

La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{1-x}Ni_xO_{3-δ} Perovskite 촉매의 프로판 수증기 개질 반응에서의 특성 연구

김재로 · 김낙현* · 손정민*,†

전북대학교 수소 · 연료전지공학과
561-756 전북 전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14

*전북대학교 자원 · 에너지공학과
561-756 전북 전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14
(2011년 2월 13일 접수, 2011년 3월 10일 채택)

Study of Catalytic Performance of La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{1-x}Ni_xO₃ Perovskite for Steam Reforming of Propane

Jae Ro Kim, Nak Hyeon Kim* and Jung Min Sohn*,†

Department of Hydrogen & Fuel Cells Engineering, Specialized Graduate School, Chonbuk National University,

*Department of Mineral & Resources Engineering, Chonbuk National University,

664-14 Duckjin-dong, Duckjin-gu, Jeonju, Jeonbuk 561-756, Korea

(Received 13 February 2011; accepted 10 March 2011)

요 약

LaCrO₃를 기본으로 하는 perovskite형 재료인 La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{1-x}Ni_xO₃ (0.1 ≤ x ≤ 0.5)를 citric acid와 EDTA를 이용한 졸-겔법(sol-gel method)으로 합성하였다. 제조한 촉매의 특성분석은 BET, XRD, SEM, H₂-TPR, EA 그리고 TEM을 이용하였고, 프로판 수증기 개질 반응을 통하여 촉매 활성을 평가하였다. Perovskite 산화물의 A-site에는 Sr을 30 ml% 고정화하고, B-site에 Ni 치환량을 증가시키면서 프로판 수증기 개질 반응 실험을 수행한 결과 Ni 치환량과 S/C의 비(steam to carbon ratio)가 증가할수록 프로판 전환율과 수소 수율이 향상되었다. La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{0.5}Ni_{0.5}O₃(LSCN-0.5)촉매가 S/C의 비가 1.7이고, 800 °C의 반응온도 조건에서 100%의 프로판 전환율과 95.9%의 높은 수소 수율을 나타내어 가장 좋은 촉매 활성을 보였다. 반응 후의 촉매에서는 filamentous carbon 형태의 탄소 침적형태가 나타나며, Ni 치환량이 증가할수록 침적되는 탄소의 양이 증가하는 것을 확인하였다.

Abstract – The La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{1-x}Ni_xO₃(LSCN-x) perovskites were prepared by citric acid and EDTA using a sol-gel method. The LSCN-x was characterized by BET, XRD, SEM, H₂-TPR, EA and TEM. The catalytic performance of LSCN-x catalysts in steam reforming of propane in the temperature range 600~800 °C was investigated. Propane conversion and hydrogen yield increased with an increase in the amount of added Ni up to x=0.5 in the B-site, denoted as LSCN-0.5, under S/C=1 and S/C=1.7 reaction conditions. The LSCN-0.5 catalyst exhibited the best performance under Ni-substitution of which propane conversion and hydrogen yield was 100%, 95.9% at 800 °C in the S/C=1.7 condition, respectively. The morphology of carbon deposited on the catalysts after reaction exhibited filamentous carbon and amount of carbon deposited on the catalysts after reaction increased with an increase in the amount of added Ni.

Key words: Steam Reforming of Propane, Perovskite, Ni-Substitution, Carbon Deposition

1. 서 론

탄화수소의 개질 반응에는 수증기를 이용하여 탄화수소의 접촉 개질을 통해 높은 수소함량의 합성가스를 얻는 수증기 개질 반응(steam reforming)과 연료와 산소와의 반응으로 수소를 얻는 부분산화반응(partial oxidation reforming)이 있다. 또한 이 두 가지 공정을 모두 이용하는 자열 개질 반응(auto-thermal reforming)이 있다[1-4].

수증기 개질 반응은 천연가스, 탄화수소를 개질 시킴으로써 수소를 생산하는 방법으로 1몰 당 수소 생산 수율이 가장 높아 가장 경제적인 수소 생산 방법이다. 그렇지만, 수증기 개질 반응은 높은 온도를 가열하여야 함으로 운전조건에 따라 빠르게 대응할 수 없는 어려움을 가진다. 따라서, 평형반응에 의한 반응속도가 느리고 공정규모가 커야 하며 부하변동에 대한 정상상태로의 응답특성이 느리다. 또한 흡열반응이기 때문에 외부에서 에너지를 공급해야 하는 단점이 있다[1].

