

# 온도조절 화학기상증착법을 활용한 대용량 허니컴 구조촉매 제조 연구

서민혜<sup>\*,\*\*</sup> · 김승연<sup>\*</sup> · 김영독<sup>\*\*\*</sup> · 엄성현<sup>\*,†</sup>

\*고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터, \*\*아주대학교 에너지시스템학과, \*\*\*성균관대학교 화학과  
(2017년 9월 26일 접수, 2017년 10월 20일 심사, 2017년 10월 24일 채택)

## Study on the Simple Preparation Method of Honeycomb-structured Catalysts by Temperature-regulated Chemical Vapor Deposition

Minhye Seo<sup>\*,\*\*</sup>, Soong Yeon Kim<sup>\*</sup>, Young Dok Kim<sup>\*\*\*</sup>, and Sunghyun Uhm<sup>\*,†</sup>

*\*Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering, Yongin 17180, Korea*

*\*\*Department of Energy system Research, Ajou University, Suwon 16499, Korea*

*\*\*\*Department of Chemistry, Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea*

*(Received September 26, 2017; Revised October 20, 2017; Accepted October 24, 2017)*

### 초 록

본 연구에서는 대용량 구조 촉매의 제조 및 활용 가능성을 확인하고자 셀 밀도가 높은 세라믹 허니컴 구조체와 온도 조절 화학기상증착법을 활용하여 촉매를 제조하고 건식 개질 반응에 대한 촉매 활성을 평가하였다. 셀 밀도 600 cpsi 코디어라이트 허니컴(CDR)을 대상으로 니켈을 코팅한 NiO/CDR 촉매는 코팅 조건과 시간을 조절함으로써 허니컴 구조체 셀 내부까지 충분한 균일 증착이 가능하였다. 800 °C, 공간속도 10,000 h<sup>-1</sup>과 CH<sub>4</sub>와 CO<sub>2</sub>를 1 : 1로 주입한 조건에서 CH<sub>4</sub>는 약 83%, CO<sub>2</sub>는 약 90% 이상의 우수한 전환율을 보여 건식 개질 반응에 효과적으로 적용이 가능하다는 것을 확인하였다. 이 결과를 토대로 대면적, 대용량 촉매 제조 시 온도조절 화학기상증착법이 매우 유용하게 활용될 수 있음을 확인하였다.

### Abstract

We report on the simple preparation method of large-scale structured catalysts by temperature-regulated chemical vapor deposition with a high cell-density ceramic honeycomb monolith. And the feasibility for dry reforming of methane catalysts was evaluated. The NiO/Cordierite (CDR) catalyst was prepared by controlling coating conditions at each temperature step, leading to a conformal deposition of NiO inside the cordierite honeycomb monolith with the cell density of 600 cpsi. The catalytic conversion of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> for dry reforming of methane were about 83% and 90% with gas hourly space velocity of 10,000 h<sup>-1</sup> at 800 °C, respectively. As a result, it exhibited that the temperature-regulated chemical vapor deposition method can be expedient for the preparation of large-scale structured catalysts.

**Keywords:** temperature regulated-chemical vapor deposition (TR-CVD), structured catalyst, honeycomb monolith, Ni based catalyst, dry reforming of methane

## 1. 서 론

화학제품 제조 과정에서 산업적으로 사용되고 있는 촉매공정은 주로 불균일 촉매들이 적용되고 있다. 높은 비표면적을 보유한 알루미늄, 실리카 및 제올라이트 등의 다공성 고체물질이 사용되고 있으며, 효과적으로 공정에 적용하기 위해서는 미세분말 촉매를 대용량 혹은 대면적 구조촉매로 성형하는 단계가 필수적이다. 특히 구조촉매는 충분한 물리적, 화학적 안정성과 내마모도가 요구되며 유체흐름을 원활히 하여 압력손실을 감소시키고 동시에 접촉 면적을 증가시키기 위한

구조설계가 필요하다[1,2]. 이러한 이유로 펠렛(pellets), 트라이로브(trilobe), 폼(foams), 허니컴(honeycombs), 모노리스(monoliths) 등의 복잡한 기하학적 구조 촉매를 이용한 연구가 진행되고 있다[3,4].

