

총 설

프로톤 전도성 세라믹 멤브레인 촉매 반응기를 이용한 수소 분리 및 제조 기술

서민혜*** · 박은덕****†

*고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터
17180 경기도 용인시 처인구 백암면 고안로 51번길 175-28
**아주대학교 에너지시스템학부
16499 경기도 수원시 영통구 월드컵로 206
***아주대학교 화학공학과
16499 경기도 수원시 영통구 월드컵로 206
(2019년 5월 28일 접수, 2019년 6월 28일 수정본 접수, 2019년 7월 1일 채택)

Hydrogen Separation and Production using Proton-Conducting Ceramic Membrane Catalytic Reactors

Minhye Seo*** and Eun Duck Park****†

*Plant Engineering Division, Institute for Advanced Engineering, 175-28, Goan-ro 51beon-gil, Baegam-myeon, Cheoin-gu, Yongin 17180, Korea
**Department of Energy Systems Research, Ajou University, 206, World cup-ro, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do, 16499, Korea
***Department of Chemical Engineering, Ajou University, 206, World cup-ro, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do, 16499, Korea
(Received 28 May 2019; Received in revised form 28 June 2019; accepted 1 July 2019)

요 약

프로톤 전도성 세라믹인 페로브스카이트 구조의 산화물은 고온 환경에서 고체 전해질 및 촉매로서 동시에 활용이 가능하며, 반응과 분리기능을 동시에 갖춘 멤브레인 반응기로 적용하기에 우수한 소재이다. 특히 수소 제조 촉매와 분리, 이를 결합한 멤브레인 반응기 개발에 관한 연구는 전해질 내 도핑 금속의 종류 및 온도, 반응물의 조성 등에 따라 다양한 연구 결과가 제시되고 있다. 이에 본 총설에서는 프로톤 전도성 세라믹반응기에서 메탄을 활용하여 수소 제조 촉매와 멤브레인 반응기로 응용해 온 연구 동향을 살펴보고, 차세대 수소의 제조와 분리 기술로서의 응용분야 및 전망에 대해 고찰하고자 한다.

Abstract – Proton-conducting perovskite ceramic materials are highly promising for solid electrolytes as well as catalysts at high temperatures. Therefore, they possess an outstanding potential for the membrane reactor in which both reaction and separation occur at a same time. Especially, in the case of hydrogen production catalyst, hydrogen separation, and the membrane reactor coupled with catalyst and separation, extensive results have been reported on the effect of the dopant in the solid electrolytes, temperature, and composition of reactants on the performance. In this review, the recent research trend on the application of proton-conducting ceramic materials to hydrogen production catalyst, hydrogen separation, and membrane reactor is surveyed. Moreover, the potential application and prospect of these materials to the next-generation hydrogen production and separation is discussed.

Key words: Proton-conducting ceramics, Perovskite, Hydrogen separation, Membrane, Catalytic membrane reactor

1. 서 론

최근 지구온난화와 함께 환경 및 에너지에 대한 중요성이 급증함에 따라 청정 연료와 고효율 에너지 전환기술에 대한 관심이 대두되고

있다. 그 중 수소는 화석연료의 대체에너지원으로서, 물 이외에 이산화탄소를 포함한 다른 환경오염물질을 배출하지 않는 이상적인 연료이기 때문에 이를 효과적으로 제조 및 분리하는 연구가 다방면으로 진행되고 있다. 뿐만 아니라 수소는 직접 연소 또는 연료전지의 연료로 사용될 수 있으며, 압축, 액화, 수소 저장합금 등의 형태로 저장이 가능하고, 산업 기초 소재의 생산 및 운송 연료로써 활용도가 매우 높아 그 중요성과 사용량이 매년 증가하고 있는 추세이다[1,2].

수소를 분리 및 정제하는 방법은 Pressure Swing Adsorption (PSA), Thermal Swing Adsorption (TSA), 극저온 분리, 멤브레인을

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: edpark@ajou.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

이용하는 기술 등으로 구분할 수 있다. 그 중 멤브레인을 이용하는 기술은 에너지 소모량이 적고, 운전이 간단하며, 적은 설치 면적으로도 공정 구성이 가능하다는 뚜렷한 장점이 있어 많은 연구가 진행되고 있다[3-8]. 뿐만 아니라 수소의 회수율이 높고 고순도 수소 생산이 가능하며, 컴팩트한 멤브레인 공정은 열효율을 증대시킬 뿐 아니라 생성물을 분리 및 배출함으로써 열역학적 평형을 뛰어넘는 전환율을 나타낼 수 있다는 이점으로 상당 부분 연구가 되어왔다. 특히 수소 분리용 멤브레인과 촉매가 결합된 멤브레인 반응기는 수소의 생산과 동시에 분리가 가능하기 때문에 분리와 촉매의 역할이 가능한 소재의 개발 또한 진행되고 있다.

현재 상용화되어 있는 Pd 기반의 금속 멤브레인은 높은 수소 분리능과 촉매 활성으로 많은 연구가 되어 왔으며, 상용 수소 분리용 멤브레인으로 널리 적용되어 왔다. 그러나 귀금속인 Pd 멤브레인은 고가의 비용이 소요되며, 화학적 안정성이 낮다는 단점으로 이를 극복하기 위한 멤브레인 소재에 관한 개발이 필요하다[9-11]. 그 중 화학적 안정성이 높은 프로톤 전도성 세라믹을 수소의 생산과 분리 공정에 응용하려는 시도가 계속되고 있으며, 이온전도성과 전자전도성을 부여하는 다양한 방법을 통해 효과적인 멤브레인 개발 연구가 진행되고 있다[12-17].