프로판은 LPG의 주성분으로서 메탄이 주 성분인 천연가스보다 높은 온도에서 수소 생산을 위한 대체에너지원으로 각광받고 있

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jmsohn@chonbuk.ac.kr

*이 논문은 KAIST 입선기 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

며[5], 천연가스의 개질보다 프로판 개질이 탄소 침적이 적게 일어난다[6]. 프로판은 수소 중량밀도가 높으며, 수소추출이 용이하다. 상온 및 상대적 인 저압에서 액체상태로 저장할 수 있기 때문에 가장 높은 수소 중량밀도를 가지며 반응시스템을 더욱 간단하게 할 수 있다. 그리고 낮은 가격과 적용분야가 광범위한 특징을 가지는 또 다른 장점이 있다.

A-site에 희토류 금속(La, Gd, Pr, Nd, Er)이 B-site에는 전이금속(Cr, Mn, Fe, Ni, Al, Co)이 각각 포함되어 있는 perovskite 산화물(ABO_3)은 탄화수소로부터 합성가스를 생산하는 촉매에 대해 많은 연구가 진행되어 왔다[7-16]. Perovskite 산화물 안에 A-site의 금속은 B-site의 금속과 상호작용을 통하여 촉매 성능을 향상시키는 커다란 효과를 가진다[9]. 이를 바탕으로 $La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ ($M=Mn, Fe, Co, Ni$) 촉매에 대한 메탄 개질에 대하여 연구해왔다[17]. 고체산화물 연료전지의 연결재로 쓰이는 $LaCrO_3$ 는 높은 전기 전도도 및 열전도도를 가지며 고온의 산화 및 환원분위기에서 화학적으로 안정하다. 또한 Boukamp[18]는 이 물질이 p-type 반도체로써 고온의 산화 및 환원분위기 하에서 안정한 ABO_3 perovskite 구조를 가지고 있어 고체산화물 연료전지의 전극물질로써 사용이 가능하다고 보고했다.

이에 본 연구에서는 $LaCrO_3$ 를 기본으로 하는 perovskite 형 물질에 A-site에는 Sr을 30 mol% 고정 치환하고, B-site에 Ni의 치환 양을 변화시켜가면서 촉매를 평가하였다. $La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{1-x}Ni_xO_3$ (LSCN-x) 물질을 citric acid와 EDTA를 이용한 졸-겔법(sol-gel method)으로 합성하였고, Ni의 치환량과 S/C의 비(Steam to carbon ratio)를 변화시키면서 프로판 수증기 개질 반응을 수행하여 촉매 성능을 평가하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 합성

$La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{1-x}Ni_xO_3$ (LSCN-x) perovskite 촉매는 citric acid와 EDTA를 이용한 졸-겔법(sol-gel method)으로 합성하였다. 합성 시 출발물질로는 $La(NO_3)_3 \cdot H_2O$ (GFS Chemicals), $Sr(NO_3)_2$, $Cr(NO_3)_3 \cdot H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (Sigma Aldrich, 99%)를 사용하였다. 질산염들을 물 비율에 따라 칭량한 후 증류수에 녹여 혼합용액을 만들고, citric acid (Sigma-Aldrich, 99.5%)와 EDTA (Sigma-Aldrich, 99.5%)를 첨가하였다. 이 때 citric acid: EDTA: 금속이온의 몰 비는 1.5:1:1이 되도록 조절하였다. 이와 같이 만들어진 혼합용액의 pH는 0.5~1.0이었으며, 완전히 용해되지 않은 입자들이 관찰되었다. 킬레이트 화합물의 형성은 출발물질의 pH에 의존하므로[19] 균일한 perovskite 상을 얻기 위해서 전구체 용액의 pH를 제어할 필요가 있다. 암모니아 용액(20 wt%)으로 pH를 9로 조절한 후 전구체 용액을 65 °C의 hot plate에서 겔이 형성될 때까지 교반시켰다. 형성된 겔은 실온에서 24시간 이상 건조시킨 후 300 °C에서 30분간 전 처리하고 1,000 °C에서 5시간 소성하여 촉매를 제조하였다. 제조된 촉매의 명칭은 LSCN-x로, $x(0.1 \leq x \leq 0.5)$ 는 Ni의 치환된 양을 나타낸다.