모노리스 구조 성형체로 사용되고 있는 가장 범용적인 물질은 코디어라이트(cordierite)로써 Mg, Si, Al 산화물이 일정 비율로 구성된 세라믹 허니컴 구조로 활용된다. 코디어라이트 세라믹 허니컴 구조는 열적 안정성과 내산화성 및 뛰어난 열충격성을 보유하고 있으나 비표면적이 1.0 m<sup>2</sup>/g 이하로 매우 작기 때문에 촉매 구조체로서 한계점이 있다. 이 때문에 비표면적이 상대적으로 큰 알루미늄 등을 허니컴 내벽에 워시코트(washcoat) 박막형태로 코팅하여 비표면적을 향상 시키는 방법을 활용한다[5]. 워시코트 박막은 일반적으로 다공성 분말 촉매를 분산제를 첨가하여 점도를 낮춘 슬러리 형태로 제조하고 함침법(impregnation)으로 구조체 위에 코팅하며, 건조와 열처리를 거쳐 제조

† Corresponding Author: Plant Engineering Center, Institute for Advanced Engineering, Yongin 17180, Korea  
Tel: +82-31-330-7494 e-mail: elektrik@iae.re.kr

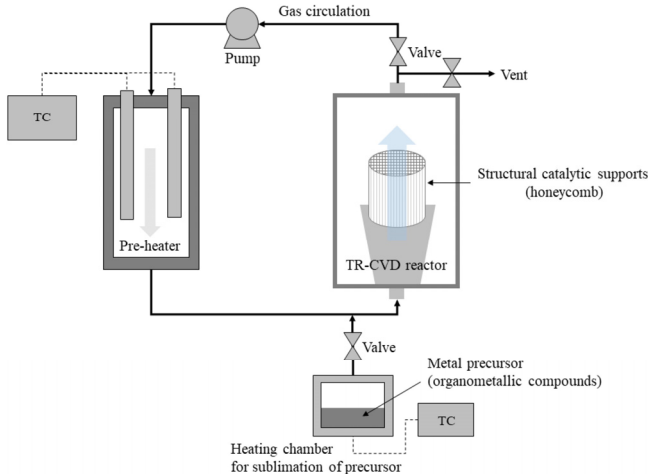


Figure 1. Schematic diagram of air-circulated TR-CVD process for preparation of honeycomb-structured catalysts.

한다. 위시코트 박막 품질은 슬러리의 조성 및 함량 등의 크게 의존하게 된다. 실제로 자동차 배기가스 처리용 삼원촉매는 세라믹 혹은 금속 모노리스 위에 조촉매 성분이 미량 포함된 담지체 위시코트 박막 형태로 코팅되고, 그 위에 귀금속 촉매가 부착된 형태로 제조되고 있다[6].

모노리스의 경우, 또 하나의 주요 변수는 셀밀도(cpsi, cells per square inch)로 표현되는 세라믹 허니컴 구조체의 기하학적 표면적이다. 표면적 증대와 압력손실 등의 유체흐름을 고려하여 기공밀도를 조절하게 되는데, 일반적으로 400 cpsi 이상에서는 일반적인 함침법을 활용하여 균일한 위시코트 박막을 제조하는데 어려움이 존재한다. 또한 불균일한 위시코트 박막은 열변형에 취약하여 일정시간 고온에서 운전될 경우 박리현상이 발생된다[5]. 이에 따라 기존 허니컴 구조체의 코팅된 위시코트 박막의 불균일성 및 박리현상을 억제하고, 400 cpsi 이상의 기공밀도에서도 균일 코팅이 가능한 촉매 제조 방법이 요구된다. 이를 해결하기 위한 방법의 하나로써 온도조절 화학기상증착법(TR-CVD)이 제안되었으며, 유기금속화합물(organometallic compounds) 기반의 고체상 금속 전구체를 적정 온도단계에서 승화시키고 대상 구조체 표면에 건식 증착하는 과정으로 촉매를 제조하게 된다 [7,8]. 이 방법은 선행연구에서도 기술하였듯이, 화학기상증착법(chemical vapor deposition, CVD)의 단점인 코팅 불균일성과 원자층 증착법(atomic layer deposition, ALD)의 낮은 생산성을 극복하기 위하여 두 공정의 장점을 극대화한 기술로, 다공성 알루미늄이나 불 지지체에 Ni 또는 Fe 촉매를 TR-CVD법으로 증착시켰을 때 지지체 표면과 세공 내 NiO와 FeO<sub>x</sub> 나노입자가 분산, 증착되어 균일한 코팅층이 형성되는 특징이 있다.