고온 이온전도도를 지닌 페로브스카이트 구조의 세라믹 소재는 수소이온의 분리 뿐 아니라 수소 제조용 개질 촉매 소재로 활용되기도 하며, 연료전지의 전극 촉매로도 응용될 수 있다. 특히 고체산화물을 기반으로 구동되는 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC)는 산소이온 전도성 세라믹을 전해질로써 사용하고 있다. 이 때 구동 온도를 낮추기 위한 일환으로 프로톤 전도성 세라믹을 적용하고자 하는 시도가 계속 되고 있으며[18-20], 온도의 감소는 각종 고온 소재를 활용해야하는 시스템에서 경제성의 한계를 극복할 수 있는 대안이 된다. 뿐만 아니라 수소를 연료로 사용하는 연료전지 시스템에서 내부 개질을 통한 수소의 제조 및 분리, 전기의 생산이 동시에 병행된다면, 청정한 에너지 생산 뿐 아니라 컴팩트하고, 간단한 공정 구성이 가능해진다는 이점이 있다[21].

본 논문에서는 고온 이온전도도를 지닌 프로톤 전도성 세라믹을

활용한 수소 분리용 멤브레인의 특성을 살펴보고, 이와 수소 제조 촉매를 결합시킨 멤브레인 반응기 연구 사례를 통해 차세대 수소의 제조와 분리, 에너지화 기술로서의 응용분야 및 향후 전망에 관해 고찰해보고자 한다.

2. 수소 분리 및 멤브레인 반응기 연구 동향

수소 분리를 위한 멤브레인에 관한 연구는 Fig. 1과 같이 1990년대 후반부터 점차 증가하여 매년 꾸준한 연구가 진행되고 있는 분야이며, 그 중 매년 20% 이상 수소 분리용 세라믹 멤브레인에 관련된 내용이 차지하고 있다.

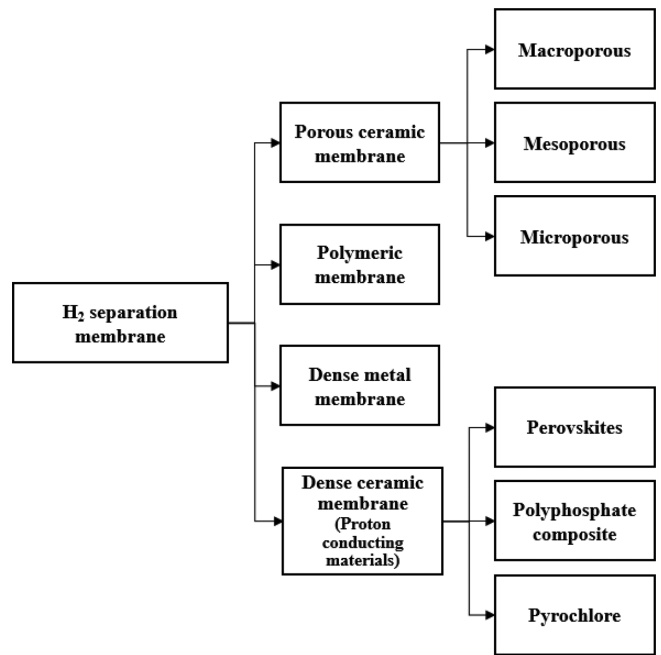


Fig. 2. Block diagram of various types of hydrogen separation membranes [22].