2-2. 촉매의 물리화학적 특성

사용된 촉매의 물리화학적 특성을 BET, XRD, SEM, H_2 -TPR을 측정하여 분석하였다. 촉매의 기공특성 분석은 비표면적 측정장치(ASAP 2020, Micromeritics)를 이용하여 150 °C에서 2시간 동안 진

공배기한 후, 액체 질소 온도에서 N_2 흡착을 수행하여 BET법으로 비표면적을 계산하였다. 촉매의 결정상은 Cu K α 복사의 X-ray 회절 시스템(DMAX-2500, Rigaku)으로 2 θ (20~80°)의 영역으로 분석하였으며, SEM(S-4800, Hitachi)을 이용하여 제조한 촉매 입자의 형상, 입자크기 및 분포를 관찰하였다. H_2 -TPR은 TCD가 장착되어 있는 화학흡착장치(Auto chem. 2920, Micromeritics)를 이용하였다. U자형 quartz tube 안에 촉매 100mg을 넣고 Ar 가스 하에서 120 °C에서 1시간 동안 전 처리 함으로써 수분을 제거하였으며, 전체 유량 50 ml/min의 10% H_2 /Ar을 공급해주고, 800 °C까지 10 °C/min의 승온 속도로 TPR profile을 얻었다.

2-3. 촉매 반응실험

제조한 촉매의 프로판에 대한 촉매 특성을 평가하기 위해 사용된 고정층 반응기는 내경 12 mm의 다공성 quartz tube filter 안에 촉매 100 mg을 넣고, K-type의 thermocouple을 반응기 안에 삽입하여 온도를 측정하였다. 반응기에 공급되는 가스는 프로판과 질소로써 각 실린더로부터 MFC를 사용하여 유량을 조절하였다. 수증기는 실린지 펌프와 열선 테이프를 이용하여 150 °C의 온도를 유지하여 공급하였다. 프로판은 5 ml/min으로 공급하였으며, 수증기는 S/C비에 맞추어 공급하였다. 질소를 balance로 총 유량은 100 ml/min을 맞추었다. 반응 후 가스의 분석을 위하여 열전도 검출기(TCD)와 불꽃이온화 검출기(FID)가 장착된 GC(M600D, Younglin)를 이용하였다.

2-4. 탄소 침적 분석

원소 분석기(EA 1110, CE Instrument)를 이용하여 반응 후 촉매의 탄소 양에 대하여 분석하였고, 탄소 침적의 형태를 알아보기 위하여 반응 후 촉매를 에탄올에 분산시킨 후 carbon이 코팅된 grid에 올려 TEM(H-7650, Hitachi)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매의 특성 분석

Fig. 1은 1,000 °C에서 5시간 동안 air 분위기 하에서 열처리하여 얻은 $La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{1-x}Ni_xO_3$ 분말들의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 일반적으로 $LaCrO_3$ 를 기본으로 하는 perovskite는 orthorhombic(사방

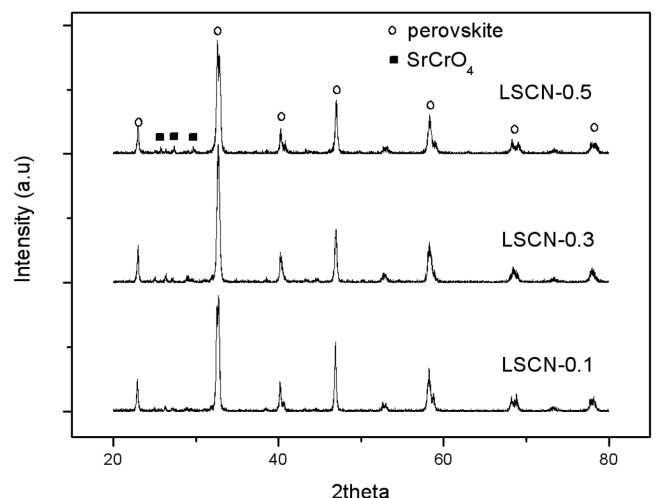


Fig. 1. XRD patterns of $La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{1-x}Ni_xO_3$ catalysts calcined at 1,000 °C for 5 h.

Table 1. The BET surface area of LSCN-x catalysts

Catalyst	La _{0.7} Sr _{0.3} Cr _{1-x} Ni _x O ₃		
	x = 0.1	x = 0.3	x = 0.5
Surface area (m ² /g)	3.70	2.97	4.52

정계), rhombohedral(능방정계) 그리고 pseudocubic(입방정계)을 가지는 구조를 나타낸다[20]. Fig. 1의 결과로부터 본 연구에 사용된 분말들은 rhombohedral의 perovskite 결정구조를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