본 연구에서는 온도조절 화학기상증착법을 활용하여 대용량, 대면적의 촉매 제조의 적용 가능성을 평가하기 위해 코디어라이트 세라믹 허니컴을 대상으로 구조체 촉매를 제조하고자 하였다. 그중 건식 개질 반응에서는 Ni 촉매의 크기 및 균일성이 개질 성능과 비활성화에 직접적인 영향을 미치는 것으로 알려져 있어[9], 본 연구에서 제안한 건식 코팅의 균일성과 실효성을 평가하기에 적합하다고 판단하였다. 이에 시장에서 쉽게 접할 수 있는 대표적 모노리스 구조체인 코디어라이트 세라믹 허니컴 중 건식 촉매 제조법의 기술적 난이도를 평가하고자 하는 목적으로 셀밀도 600 cpsi 이상 제품을 선정하여 Ni의 대면적 코팅 기술의 적용 가능성을 검토하고자 하였다.

## 2. 실험

세라믹 허니컴은 셀밀도 600 cpsi (Φ 76.2 × 76.2 mm, Standard Teco.)인 코디어라이트(cordierite, 2MgO · 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5SiO<sub>2</sub>)를 구입하여 사용하였으며, wall thickness는 약 110 μm이었다. 촉매 활성물질로써 사용된 Ni은 선행연구의 제조방법을 인용하여 유기금속 화합물인 bis(cyclopentadienyl)nickel (Ni(Cp)<sub>2</sub>, Ni = 20-31.5%, Aldrich)를 전구체로 사용하였다[7]. Ni 증착 반응장치는 세라믹 허니컴의 낮은 열전도성을 극복하기 위해 Figure 1과 같이 구조체 촉매의 외부와 내부가 균일한 온도를 유지할 수 있도록 가열 공기 순환형 시스템을 구성하였다. 가열 공기의 순환을 위한 펌프와 온도 유지용 라인 히터, 전구체 승화를 위한 챔버 및 허니컴 구조체가 위치한 촉매 코팅반응기로 구성되도록 설계하였다.

촉매 전구체인 Ni(Cp)<sub>2</sub>의 주입량은 5 g이며, 100 °C까지 10 °C/min으로 승온하여 2 h 동안 충분한 승화가 이루어지도록 하였다. 승화된 전구체는 5 °C/min의 속도로 승온하여 전구체의 온도와 허니컴 지지체가 위치한 단열 반응기 및 배관의 온도가 250 °C에 도달했을 때, 밸브를 열어 Ni 전구체를 공급해주었고, 12 h 동안 반응시켜 구조체 표면에 충분한 코팅이 일어나도록 하였다.

촉매 표면의 코팅된 Ni 함량은 XRF (X-ray fluorescence spectroscopy, Shimadzu XRF-1800)를 이용하여 정량하였으며, 전자주사현미경(Nova NanoSEM 200, FEI Co.)으로 촉매의 미세구조를 분석하고, 촉매 표면의 Ni의 분산 정도를 파악하기 위해 EDS (energy dispersive spectroscopy)분석을 병행하였다.

