이 다른 YSZ에 따른 사이클 성능을 비교하였다. 결과를 보면, 8YSZ로 이루어진 촉매 (B)가 연료 주입 구간에서 보여주는 시그널의 높이로부터 촉매 (A)보다 더욱 많은 가스를 생성함과 동시에 최대 성능까지 도달하는 시간도 단축됨을 알 수 있었다. 이는 32% NiO/8YSZ 촉매가 산소 공여입자에 의한 촉매 활성이 더욱 높은 것으로 간주되며 본 시스템에 적용이 적합한 구조임을 확인했다.

3.4 메탄의 매체순환연소 반응 특성

메탄을 이용한 매체순환시스템에서 YSZ 지지체의 Y 함량에 따른 Ni 기반 산소공여입자의 효과를 실제로 확인하기 위해 Fig. 2의 반응기를 이용하여 사이클 실험을 수행하였다. 산소공여입자를 순환시키는 방식이 아닌 연료와 공기를 하나의 반응기에 번갈아 주입하는 방식이므로 산화 환원 반응 사이에

아르곤을 이용한 퍼징 과정을 추가했다. 메탄-퍼징-공기-퍼징을 하나의 사이클로 보고 이를 총 8사이클 반복했으며 메탄에 의한 산소공여입자의 환원 반응 시 물 또는 산소의 추가 공급을 차단하여 수증기 및 자열 개질의 가능성을 원천적으로 차단하고 산소공여입자의 반응 특성만 보고자 하였다.

반응 후 생성 가스를 가스 크로마토그래피 방식으로 분석 후 메탄의 전환율을 계산하여 Fig. 6에 나타내었다. 8 사이클 동안 두 시료 모두 80% 이상의 메탄 전환율을 보여 일반 개질기 혹은 연소기보다 낮은 온도(600°C 이하)에서 반응이 유도되어야 하는 본 시스템에 적절한 디자인을 한 것으로 판단된다. 8YSZ를 지지체로 제조된 산소공여입자가 3YSZ 지지체보다 앞선 사이클에서 80% 이상, 최대 89%의 전환율을 나타냈다. 이는 앞의 분석 결과를 뒷받침하는 것으로 8YSZ의 Cubic 구조와 Ni 표면적에 의한 높은 환원 특성이 3YSZ보다 원활한 산소 전달 및 저장 능력을 가능하게 했음을 의미한다.

Fig. 7는 사이클 실험을 하는 동안 각 사이클에서의 생성물들을 나타낸 것이다. 반응 생성물을 통해 앞서 살펴본 전환율의 경향과 같이, 수소의 생성량 및 최대 발생량에 도달하는 속도 또한 8YSZ 지지체의 산소공여입자가 더 우수함을 확인할 수 있었다. 또한 두 시료 모두 사이클 반복에 따른 성능의 재현성을 확보하였다. 이는 사이클 후반으로 갈수록 생성 수소 및 일산화탄소의 농도가 감소하지 않는 점으로부터 유추할 수 있으며 추후 사이클의 수를 증가시키거나 산소공여입자의 양 혹은 반응 가스의 유량을 조절하여 추가 연구를 진행해 볼 의미가 있다.

CO₂는 전체적으로 H₂와 반대의 경향을 보였다. 공기가 주입되는 산화반응 초반에는 발생하는 CO가 많아지고 이후 CO 농도가 감소하면서 CO₂ 발생량이 증가하는데 특히 3YSZ 기반의 산소공여입자에서 Boudouard reaction (2CO → CO₂+C)에 의한 카본이 생성이 활발함을 유추할 수 있다. 이는 메탄에 대한

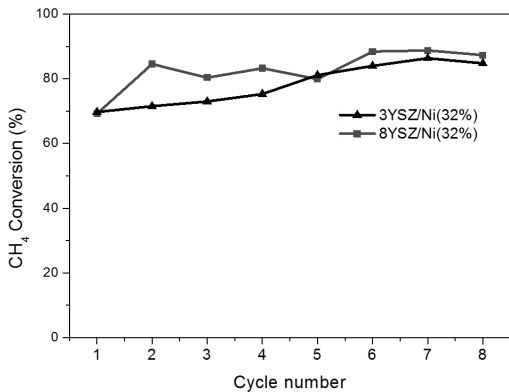


Fig. 6 Methane conversions for the chemical looping combustion of the prepared catalysts by different YSZ supports of 3YSZ and 8YSZ with the nickel amount of 32% (Temperature: 650°C, Pressure: 1atm)