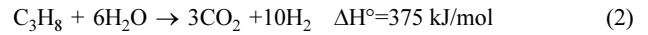
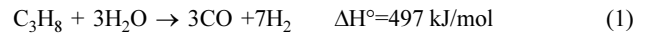
또한, 본 연구에 사용된 촉매들은 단일상의 결정구조를 나타내지 않고, monoclinic 결정구조의 SrCrO₄(JCPDS; 35-0743) 2차상이 미세하게 존재하는 것을 확인할 수 있었다. Mori 등[21]은 A-site에 Sr 치환량이 증가할수록 2차상의 생성이 현저해진다고 보고하였다. 이 결과를 바탕으로 본 연구에 사용된 촉매의 2차상은 A-site의 Sr 치환량에 의한 것으로 판단된다. XRD 결과로부터 나타난 SrCrO₄ 2차상은 약 1,250°C에서 완전 용해되므로[21,22], perovskite 단일상의 결정구조를 얻기 위해서는 소결 온도를 1,300 °C 이상으로 높여야 한다.

Table 1은 제조한 촉매의 BET 표면적을 나타낸 것이다. B-site에 Ni의 치환량이 증가할수록 표면적이 감소하다가 Ni 치환량이 0.5인 촉매에서는 다시 증가하였다. Sauvet과 Irvine[13]에 의하면 1,100 °C에서 4시간 소결한 La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{0.95}Ni_{0.05}O₃ 촉매의 표면적은 7 m²/g이라고 보고하였는데, 본 연구에서 사용된 촉매와는 Ni의 치환량이 조금 다르지만 비슷한 결과를 나타냈다.

Fig. 2는 제조한 촉매의 SEM image를 나타낸 것이다. B-site에 Ni의 치환량은 별다른 영향을 미치지 않았다는 것을 알 수 있고, 규칙적으로 길게 뻗은 원통형과 원형의 형태로써 응집되어 있는 형상을 보이며 형성된 입자의 크기는 0.1~0.3 μm이다.

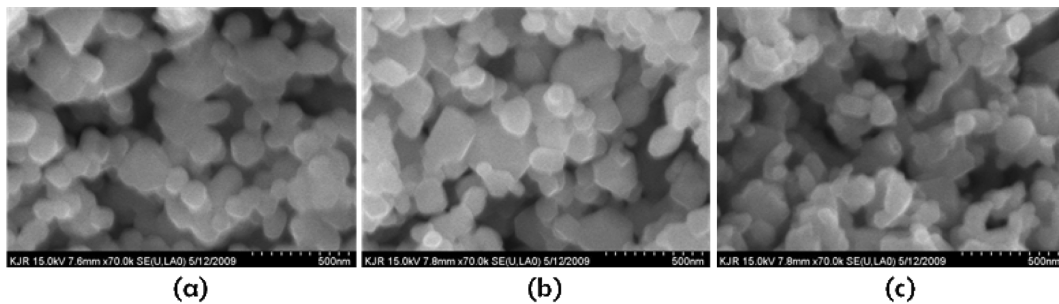
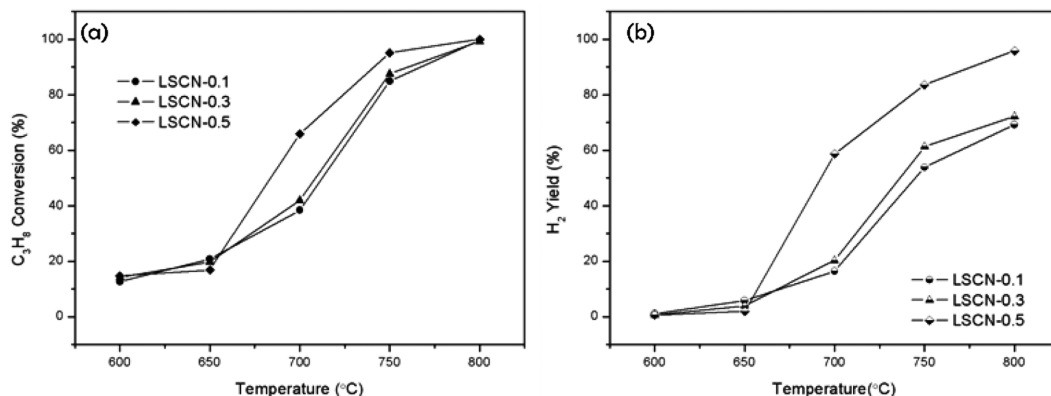
3-2. 프로판 수증기 개질 반응

프로판 수증기 개질 반응은 다음과 같은 세가지 반응식으로 결정된다.