니켈이 증착된 허니컴 구조체는 반응기(직경 80 mm, 높이 800 mm) 중심부 내 촉매 장착이 가능한 위치에 quartz wool을 고정시킨 후 Ni/CDR을 채워 촉매의 건식 개질 성능을 평가하였다. 촉매 성능은 촉매 반응 전과 후의 CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO의 농도를 10 min마다 분석하여 몰 유량 및 전환율을 평가하였다. CH<sub>4</sub> (99.99%, Rigas)와 CO<sub>2</sub> (99.99%, Rigas)의 유량은 각각 50 L/min으로 주입하였으며, 반응온도를 800 °C로 유지하며 건식 개질 특성을 평가하였다. 공간속도는 10,000 h<sup>-1</sup>으로 조절하였으며, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO 가스 농도는 GC-TCD/FID (Younglin, YL6500)와 Molsieve 13X, Porapak N 컬럼을 이용하여 분석하였다.

건식 개질반응에 따른 촉매의 CH<sub>4</sub>와 CO<sub>2</sub> 전환율과 H<sub>2</sub>/CO비는 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$\text{Conversion of CH}_4 = \frac{M_{in, CH_4} - M_{out, CH_4}}{M_{in, CH_4}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Conversion of CO}_2 = \frac{M_{in, CO_2} - M_{out, CO_2}}{M_{in, CO_2}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{H}_2/\text{CO} = \frac{M_{out, H_2}}{M_{in, CO}} \quad (3)$$

## 3. 결과 및 고찰

대면적 구조 촉매의 산업적 적용을 위한 주요 이슈는 촉매의 효율적인 대량 생산과 공정의 단순화이다. 이에 본 연구에서는 대용량, 대면적 구조체를 대상으로 온도조절 화학기상증착법을 활용하여 균일

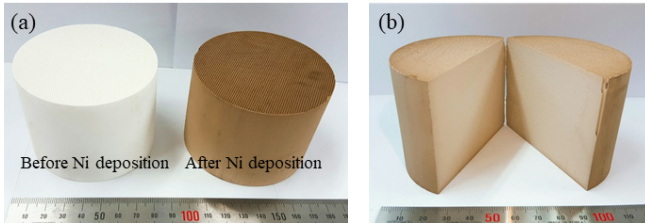


Figure 2. Photos of NiO/CDR honeycomb-structured catalysts prepared by air-circulated TR-CVD process; (a) before and after coating with 600 cpsi honeycomb, (b) cross-section of Ni deposited honeycomb-structured catalysts.

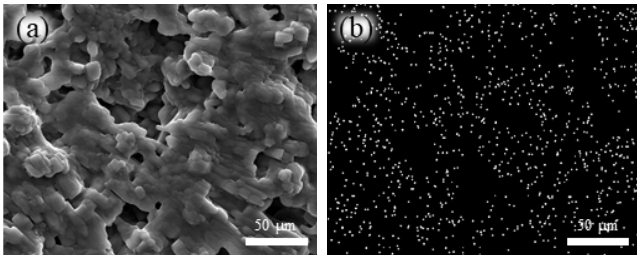
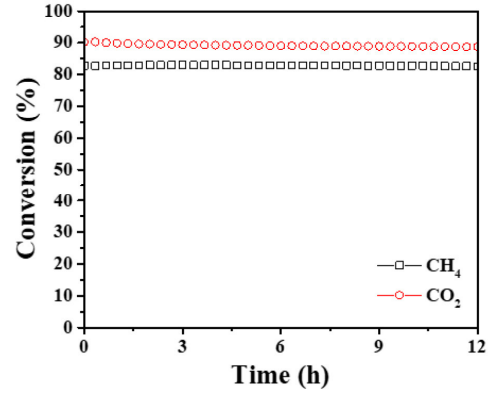


Figure 3. SEM image (a) and EDS mapping of Ni (b) of the cross-section of NiO deposited honeycomb-structured catalyst by air-circulated TR-CVD method.