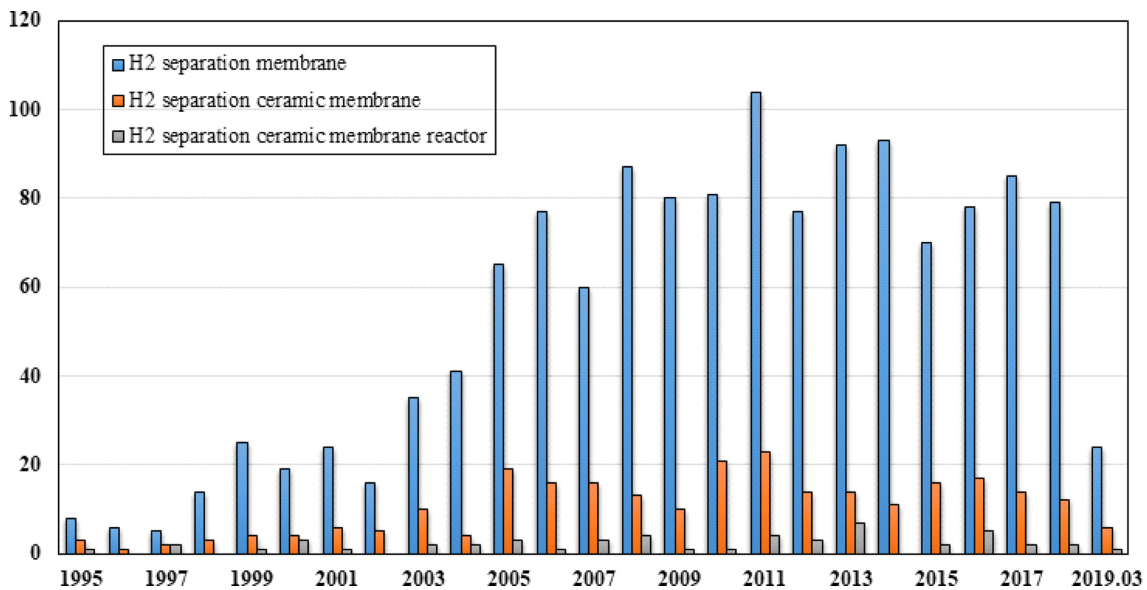


Fig. 1. Trend of cited publications about hydrogen separation membrane, ceramic membrane and ceramic membrane reactors versus time. (Scopus database: www.scopus.com).

Table 1. Properties of various hydrogen selective membrane [23]

	Dense polymer	Porous ceramic	Dense metallic	Porous carbon	Dense ceramic
Operation temp. (°C)	<100	200-600	300-600	500-900	500-900
H ₂ flux (10 ⁻³ mol/m ² /s) @ 1 bar	low	60-300	30-300	10-200	6-80
Materials	Polymers: polyimide, cellulose acetate, polysulfone, etc.	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , TiO ₂ , Zeolite, MOF	Pd alloys	Carbon	Proton conducting ceramics
Cost	Low	Low	Moderate	Low	Low
Development status	Commercial	Tubular SiO ₂ membrane	Commercial	Commercial (Small membrane modules)	Testing

수소 분리 멤브레인은 크게 다공성 세라믹, 고분자, 치밀 금속 및 프로톤 전도성 멤브레인으로 나눌 수 있으며, 프로톤 전도성 멤브레인은 치밀 페로브스카이트와 비페로브스카이트 구조의 멤브레인으로 구분될 수 있다(Fig. 2[22]). 저온부 영역의 수소 분리는 치밀 고분자 멤브레인, 중온부 영역은 다공성 세라믹이나 치밀 금속 멤브레인, 그리고 고온부 영역에서는 다공성 탄소 또는 치밀 세라믹 멤브레인이 이용된다(Table 1). 그 중 수소의 분리능이 높아 상용 멤브레인으로 적용되고 있는 치밀 금속 멤브레인, 즉 Pd 멤브레인의 경우 작동 온도는 300~600 °C 내외이며, 그 이상의 온도에서는 열적 안정성이 낮은 단점이 있고, 금속 지지체를 사용하는 경우 수소 취성, 즉 금속의 수소흡수로 인해 소성 변형이 없이도 파괴될 수 있는 등의 문제가 발생할 수 있다[24]. 고온 작동이 가능한 탄소 멤브레인은 대부분의 혼합기체(H₂/N₂, O₂/N₂, CO₂/N₂)에 대한 높은 선택도를 가지고 있는 것으로 알려져 있으나 높은 표면적에 비해 수소 투과도가 낮고, 성형의 어려움과 기계적 강도가 약하다는 문제가 있다[24].

프로톤 전도성 세라믹을 활용한 치밀 멤브레인은 수소 선택성이 높고, 고온에서 작동되어 수소 제조를 위한 촉매 공정과 결합이 가능하다는 장점이 있다. 상대적으로 수소 투과율이 낮은 단점이 있지만, 멤브레인의 두께, 조성 등을 제어하여 이를 향상시킬 수 있다. Wang 등은 페로브스카이트 기반의 복합 전도성 멤브레인, 즉 이온 전도성과 전자 전도성을 지닌 멤브레인을 이용하여 수소를 분리하는 기술에 대해 단일상(single-phase), 복합상(dual-phase)으로 구분하여 소재별 수소 분리 온도 및 분리능에 대해 기술하였다[25]. 복합상의 경우, 세라믹-금속 또는 세라믹-세라믹 구조의 멤브레인으로 이온전도성을 지닌 세라믹과 전자전도성을 지닌 금속을 40~60 vol% 수준으로 혼합하며, 주로 금속은 Ni와 Pd가 주로 연구되어 왔고, 일부 Cu를 도입한 사례도 있으나, 이 때 H₂ flux는 Ni의 약 10⁻², Pd의 약 10⁻³ 수준으로 낮은 것으로 보고되고 있다[26].