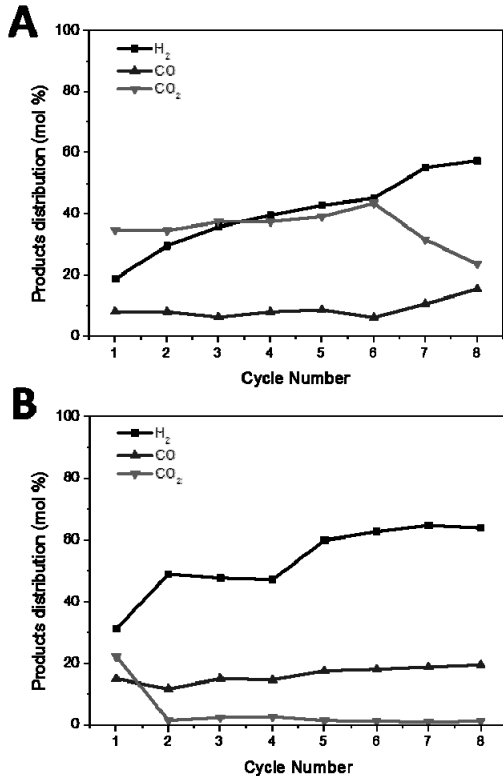


Fig. 7 Products distribution for the chemical looping combustion of the prepared catalysts by different YSZ supports of A. 3YSZ and B. 8YSZ with the Nickel amount of 32% (Temperature : 650°C, Pressure : 1atm)

활성이 상대적으로 떨어짐에 따라 나타나는 현상으로 판단된다. 반대로 8YSZ 기반의 산소공여입자는 낮은 CO₂ 발생량을 유지하면서 높은 Syngas 생성 비율과 안정성을 보여줌으로써 이전의 분석 결과들과 종합해봤을 때 메탄의 매체 순환식 개질 시스템에 보다 적절한 구조를 가졌다고 할 수 있다.

4. 결 론

- 1) 메탄의 매체 순환식 개질 반응을 유도하기 위한 산소공여입자 설계를 위해 금속 물질로서 니켈을, 지지체로서 YSZ를 선정하였다.
- 2) 동일 질량의 YSZ에 대해 각각 16wt.%, 32wt.%, 48wt.%에 해당하는 Ni를 담지하여 비교해 본 결

과, YSZ 질량 대비 32wt.%의 Ni을 담지하는 것이 가장 경제적이었다. 이는 YSZ 표면에 담지되는 NiO의 양이 많아지면 메탄과의 반응성이 좋아 지지만 입자끼리 서로 뭉치면서 표면의 활성점이 줄어드는 현상이 동시에 발생하기 때문이다.

- 3) 32wt.%의 Ni를 담지한 3YSZ와 8YSZ의 경우 65°C 1기압 조건에서 최대 85%와 89%의 메탄전 회율을 각각 보여주었으며 반응생성물의 분석 결과 최대 58%와 64%의 수소가 생성물에 포함되어 있음을 확인하였다.
- 4) 동일한 양의 Ni이 담지된 YSZ의 경우, Yttrium 함량에 따른 구조적 차이가 산소공여입자로서 가장 중요한 산소의 저장 및 전달 성능에 영향을 미치는 것을 확인했으며 본 시스템 개발을 위해 3YSZ보다 8YSZ를 사용하여 추가 연구를 진행하는 것이 타당하다고 판단했다.

후 기

본 연구는 한국연구재단 핵심개인연구(미래유망, 사회이슈) 지원사업의 일환으로 수행되었습니다(NRF-2014R1A2A1A11051130).