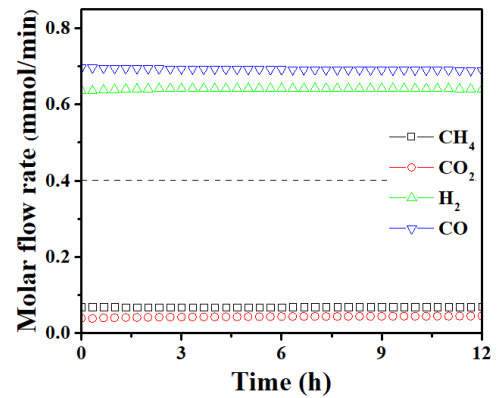
한 코팅 가능성과 촉매로써의 적용성을 평가하고자 하였다. 구조체는 상용 600 cpsi 코디어라이트 허니컴을 이용하였으며, 대상 구조체의 온도 균일성을 확보하기 위해 Figure 1과 같이 가열공기 순환형 구조로 코팅장치를 고안하여 촉매를 제조하였다.

코디어라이트 허니컴 구조체의 표면에 니켈을 증착하여 제조한 촉매(이하 NiO/CDR)의 실제 모습을 Figure 2에 나타내었다. Figure 2(a)에서 볼 수 있듯이 코팅 전, 후 색상의 차이가 육안으로도 확연히 구별될 만큼 구조체 표면에 균일하게 촉매 물질이 코팅되었음을 알 수 있고, 구조체 단면을 절단해보면 Figure 2(b)와 같이 구조체 내부까지도 균일하게 코팅되었다는 것을 확인할 수 있다. 600 cpsi 코디어라이트 허니컴 구조체 크기(높이 76 mm, 셀 직경 100  $\mu\text{m}$  이하, 단위 체적 347  $\text{cm}^3$ )를 고려한다면 대면적 구조체를 활용한 대용량 촉매제조 공정으로써 충분히 실효성이 있다고 할 수 있으며, 본 연구에서 제작한 코팅장치에서도 허니컴 3개까지는 균일한 코팅이 가능하다는 것을 확인하였다.

NiO/CDR 촉매 표면의 니켈 증착 균일성을 평가하기 위해 SEM/EDS 분석을 수행하였으며, Figure 3에 허니컴 구조 촉매 표면의 morphology와 표면의 니켈의 분산 특성을 살펴보기 위한 mapping 분석 결과를 나타내었다. 대상 시료는 NiO/CDR 촉매 단면의 중앙부를 샘플링하여 분석하였다. Figure 3(b)의 분석 결과에 따르면, 촉매 표면에 니켈이 균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다. 동일 위치에서 Ni의 함량을 분석하기 위하여 XRF로 정량한 결과 약 4.2 wt%의 Ni이 증착된 것으로 나타났다. 함량 편차를 분석하고자 NiO/CDR 촉매 외곽부의 Ni 함량을 측정된 결과는 약 5.5 wt%로 약 1.3 wt%의 차이가 있는 것으로 보아 완벽한 균일성을 확보하는 것은 추가적인 공정 최적화가 필요하다는 것을 보여준다. 하지만, 1% 내외의 함량 차이는 촉매 성능 균일성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보이며 특히, 온도조절 화학기상증착법으로 코팅된 균일한 나노촉매의 경우 상대적으로 적은 함량으로도 높은 촉매활성을 나타내었다.



(a)



(b)

Figure 4. Catalytic activity for dry reforming of methane over NiO/CDR honeycomb-structured catalysts prepared by air-circulated TR-CVD at 800  $^{\circ}\text{C}$  with 10,000  $\text{h}^{-1}$  of space velocity as a function of time. (a) CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> conversion, (b) molar flow rate of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and CO, respectively.