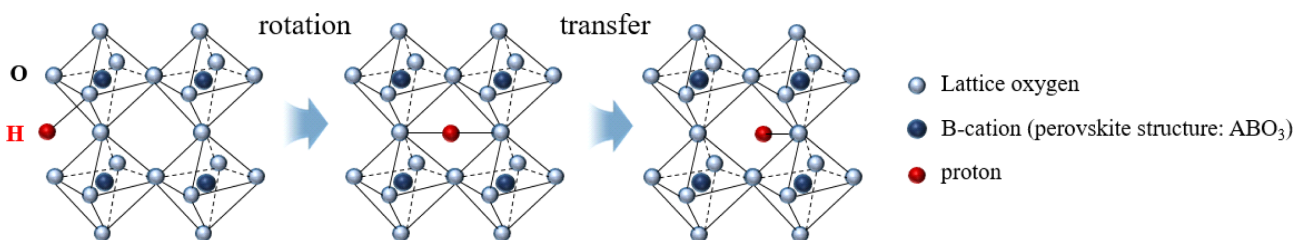
3. 프로톤전도성 세라믹의 수소 분리 특성

이온 전도성 세라믹은 크게 산소이온 전도성 물질과 수소이온 전도성 물질로 나눌 수 있다. 현재까지 대부분의 고온 전도성 치밀

멤브레인은 산소이온 전도성 세라믹을 주로 사용해왔다. 이 때 이온전도도와 전극 촉매의 활성 등을 확보하기 위한 분위기는 800~1000 °C 내외의 고온 환경이어야 하며, 이러한 환경은 곧 제품의 수명 및 경제성 저하 문제와 직결된다. 따라서 온도를 낮추기 위한 목적으로 프로톤 전도성 전해질을 활용하고자 하는 연구가 꾸준히 진행되어 왔다. 동일한 소재에서도 조건별 이온전도 특성이 다르게 나타나기도 하는데, Guan 등 [27]에 따르면, 산소와 수증기 분위기에서 BaCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-α}는 773~873 K에서 프로톤 전도도를, 973~1073 K에서 산소 이온전도도를 나타내는 것을 알 수 있다.

페로브스카이트(ABO₃ 구조)의 프로톤 전도성은 B 사이트에 3가 양이온이 도핑될 때 생성되는 산소 결함에 의해 얻어지며[28], 가장 일반적으로 연구된 고온 프로톤 전도성 세라믹은 수용체(acceptor)가 도핑된 알칼리 토금속의 페로브스카이트 구조이다. 보통 A는 이온반경이 큰 희토류, 알칼리 및 알칼리 토금속 등이 속하며, B는 이온반경이 작은 전이금속 이온이 위치한다. 이트륨(Y)이 도핑된 BaCeO₃와 BaZrO₃는 가습 분위기의 600 °C 조건에서 0.01 Scm⁻¹의 범위의 높은 벌크(bulk) 프로톤 전도성을 보임이 확인되었다[29]. SrCeO_{3,δ}는 매우 높은 프로톤 전도 특성을 나타내며, 1000 °C까지 구조 상전이가 되지 않아 고온 안정성이 탁월한 특징이 있는 것이 보고된 바 있다[30]. 이러한 페로브스카이트 구조의 세라믹에서 프로톤의 이동경로를 나타낸 Fig. 3의 Grotthuss 메커니즘을 보면 [25,31], 프로톤은 기본적으로 인접한 산소 원자의 주위를 회전하거나 산소 원자 사이를 이동하면서 전도되며, 에너지 장벽(barrier)에 따라 이온 전도도의 차이가 발생되면서 진행된다. 고온에서 프로톤의 활성화 에너지 장벽(activation energy barrier)은 0.10~1.00 eV 수준인 것으로 알려져 있다[32].

프로톤 전도성 세라믹을 이용하여 수소를 함유하고 있는 가스로부터 수소를 분리하는 방법은 Fig. 4와 같은 경로로 진행될 수 있다. Fig. 4(a)의 단일상의 프로톤 전도성 세라믹 멤브레인은 수소이온의 전도도는 높으나, 전자의 전도도는 낮으므로 외부에 회로를 연결하여 전자의 이동을 돕는다. 복합상의 프로톤 전도성 세라믹 멤브레인의 경우, 수소의 압력차이만으로도 분리가 가능하다(Fig. 4(b)). 이 때 수소이온과 전자의 이동이 함께 진행되는데, 복합상의 멤브레인에서 수소 이온의 이동 경로를 살펴보면, 크게 3 단계로 나눌

**Fig. 3. Schematic diagram of the proton conduction mechanism [25].**

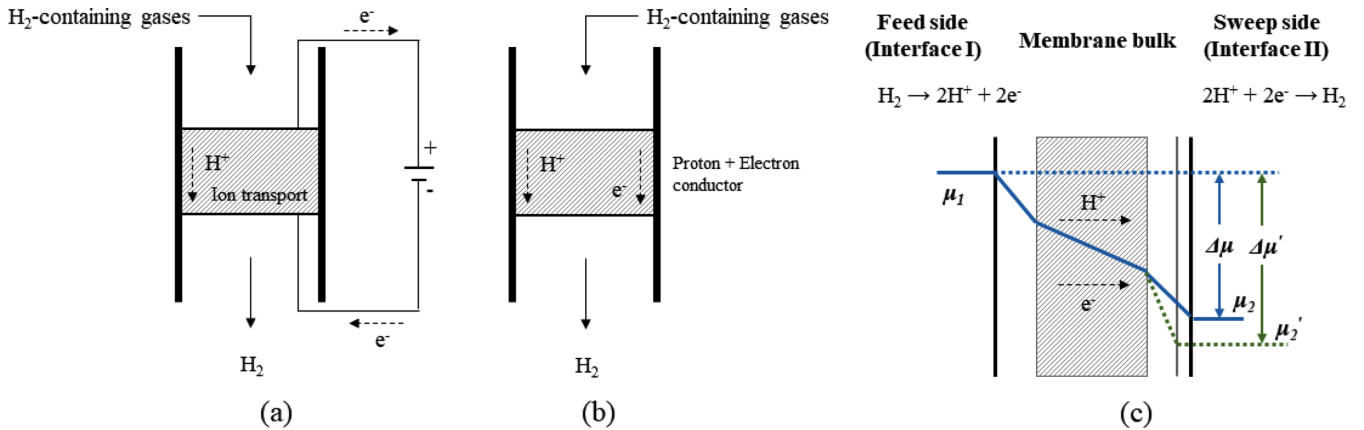


Fig. 4. Schematic diagram of the operation of hydrogen production by proton conducting membrane; (a) with DC power, (b) mixed conducting materials (proton conductor + electron conductor), and (c) the change on hydrogen permeation driving force. μ_1 and μ_2 represent the chemical potential on the feed side and sweep side, respectively, $\Delta\mu$ is the chemical potential gradient for hydrogen permeation across the membrane [25,33].