프로판 수증기 개질 반응은 강한 흡열반응이고, 비 가역반응이다(식 1-2). 또한 수성가스 전이 반응(Water gas shift)을 통하여 수소가 생성되기도 한다(식 3). 수성가스 전이반응은 약한 발열반응이고, 가역반응이다. 이론적으로 프로판과 수증기는 1:3의 몰비로 반응하며 르사틀리에의 법칙에 따르면 S/C의 비가 증가할수록 프로판 전환율이 증가하게 되지만, 어느 정도의 비율까지만 증가하고 그 이상에서는 크게 증가하지 않는다고 보고되어 왔다[21].

Fig. 3은 S/C의 비가 1인 조건에서 LSCN-x 촉매의 프로판 전환율과 수소 수율을 나타낸 것이다. B-site에 Ni이 0.1 치환된 촉매는 비교적 낮은 프로판 전환율과 수소 수율을 나타내었다. Ni 치환량이 증가할수록 프로판 전환율과 수소 수율이 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 Ni이 수증기 개질 반응에서 높은 촉매활성을 보였음을 확인할 수 있다. S/C의 비가 1인 조건에서 Ni이 치환되지 않은 LSCN 촉매는 800 °C의 반응온도에서 97.3, 43.6%의 프로판 전환율과 수소 수율을 각각 나타낸 반면에, 가장 좋은 촉매활성을 보인 LSCN-0.5 촉매는 같은 조건에서 100, 94.9%의 프로판 전환율과 수소 수율을 각각 나타내었다. 고온에서의 프로판 전환율은 큰 영향을 미치지 않았지만, 수소 수율에서 Ni의 영향이 있다는 것을 확인하였다. Barison 등[23]의 보고에 의하면 La_{0.85}Sr_{0.15}CrO₃ 촉매에 대하여 S/C의 비가 0.83인 조건에서 프로판 수증기 개질 반응 결과

**Fig. 2.** SEM images of La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{1-x}Ni_xO₃ catalysts (a) x = 0.1, (b) x = 0.3, (c) x = 0.5.**Fig. 3.** Temperature dependence of C₃H₈ conversion(a) and H₂ yield(b) over LSCN catalysts (reaction conditions: S/C=1).

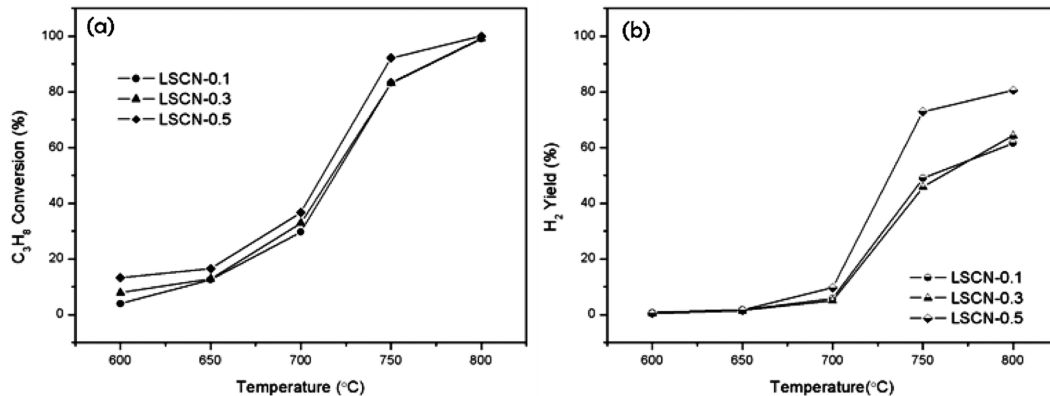


Fig. 4. Temperature dependence of C_3H_8 conversion(a) and H_2 yield(b) over LSCN catalysts (reaction conditions: S/C=1.7).

800 °C의 반응 온도에서 66%의 프로판 전환율을 나타내었다.

Fig. 4는 S/C의 비가 1.7인 조건에서 LSCN-x 촉매의 프로판 전환율과 수소 수율을 나타낸 것이다. S/C의 비가 1인 조건에서와 같은 경향이 관찰되었다. LSCN-0.5 촉매는 700 °C의 반응 온도에서 65.9, 58.7%의 프로판 전환율과 수소 수율을 나타내어 다른 촉매보다 좋은 촉매활성을 보였다. 또한, 이 촉매는 800 °C의 반응 온도에서도 100, 95.9%의 프로판 전환율과 수소 수율을 나타내어 가장 좋은 촉매활성을 보였음을 확인하였다. B-site에 Ni 치환량과 S/C의 비가 증가할수록 프로판 전환율과 수소 수율이 향상된다. 이에 본 연구에서 제조한 촉매 중에서 LSCN-0.5 촉매가 S/C의 비가 1.7인 조건에서 가장 좋은 촉매 성능을 나타냈음을 확인하였다.