유사연구에서도 니켈 촉매 함량은 촉매 크기와 연관되어 조절될 필요성이 있다고 보고되었다[10]. Shamskar 등의 연구에 따르면, 건식 개질 반응에서 니켈의 함량을 15 wt%에서 33 wt%까지 증가시켰을 때 CO<sub>2</sub> 전환에는 큰 영향이 없지만, CH<sub>4</sub>의 경우 니켈 함량에 따라 저온영역에서의 활성 차이가 크게 나타난다. 그러나 Ni의 함량이 15 wt%보다 많을 경우, 카본 생성량이 크게 증가되는 문제점이 발생되었고, 이는 곧 니켈 결정 크기가 critical size보다 크기 때문이며, 따라서 탄소침적에 대한 촉매의 비활성을 최대한 억제하기 위해 촉매 입자의 크기를 감소시킬 필요가 있다[11,12]. 이로써 본 연구에서 제조한 NiO/CDR 촉매는 증착된 NiO 입자가 매우 작아, 구조 촉매 표면의 Ni 함량의 차이가 일부 존재하더라도 CH<sub>4</sub>과 CO<sub>2</sub>의 전환 성능 차이가 크지 않을 것이라 판단되었다.

본 연구에서 제조된 NiO/CDR 촉매의 성능을 확인하고자 건식 개질반응에 대한 반응성을 평가하여 Figure 4에 나타내었다. Figure 4(a)는 시간의 흐름에 따른 CO<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub>의 전환율을 도시한 결과로, 반응온도 800  $^{\circ}\text{C}$ , 공간속도 10,000  $\text{h}^{-1}$ 인 조건에서 CO<sub>2</sub>는 약 90%, CH<sub>4</sub>는 약 83% 내외의 전환율을 보였다. 고체 탄소의 생성 반응을 제외하고 건식 개질반응과 역수성가스 반응만을 고려한 깃스 자유에너지에 의해 계산된 열역학 평형 전환율은 800  $^{\circ}\text{C}$ 에서 CO<sub>2</sub> 약 95%, CH<sub>4</sub> 약 90% 수준이다[13]. 따라서 본 연구에서 개발한 NiO/CDR 촉매의 경우 비

표면적 분석 결과  $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 로, 비표면적이 매우 낮음에도 불구하고 건식 개질 성능이 열역학 평형 전환율의 90% 이상으로 높게 나타남을 알 수 있었다. 코디어라이트는 기본적으로  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 의 세 가지 성분으로 구성되어 있다. 따라서 알칼리 토금속인 Mg 성분이  $\text{CO}_2$ 의 화학 흡착율을 증가시켜 촉매 활성을 향상시키는 촉매 담체로서 역할을 하고 있다고 추정할 수 있다[14,15]. 또한 온도조절 화학기상증착법으로 코팅된 니켈 나노입자는 4~5 nm 수준으로 균일하게 표면에 코팅되어 있기 때문에[7] 촉매 담체와의 효과적인 상호작용(metal-support interaction)을 기대할 수 있다[9]. 본 연구에서는 대용량 촉매 제조 및 적용에 초점을 맞추어 결과를 기술하였고, 건식 개질 반응에 대한 NiO/CDR 촉매의 우수한 활성 메커니즘 및 니켈 촉매의 구조 및 형태 등의 연구는 향후에 깊이 있게 진행할 예정이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 대용량 구조 촉매의 제조 및 활용 가능성을 평가하기 위해 가열공기 순환식 온도조절 화학기상증착법을 적용하여 대면적 허니컴 구조체 표면에 나노촉매를 효과적으로 증착시키고자 하였으며, 제조한 촉매는 건식 개질 반응을 대상으로 활성을 평가하였다. 특히 세라믹 허니컴 구조체처럼 소재 자체의 열전도성이 낮고, 더욱이 얇은 벽 두께로 인해 균일한 온도 유지가 어려운 대형 코팅 대상 소재에 대하여 균일한 코팅 품질을 확보하고자 하였다. 셀밀도 600 cpsi의 코디어라이트 구조체를 활용하여 구조체 중앙부까지 균일한 코팅 함량을 확보한 NiO/CDR 촉매를 제조할 수 있었으며, 건식 개질 반응에 적용하였을 경우 열역학적 평형 값에 가까운 전환율을 얻을 수 있었다.