수 있다. 먼저 연료주입부(feed side)에서의 표면 반응, 멤브레인에서의 확산, 그리고 sweep side에서의 표면반응이며, 속도 제한단계인 멤브레인 확산에서의 저항은 전해질의 두께를 감소시킴으로써 줄일 수 있다. Fig. 4(c)은 수소 투과에 따른 구동력(driving force)의 변화이며, μ 는 화학전위(chemical potential)를 나타낸다. μ_1 과 μ_2 의 차이는 화학전위 구배로, 전극층의 특성에 따라 μ_2, μ_2' 로 변화될 수 있다[33].

이온전도성 수소 멤브레인의 제조방법은 spin coating, tape casting & rolling, dry pressing 방법이 주로 사용되고 있다[25]. 기공형성제는 탄소, 전분 뿐 아니라 NiO가 일부 사용된 바 있으며, 멤브레인의 두께, 온도 및 소재를 변수로 H₂ flux의 변화폭이 크다. 일반적으로 치밀-다공성 멤브레인의 두께는 30~150 μm 이며, H₂ flux는 최대

1.12 mL/cm²·min이다[34-38]. 다양한 프로톤 전도성 소재의 수소 분리 특성을 Table 2[39-58]에 나타내었다. 이러한 수소의 분리기능을 갖춘 고온 프로톤 전도성 세라믹을 촉매 지지체로써 활용함과 동시에 분리가 가능하도록 하여, 수소 생산용 촉매 소재로 응용하고자하는 연구가 진행되고 있다.

4. 수소 생산 촉매 소재로의 응용

프로톤 전도성 세라믹 중 페로브스카이트 산화물을 활용한 촉매 개발 연구는 열적 안정성 뿐 아니라 나노 수준의 금속 입자 형성 및 분산 특성이 우수해 촉매 및 촉매 지지체로써 활용되어 왔다. 뿐만 아니라 향후 수소의 분리 과정과 연계가 가능하여, 수소 제조를 위

Table 2. Summary of recent studies using proton conducting ceramic membranes for selective hydrogen separation

Proton conducting materials	Thickness (mm)	Temperature (°C)	Flux (mL/cm ² ·min)	Ref.
Ba _{0.95} Ce _{0.85} Tb _{0.05} Zr _{0.1} O _{3-δ} /Ni- Ba _{0.95} Ce _{0.85} Tb _{0.05} Zr _{0.1} O _{3-δ} hollow fiber	0.014	900	0.410	[39]
Pt- 30% Mo and 15% Nb co-doped La _{5.4} WO _{11.1-δ}	1.05	1000	0.010	[40]
Pd-BaCe _{0.95} Tb _{0.05} O _{3-α} hollow fiber	0.3	900	0.272	[41]
SrCe _{0.75} Zr _{0.20} Tm _{0.05} O _{3-δ}	1.6	900	0.015	[42]
Pt60/40-La _{5.5} WO _{11.25-δ} /La _{0.87} Sr _{0.13} CrO _{3-δ}	0.36	770	0.050	[43]
Pt-La _{5.5} W _{0.45} Nb _{0.15} Mo _{0.4} O _{11.25-δ}	0.5	1000	0.355	[33]
SrCe _{0.95} Tb _{0.05} O _{3-δ}	1.0	900	0.015	[44]
Sr _{0.97} Ce _{0.9} Yb _{0.1} O _{3-δ} :Pt	1.16	800	0.044	[45]
SrCe _{0.95} Tm _{0.05} O _{3-δ} δ	1.2	900	0.045	[46]
BaZr _{0.9} Fe _{0.1} O _{3-δ}	1.15	900	0.75	[47]
BaZr _{0.1} Ce _{0.2} Y _{0.7} O _{3-δ}	-	900	0.018	[12]
BaCe _{0.8} Y _{0.2} O _{3-δ} :Ni (60:40 vol.%)	0.08	900	0.245	[48]
BaCe _{0.9} Y _{0.1} O _{3-δ} :Ni (60:40 vol.%)	0.23	800	0.76	[49]
BaZr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.1} Yb _{0.1} O _{3-δ} :Ni (60:40 vol.%)	0.4	900	0.215	[50]
SrCe _{0.8} Yb _{0.2} O _{3-δ} :Ni (60:40 vol.%)	0.25	900	0.105	[51]
Ni-Ba (Zr _{0.1} Ce _{0.7} Y _{0.2})O _{3-δ}	0.03	900	0.323	[52]
SrCe _{0.9} Y _{0.1} O _{3-δ}	0.84	900	1.6	[53]
BaCe _{0.95} Tb _{0.05} O _{3-δ} :Ni (50:50 wt.%)	0.09	850	0.914	[54]
BaCe _{0.85} Tb _{0.05} Zr _{0.1} O _{3-δ} :Ni (50:50 wt.%)	0.5	800	0.17	[55]
BaZr _{0.7} Pr _{0.1} Y _{0.2} O _{3-δ} :Ni (60:40 vol.%)	0.4	950	0.016	[56]
La _{0.5} Ce _{0.5} O _{3-δ} :Ni (60:40 vol.%)	0.6	900	0.021	[57]
La _{1.95} Sm _{0.05} Ce ₂ O ₇ :Ni (60:40 vol.%)	0.6	900	0.039	[58]