3-3. H_2 -TPR 실험

Fig. 5는 LSCN 촉매의 H_2 -TPR profile을 나타낸 것이다. LSCN-x 촉매는 약 340~360 °C 영역에서 피크가 관찰되었다. 일반적으로 이 피크는 Ni^{3+} 가 Ni^{2+} 로의 환원에 의한 것이다[11,24]. Ni이 0.1치환된 LSCN-0.1 촉매는 환원피크가 가장 낮게 나타나 촉매 활성화에 영향을 미치지 않아서 프로판 수증기 개질 반응에서 낮은 촉매 활성을 나타났음을 의미한다. 프로판 수증기 개질 반응에서 촉매 활성이 가장 높게 나타난 LSCN-0.5 촉매가 비교적 낮은 온도 영역에서 환원 피크의 세기가 높게 나타난 것은 다른 금속과의 상호작용에 의해 환원 특성이 향상되었음을 의미하며, 이는 프로판 수증기

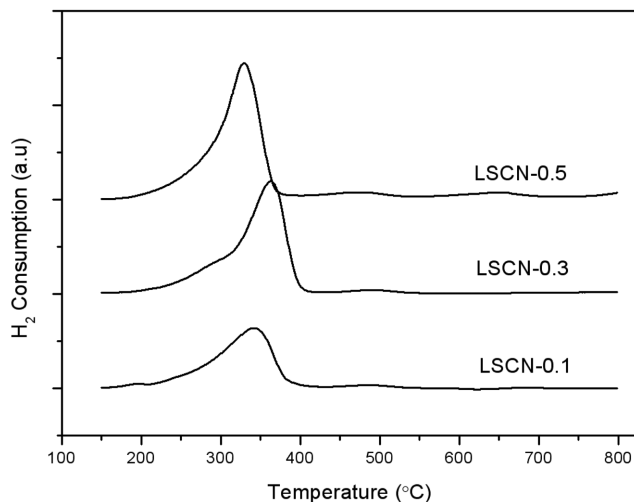


Fig. 5. H_2 -TPR profile of $La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{1-x}Ni_xO_3$ catalysts.

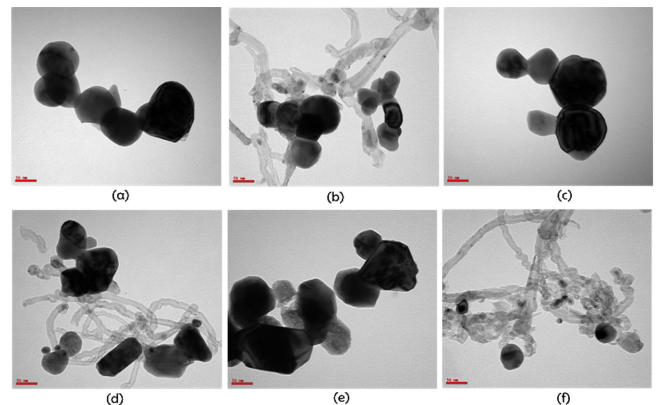


Fig. 6. TEM images of LSCN-0.1 (a and b), LSCN-0.3 (c and d), LSCN-0.5 (e and f), obtained before and after the reaction test (S/C=1.7).

개질 반응에서 활성 산소의 생성에 크게 도움을 주고, 이로 인해 프로판 전환율과 수소 수율에 크게 기여할 수 있었던 거라고 판단된다.

3-4. 탄소 침적 분석

탄화수소의 수증기 개질 반응은 탄소 침적을 유발한다. 탄소의 침적은 촉매 표면을 불활성화 시킬 뿐만 아니라, 촉매 기공구조와 촉매 사이의 빈 공간에 장애물을 형성하고, 촉매의 물리적 붕괴를 초래한다. 탄화수소의 수증기 개질 반응 조건에서 생성되는 탄소 침적의 형태 중에서 가장 많이 나타나는 형태는 filamentous carbon이다[25].