가열공기 순환식 온도조절 화학기상증착법을 활용하여 대기압 조건에서도 단순 공정으로 손쉽게 대면적, 대용량 세라믹 구조 촉매를 제조할 수 있음을 확인하였다. 더불어 최근 높은 열전도도 및 기계적 강도로 인해 산업적 활용도가 높아지고 있는 금속 지지체를 활용하기 위하여 개발된 증착법을 적절히 활용하고 비표면적을 확장시킬 수 있는 표면개질 방법을 효과적으로 적용한다면 다양한 구조 촉매의 대량 제조기술로써 유용하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 감 사

이 연구는 2017년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(과제번호 : '10062196').

#### References

1. F. Rezaei and P. Webley, Optimum structured adsorbents in gas separation processes, *Chem. Eng. Sci.*, **64**, 5182-5191 (2009).
2. F. Rezaei and P. Webley, Optimal design of engineered gas adsorbents: pore-scale level, *Chem. Eng. Sci.*, **69**, 270-278 (2012).
3. F. Akhtara, L. Andersson, S. Ogunwumi, N. Hedin, and L. Bergströma, Structuring adsorbents and catalysts by processing of porous powders, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **34**, 1643-1666 (2014).
4. S. Mitchell, N.-L. Michels, and J. Pérez-Ramírez, From powder to technical body: the undervalued science of catalyst scale up, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 6094-6112 (2013).
5. M. Adamowska and P. D. Costa, Structured Pd/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  prepared by washcoated deposition on a ceramic honeycomb for compressed natural gas applications, *J. Nanopart.*, **2015**, 601941 (2015).
6. J. K. Hochmuth, K. Wassermann, and R. J. Farrauto, Car exhaust cleaning, *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, Comprehensive Inorganic Chemistry II*, **7**, 505-523 (2013).
7. S. W. Han, I. H. Kim, D. H. Kim, K. J. Park, E. J. Park, M. Jeoung, and Y. D. Kim, Temperature regulated-chemical vapor deposition for incorporating NiO nanoparticles into mesoporous media, *Appl. Surf. Sci.*, **385**, 597-604 (2016).
8. I. H. Kim, H. O. Seo, E. J. Park, S. W. Han, and Y. D. Kim, Low temperature CO oxidation over iron oxide nanoparticles decorating internal structures of a mesoporous alumina, *Sci. Rep.*, **7**, 1-11 (2017).
9. J. W. Han, J. S. Park, M. S. Choi, and H. Lee, Uncoupling the size and support effects of Ni catalysts for dry reforming of methane, *Appl. Catal. B*, **203**, 625-632 (2017).
10. F. R. Shamskar, M. Rezaei, and F. Meshkani, The influence of Ni loading on the activity and coke formation of ultrasound-assisted co-precipitated Ni- $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocatalyst in dry reforming of methane, *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 4155-4164 (2017).
11. H. S. Bengaard, J. K. Nørskov, J. Sehested, B. S. Clausen, L. P. Nielsen, A. M. Molenbroek, and J. R. R-Nielsen, Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts, *J. Catal.*, **209**, 365-384 (2002).
12. C. Liu, J. Ye, J. Jiang, and Y. Par, Progresses in the preparation of coke resistant Ni-based catalyst for steam and  $\text{CO}_2$  reforming of methane, *ChemCatChem*, **3**, 529-541 (2011).
13. B. Caprariis, P. Filippis, V. Palma, A. Petruccio, A. Ricca, C. Ruocco, and M. Scarsella, Rh, Ru and Pt ternary perovskites type oxides  $\text{BaZr}_{(1-x)}\text{Me}_x\text{O}_3$  for methane dry reforming, *Appl. Catal. A*, **517**, 47-55 (2016).
14. M. Jeong, S. Y. Kim, D. H. Kim, S. W. Han, I. H. Kim, M. Lee, Y. K. Hwang, and Y. D. Kim, High-performing and durable MgO/Ni catalysts via atomic layer deposition for  $\text{CO}_2$  reforming of methane (CRM), *Appl. Catal. A*, **515**, 45-50 (2016).
15. H. Jeong, Dry reforming of methane over promoters added Ni/HY catalysts, *Clean Technol.*, **23**, 213-220 (2017).