Table 3. Summary of recent studies using proton conducting ceramics as catalysts for dry reforming of methane

Catalysts	Temperature (°C) / GHSV(h ⁻¹)	Conversion (%), CH ₄ / CO ₂	Ref.
BaZr _{0.8649} Rh _{0.1351} O ₃	800 / 353,000	90 / 85	[62]
BaZr _{0.8649} Ru _{0.1351} O ₃		65 / 70	
BaZr _{0.9272} Pt _{0.0728} O ₃		40 / 50	
NiOx/BaZrO ₃	700 / 180,000	70 / 80	[63]
CaZr _{0.8} Ni _{0.2} O _{3-δ}	800 / 28,800	95 / 96	[64]
SrZr _{0.8} Ni _{0.2} O _{3-δ}		80 / 85	
BaZr _{0.8} Ni _{0.2} O _{3-δ}		30 / 35	
NiO-BaZr _{0.4} Ce _{0.4} Y _{0.2} O _{3-δ} -La ₂ NiO ₄	700 / -	- / 90	[65]
Ce _{0.70} La _{0.20} Ni _{0.10} O _{2-δ}	750 / 26,400	70 / 82	[66]
Ni/BaTiO ₃	850 / 22,700*	- / 95	[67]
Ni/SrTiO ₃		- / 98	
Ni/CaTiO ₃		- / 93	
SrCe _{0.7} Zr _{0.2} Eu _{0.1} O _{3-δ}	900 / -	78 / 86	[49]
La _{0.9} Mn _{0.8} Ni _{0.2} O ₃	700 / 12,000	81 / 82	[68]
Ni-Sr doped La ₂ O ₃	600 / -	78 / 60	[69]
LaMnO ₃	800 / 243,000	33 / 13	[70]
La _{0.83} Ba _{0.15} MnO ₃		90 / 82	
La _{0.8} Sr _{0.2} Ni _{0.8} Cu _{0.2} O ₃	800 / -	75 / 60	[71]
La _{0.8} Sr _{0.2} Ni _{0.8} Fe _{0.2} O ₃		80 / 81	
La _{0.4} Rh _{0.6} Al _{0.2} Ni _{0.8} O ₃	850 / -	89 / 86	[72]
La _{1-x} Sr _x CoO ₃	800 / 24,000*	86 / 91	[73]
LaNi _x Fe _{1-x} O ₃	800 / 300,000*	- / 95	[74]
La _{0.9} Ba _{0.1} NiO ₃	700 / 24,000*	50 / 55	[75]

*WHSV (mL·h⁻¹·g_{cat}⁻¹)

한 촉매 성능 확보를 위한 일환으로 다양한 금속의 도입 및 타당성 연구가 진행되고 있다. 또한 탄화수소를 연료로 하는 고체산화물 연료전지에서도 금속 입자의 성장 및 탄소의 침적 문제를 극복하기 위해 페로브스카이트 산화물 상에 금속 나노 입자를 침전시켜 제조하는 연구 또한 진행된 바 있다[59,60]. Liese [61]의 연구에서는 고체산화물 연료전지 시스템에서 외부 개질에 비해 내부 개질의 경우 약 8%의 에너지 효율을 증대시킬 수 있음을 확인하였다. 이는 전해질 소재의 촉매 및 전해질로써의 동시 활용은 에너지 절감에 큰 효과를 나타낼 수 있음을 보여준다.

그중 먼저, 수소 제조 촉매로써 프로톤 전도성을 지닌 페로브스카이트 산화물 기반으로 이산화탄소와 메탄을 활용한 건식 개질에 연구결과를 Table 3에 나타내었다. 반응물의 탄소함량이 높아 탄소 침적에 대한 내구성을 요하는 건식 개질 촉매를 중심으로 페로브스카이트 구조의 고온 이온전도성 물질 기반 촉매 연구가 진행되고 있다. 특히 도핑금속으로써 니켈은 전자 전도성이 높고, 그 자체로 촉매의 역할을 하며, 가격이 낮은 장점이 있어 연구의 상당부분을 차지하고 있다.

LaMnO₃ 기반 페로브스카이트는 강한 염기성 산화물[76]로, 메탄의 수증기개질[77]과 부분산화[78], 고체산화물 연료전지의 전극[79]으로 사용되어 왔다. LaMnO₃는 금속 도핑에 의한 산소 공급과 함께 Mn의 가변 원자가로 인해 뛰어난 산화환원 특성을 지닌다. Wei [68]연구팀에서는 LaMnO₃ 기반의 페로브스카이트에 20 mol%의 Ni을 도핑한 La_{0.9}Mn_{0.8}Ni_{0.2}O₃ 촉매를 활용하여 건식 개질 성능을 평가하였다. Ni의 함침 또는 exsolution법으로 도핑한 촉매를 비교해보면, 함침방법에 비해 exsolution법으로 제조한 촉매상에서 Ni은 매우 균일하게 분포되어 있었으며, 지지체와의 결합에너지가 함침방법에 비해 높은 것으로 나타났다. 건식 개질의 성능은 700 °C에

서 80%의 전환율을 나타내었으며, 선택도는 90%, 24시간동안 탄소침적이 없이 안정적인 성능을 유지하는 것이 확인되었다.