프로판 수증기 개질 반응 후의 촉매에 탄소 침적의 양을 알아보기 위해 원소분석기를 통하여 측정한 결과, S/C의 비가 1.7인 조건에서 반응 후의 LSCN-0.1은 1.7 wt%, LSCN-0.3은 15.8 wt% 그리고 LSCN-0.5는 42.8 wt%로 탄소의 양이 나타났다. 이 결과는 Fig. 6에서 나타난 TEM 결과에서 관찰할 수 있듯이 B-site의 Ni이 치환된 LSCN-0.1 촉매는 탄소 침적 양이 적으며 이와는 반대로 Ni이 많이 치환된 LSCN-0.5는 TEM 결과에서 많은 filamentous carbon 형태의 탄소 침적이 나타났다. Ni의 치환량이 증가하면 탄소 침적이 많이 일어났음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서 고체산화물 연료전지용 $La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{1-x}Ni_xO_3$ (0.1 ≤ x ≤ 0.5) 연료극 재료를 citric acid와 EDTA를 이용한 졸-겔법(sol-gel

method)으로 합성하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{1-x}Ni_xO₃ 촉매를 1,000°C에서 5시간 동안 소성한 결과, monoclinic 구조의 SrCrO₄ 2차상이 존재하는 것을 확인할 수 있었고, SrCrO₄ 2차상은 A-site의 Sr 치환양에 의한 것으로 판단된다.

(2) 프로판 수증기 개질 반응 결과 B-site의 Ni 치환양과 S/C의 비가 증가할수록 프로판 전환율과 수소 수율이 증가하였다. Ni 치환양이 가장 많은 LSCN-0.5 촉매가 S/C의 비가 1.7인 조건에서 100%, 95.9%의 프로판 전환율과 수소 수율을 보여 가장 좋은 촉매 성능을 나타내었다.

(3) H₂-TPR 결과 LSCN-0.5 촉매가 비교적 낮은 온도 영역에서 환원 피크의 세기가 높게 나타난 것은 다른 금속과의 상호작용에 의해 환원 특성이 향상되어, 프로판 수증기 개질 반응에서 활성 산소의 생성에 크게 영향을 주어 높은 촉매 성능에 기여한 거라고 판단된다.

(4) 프로판 수증기 개질 반응 후의 촉매에서 filamentous carbon 형태의 탄소 침적이 나타났고, B-site의 Ni 치환양이 증가하면 탄소 침적의 양이 증가하였다.