References

1. D. Archer, "Fate of fossil fuel CO₂ in geologic time", *Journal of Geophysical Research*, Vol. 110, 2005, C09S05, doi:10.1029/2004JC002625.
2. "Monthly Energy Review-July 2015", U.S. Energy Information Administrations, July 28, 2015.
3. Yohan Choi, BSC report 359-13-003, Compliance in Advance and Supporting System, 2013, pp. 1-6.
4. H. S. Kim, D. H. Shin, S. H. Lee, S. H. Song, and K. M. Chun, "The Effects of various operating conditions on the performance of a methane reformer: Catalyst types, Gas Hourly Space Velocity and O₂/C ratio of reactants", *The Korean Society of Mechanical Engineers*

- Conference Proceedings, Vol. 12, 2013, pp. 829-833.
5. Joelmir Augusto Costa Dias, Jose Mansur Assaf, "Autoreduction of promoted Ni/ γ -Al₂O₃ during autothermal reforming of methane", Vol. 139, Issues 1-2, pp.176-181.
 6. Juan Adanez, Alberto Abad, Francisco Garcia-Labiano, Pilar Gayan, Luis F. de Diego, "Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies", Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 38, 2012, pp. 215-282.
 7. Takeshi Hatanaka, Satoru Matsuda, Hiroyuki Hatano, "A New-Concept Gas-Solid Combustion System MERIT for High Combustion Efficiency and Low Emissions", Proceedings of the 32nd IECEC, Vol. 2, 1997, pp. 944-948.
 8. Justine Fenech, Ce'line Viazzi, Jean-Pierre Bonino, Florence Ansart, Antoine Barnabe, "Morphology and structure of YSZ powders: Comparison between xerogel and aerogel", Ceramics International, Vol. 35, 2009, pp. 3427-3433.
 9. Juan Carlos Ruiz-Morales, Jesu's Canales-Vazquez, David Marrero-Lopez, Juan Pena-Martinez, Albert Taranco'n, John T. S. Irvine, Pedro Nunez, "Is YSZ stable in the presence of Cu?", Journal of Materials Chemistry, Vol. 18, 2008, pp. 5072-5077.
 10. Sebastian Heiroth, Ruggero Frison, Jennifer L. M. Rupp, Thomas Lippert, Eszter J. Barthazy Meier, Elisabeth Müller Gubler, Max Döbeli, Kazimierz Conder, Alexander Wokaun, Ludwig J. Gauckler, "Crystallization and Grain Growth Characteristics of Ytria-Stabilized Zirconia Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition", Solid State Ionics, Vol. 191, 2011, pp. 12-23.
 11. C. W. Kuo, Y. H. Shen, I. M. Hung, S. B. Wen, H. E. Lee, and M. C. Wang, "Effect of Y₂O₃ addition on the crystal growth and sintering behavior of YSZ nanopowders prepared by a sol-gel process", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 472, Issues 1-2, 2009, pp. 186-193.
 12. Kazuya Sasaki, Takayuki Terai, Akihiro Suzuki, Naoaki Akasaka, "Effect of the Y₂O₃ Concentration in YSZ on the Thermophysical Property as a Thermal Shielding Material", International Journal of Applied Ceramic Technology, Vol. 7, 2010, pp. 518-527.
 13. Hamid Mohammad Shiria, Mustafa Aghazadeh, "Synthesis, Characterization and Electrochemical Properties of Capsule-Like NiO Nanoparticles", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 159, Issue 6, 2012, E132-E138.
 14. Zihua Wang, Girish M. Kale, Qingchun Yuanb, Mojtaba Ghadiri, "X-Ray micro-tomography of freeze dried nickel alginate bead and transformation into NiO nanopowders", RSC Advances, Vol. 2, 2012, pp. 9993-9997.
 15. Y. W. Jeon, S. W. Row, Altansukh Dorjgotov, S. D. Lee, K. S. Oh, and Y. G. Shul, "Catalytic activity and characterization of V₂O₅/γ-Al₂O₃ for ammoxidation of m-xylene system", Korean Journal of Chemical Engineering, Vol. 30, Issue 8, 2013, pp. 1566-1570.
 16. W. J. Cho, H. J. Yu, Y. G. Mo, and W. S. Ahn, "Experimental Study of Hydrogen and Syngas Production over Ni/Ce-ZrO₂/Al₂O₃ Catalysts with Additives", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 25, No. 2, 2014, pp. 105-113.
 17. Endalkachew Sahle-Demessie, Venu Gopal Devulapelli and Ashraf Aly Hassan, "Hydrogenation of Anthracene in Supercritical Carbon Dioxide Solvent Using Ni Supported on Hβ-Zeolite Catalyst", Catalysts, Vol. 2, No. 1, 2012, pp. 85-100.