또한 BaZrO₃ 기본 골격에 금속을 도핑하여 제조한 촉매의 건식 개질 연구로, Caprariis [62] 연구팀에서는 BaZr_(1-x)Me_xO₃ 구조를 기반으로 Rh, Ru 및 Pt를 활성종으로 도입한 촉매에 대해 성능을 평가하여 BaZr_{0.8649}Rh_{0.1351}O₃ > BaZr_{0.8649}Ru_{0.1351}O₃ > BaZr_{0.9272}Pt_{0.0728}O₃ 순으로 높은 전환율을 나타내는 결과를 보고하였다. Rh와 Ru를 도핑한 촉매의 경우 65 시간 이상 성능이 안정적이었으나, Pt 도핑 촉매는 약 10% 내외의 개질 성능 감소를 보였는데, 침적된 탄소의 양을 비교해보면 Rh 촉매는 1.9 mg/g-cat·h인데 반해 Pt는 9.4 mg/g-cat·h임을 확인하였다. 또한 Seo [63]의 연구에서는 고상합성법으로 제조한 BaZrO₃에 NiO_x 입자를 12~13 nm 수준으로 기상 증착하여 NiO_x/BaZrO₃ 촉매를 제조하였으며, 700 °C에서 안정적인 CH₄ 및 CO₂의 전환율을 나타내었다. 이렇게 BaZrO₃ 기반 촉매의 경우 이온전도성과 함께 표면 산소종의 존재에 따른 탄소의 연소반응으로 탄소침적의 비활성화에 대한 내성을 보유하고 있는 것을 알 수 있다. Dama [64]의 연구에서는 citrate gel법으로 MZr_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-δ} (M = Ca, Sr and Ba) 촉매를 제조하였으며, 그 중 CaZr_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-δ}의 경우 가장 산소 결함이 높고, 금속과 지지체의 결합특성이 강한 것으로 보고하였다. 건식개질의 성능이 500 시간동안 유지되어, 탄소침적에 대한 내구성이 높았는데, 분석결과 CaZr_{0.8}Ni_{0.2}O_{3-δ} 촉매 표면에 존재하는 수산화기가 코크 생성량 감소를 제어한 것임을 확인하였다. 또한 금속의 종류에 따라 Ca > Sr > Ba의 순서로 건식 개질의 성능을 보이는 것으로 나타났다.

금속의 도핑 방법 뿐 아니라 촉매의 환원온도는 탄소 침적에 대한 내구성을 제어할 수 있다. Pino [66]는 450 °C에서 H₂ 환원한 Ce_{0.70}La_{0.20}Ni_{0.10}O_{2-δ} 촉매는 건식 개질 반응 후 침적되는 탄소량은

Table 4. Summary of recent studies using proton conducting ceramics as catalysts

Reaction	Catalysts	Temperature (°C) / WHSV(mL·h ⁻¹ ·g ⁻¹)	Conversion (%) / H ₂ Selectivity (%)	Ref.
Partial oxidation of methane	BaZr _(1-x) Rh _x O ₃	750 / -	82.8 / 92.3	[81]
	Sr _{0.8} Ni _{0.2} ZrO ₃	900 / 66,000	>94 / NA	[82]
	La _{0.08} Sr _{0.92} Fe _{0.2} Ti _{0.8} O ₃	900 / 30,000	>50 / >60	[83]
	La _{0.5} Sr _{0.5} CoO ₃	850 / 30,000	>70 / >75	[84]
	La _{0.3} Sr _{0.7} Fe _{0.7} Cu _{0.2} Mo _{0.1} O ₃	900 / 848	>80 / >70	[85]
	La ₂ NiO ₄	900 / 5,940	89 / -	[86]
Stream reforming of hydrocarbon	Ni-BaZr _{0.7} Ce _{0.2} Y _{0.1} O _{2.9}	550 / 30 (cm ³ /min)	50 / 45	[87]
	La _{0.6} Sr _{0.4} CoO ₃	700 / 40,000	100 / 70	[88]
	La _{1-x} Ca _x Fe _{0.7} Ni _{0.3} O ₃	650 / 400,000	100 / 65	[89]
	La _{1-x} K _x Fe _{0.7} Ni _{0.3} O ₃	450 / 60,000	100 / 70	[90]
	LaCo _x Ni _{1-x} O ₃	550 / 60,000	100 / 60	[91]
	Ni/LaFe _{0.7} Co _{0.3} O ₃	550 / 80,000	100 / 67	[92]

약 21-27% 임을 확인하였다. 그러나 750 및 900 °C에서 환원된 촉매의 경우 탄소침적 없이 안정적인 촉매 성능을 나타내는 것으로 보아, 고온에서 환원된 촉매는 Ni과 지지체간의 상호 작용이 증가되고, 그에 따라 니켈의 크기가 유지됨으로써 안정적 성능을 나타냄을 보여주었다.