감 사

이 논문은 한국연구재단 신진연구지원사업(2009-0068074) 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- Ming, Q., Healey, T., Allen, L. and Irving, P., "Steam Reforming of Hydrocarbon fuels," *Catal. Today*, **77**, 51(2002).
- Kikuchi, R., Iwasa, Y., Takeguchi, T. and Eguchi, K., "Partial Oxidation of CH₄ and C₃H₈ over Hexaaluminate-type Oxides," *Appl. Catal. A: General*, **281**, 61(2005).
- Avcı, A. K., Trimm, D. L. and Onsan, Z. I., "Quantitative Investigation of Catalytic Natural Gas Conversion for Hydrogen Fuel Cell Applications," *Chem. Eng. J.*, **90**(1-2), 77(2002).
- Kolios, G., Frauhammer, J. and Eigenberger, G., "Autothermal Fixed-bed Reactor Concepts," *Chem. Eng. Sci.*, **55**(24), 5945(2000).
- Takenaka, S., Orita, Y., Umebayashi, H., Matsune, H. and Kishida, M., "High Resistance to Carbon Deposition of Silica-coated Ni Catalysts in Propane Stream Reforming," *Appl. Catal. A: General*, **351**(2), 189(2008).
- Shiraga, M., Li, D., Atake, I., Shishido, T., Oumi, Y., Sano, T. and Takehira, K., "Partial Oxidation of Propane to Synthesis Gas over Noble Metals-promoted Ni/Mg(Al)O Catalysts-High Activity of Ru-Ni/Mg(Al)O Catalysts," *Appl. Catal. A: General*, **318**, 143(2007).
- Urasaki, K., Tokunaga, K., Sekine, Y., Matsukata, M. and Kikuchi, E., "Production of Hydrogen by Steam Reforming of Ethanol over Cobalt and Nickel Catalysts Supported on Perovskite-type Oxides," *Catal. Commun.*, **9**(5), 600(2008).
- Urasaki, K., Sekine, Y., Kawabe, S., Kikuchi, E. and Matsukata, M., "Catalytic Activities and Coking Resistance of Ni/perovskites in Steam Reforming of Methane," *Appl. Catal. A*, **286**(1), 23(2005).
- Gallego, G. S., Mondragon, F., Barrault, J., Tatibouet, J. M. and Dupeyrat, C. B., "CO₂ Reforming of CH₄ over La-Ni Based Perovskite Precursors," *Appl. Catal. A*, **311**, 164(2006).
- Mawdsley, J. R. and Krause, T. R., "Rare Earth-first-row Transition Metal Perovskites as Catalysts for the Autothermal Reforming of Hydrocarbon Fuels to Generate Hydrogen," *Appl. Catal. A*, **334**, 311(2008).
- Lima, S. M., Assaf, J. M., Pena, M. A. and Fierro, J. L. G., "Structural Features of La_{1-x}Ce_xNiO₃ Mixed Oxides and Performance for the Dry Reforming of Methane," *Appl. Catal. A*, **311**, 94(2006).
- Valderrama, G., Goldwasser, M. R., de Navarro, C. U., Tatibouet, J. M., Barrault, J., Batiot-Dupeyrat, C. and Martinez, F., "Dry Reforming of Methane over Ni Perovskite Type Oxides," *Catal. Today*, **107-108**, 785(2005).
- Sauvet, A. L. and Irvine, J. T. S., "Catalytic Activity for Steam Methane Reforming and Physical Characterisation of La_{1-x}Sr_xCr_{1-y}Ni_yO_{3-delta}," *Solid State Ionics*, **167**(1-2), 1(2004).
- Erri, P., Dinka, P. and Varma, A., "Novel Perovskite-based Catalysts for Autothermal JP-8 Fuel Reforming," *Chem. Eng. Sci.*, **61**(16), 5328(2006).
- Guo, J., Lou, H., Zhu, Y. and Zheng, X., "La-based Perovskite Precursors Preparation and its Catalytic Activity for CO₂ Refining of CH₄," *Mater. Lett.*, **57**(28), 4450(2003).
- Valderrama, G., Kiennemann, A. and Goldwasser, M. R., "Dry Reforming of CH₄ over Solid Solutions of LaNi_{1-x}Co_xO₃," *Catal. Today*, **133**, 142(2008).
- Sfeir, J., Buffat, P. A., Mockli, P., Xanthopoulos, N., Vasquez, R., Mathieu, H. J., Van herle, J. and Thampi, K. R., "Lanthanum Chromite Based Catalysts for Oxidation of Methane Directly on SOFC Anodes," *J. Catal.*, **202**(2), 229(2001).
- Boukamp, B. A., "The Amazing Perovskite Anode," *Nat. Mat.*, **2**(5), 294(2003).
- Moon, J.-W., Lim, Y. H., Oh, Y.-K., Lee, M.-J., Choi, B.-H. and Hwang, H. J., "Polarization Resistance of (Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{0.99}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} Air Electrode Synthesized by Glycine-Nitrate Process," *J. Korean Ceram. Soc.*, **42**(12), 800(2005).
- Yang, Y. J., Wen, T. L., Tu, H., Wang, D. Q. and Yang, J., "Characteristics of Lanthanum Strontium Chromite Prepared by Glycine Nitrate Process," *Solid State Ionics*, **135**(1-4), 475(2000).
- Mori, M., Hiei, Y. and Sammes, N. M., "Sintering Behavior of Ca- or Sr-doped LaCrO₃ Perovskites Including Second Phase of AECrO₄ (AE=Sr, Ca) in Air," *Solid State Ionics*, **135**(1-4), 743(2000).
- Mori, M., Hiei, Y. and Sammes, N. M., "Sintering Behavior and Mechanism of Sr-doped Lanthanum Chromites with A Site Excess Composition in Air," *Solid State Ionics*, **123**(1-4), 103(1999).
- Barison, S., Battagliarin, M., Daolio, S., Fabrizio, M., Miorin, E., Antonucci, P. L., Candamano, S., Modafferi, V., Bauer, E. M., Bellitto, C. and Righini, G., "Novel Au/La_{1-x}Sr_xMnO₃ and Au/La_{1-x}Sr_xCrO₃ Composites: Catalytic Activity for Propane Partial Oxidation and Reforming," *Solid State Ionics*, **177**(39-40), 3473(2007).
- Pecchi, G., Reyes, P., Zamora, R., Cadus, L. E. and Fierro, J. L. G., "Effect of the Preparation Method on the Catalytic Activity of La_{1-x}Ca_xFeO₃ Perovskite-type Oxides," *J. Solid State Chem.*, **181**(4), 905(2008).
- Snoeck, J. W., Froment, G. F. and Fowles, M., "Filamentous Carbon Formation and Gasification: Thermodynamics, Driving Force, Nucleation, and Steady-state Growth," *J. Catal.*, **169**(1), 240(1997).