Table 4는 메탄 활용 수소의 제조 반응 중 수증기 개질, 부분산화 및 크래킹에 관한 반응에 적용된 프로톤 전도성 세라믹 촉매에 관한 연구사례이다. 우선 수증기 개질의 경우 프로톤 전도성 물질을 전해질로써 활용하는 고체산화물 연료전지 소재 연구의 하나로, 낮은 작동온도(400~700 °C)와 상대적으로 낮은 활성화 에너지 및 높은 에너지 효율로 인해 최근 연구되어 온 분야이다[93]. 연료전지의 내부 개질의 경우 이론적 적용가능성을 평가하기 위해 다양한 모델링 [94-97] 연구가 수행된 바 있으나, 여전히 수분과 CO₂의 존재에 대한 anode의 화학적 안정성에 대한 우려가 존재한다. 그 중 프로톤 전도성 지르코네이트 산화물은 높은 비율의 H₂O 및 CO₂를 함유하는 환경에서도 화학적으로 안정하다는 것이 입증된 결과가 보고되고 있다[98-100].

Lei [101]의 연구에서는 프로톤 전도성 고체산화물 연료전지에서 메탄의 수증기개질 반응에 대한 열역학적 특성 및 실험적 접근을 시도하였다. 흡열반응인 수증기 개질반응과 발열반응인 연료전지의 결합은 에너지 효율 측면에서 매우 유리한 시스템이라고 할 수 있다. Ni-BaZr_{0.8}Y_{0.2}O₃ 촉매 전극은 550 °C에서 촉매 활성 및 탄소 침적에 대한 내구성을 보여주었다. 또한 저온에서 메탄 수증기 개질에 따른 수소 분리용 멤브레인 반응기 연구되었으며, Ni-BaZr_{0.7}Ce_{0.2}Y_{0.1}O_{2.9}는 촉매반응은 550 °C에서 메탄 전환율 약 17%로 나타났다[87].

메탄 부분산화반응에서 Staniforth [81]은 고체산화물 연료전지의 anode 전극 촉매로써 Sr_{0.8}Ni_{0.2}ZrO₃를 저온 수열합성법을 활용하여 제조하였고, 900 °C에서 안정적인 메탄 부분산화 반응을 보이는 것을 알 수 있다. 이렇게 촉매로써 사용되는 페로브스카이트 구조의 프로톤 전도성 소재는 제조방법 및 조건, 도핑되는 금속의 종류에 따라 효과적인 촉매능을 보인다.

5. 프로톤 전도성 세라믹의 촉매 멤브레인 연계 연구 사례

촉매와 멤브레인의 결합공정은 각각의 촉매 및 멤브레인 공정에 비해 반응물(CH₄, CO₂ 및 탄화수소류) 전환의 잠재적 증대기술이

라 할 수 있다. 이는 열역학적 전환율을 넘어서는 반응성 뿐 아니라 반응과 동시에 분리가 일어나는 구조 또한 경제적으로도 우위에 있기 때문이다. 현재 수소를 분리하는 치밀 멤브레인의 경우 팔라듐 멤브레인을 활용한 기술이 상용화되어 있으나, 대용량 적용을 위해서는 고가의 비용 문제가 여전히 존재한다. 뿐만 아니라 고온에서 물리적 안정성이 낮으며, CO나 H₂S 등의 공존에 대한 피독현상으로 성능 저하에 문제가 뒤따르므로, 이를 극복하기 위한 개선책이 필요하다.

Fig. 5는 프로톤 전도성 멤브레인을 활용한 촉매 반응 및 분리 연구 사례를 나타낸 것이다. Fig. 5(a)는 CH₄의 직접 분해 반응에서 복합 전도성 세라믹 멤브레인을 활용한 모식도이다[23]. CH₄의 직접분해를 통해 수소의 분리와 그래파이트 생성을 목적으로 하는 멤브레인 반응기로, BaZr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-δ} 조성의 분말에 Pd를 코팅하고, ZnO를 첨가하여 dry pressing 방법으로 디스크 타입의 BZO-Pd-ZnO 멤브레인을 제조하였다. 상기 멤브레인 표면의 촉매층은 Pd, Pt 또는 탄소층을 증착하여 CH₄의 분해와 수소의 투과가 가능하다.

Fig. 5(b)는 스팀 개질반응으로, 튜브형의 Ni-BZCY/BZCY/Cu 멤브레인 반응기를 구성한 사례이다. 셀 내 전원 공급을 위한 회로를 함께 구성하였고, 인가되는 전압에 따라 CH₄의 전환율을 제어할 수 있는 것으로 나타났다[87]. Harald [102]의 연구에서도 Ni-BZCY/BZCY/Ni-BZCY 멤브레인 반응기를 제작하여, 30 μm의 치밀 멤브레인의 양면에 다공성 전극을 형성시켰다. 스팀 개질반응에서 전류밀도에 따른 수소 생산량과 뿐 아니라 메탄 전환율과 수소 회수율의 상관관계에 관한 연구를 수행하였으며, 전류밀도 4 A/cm²에서 25 Nml/min의 수소를 선택적으로 분리할 수 있다.

고온 수성가스 전환반응에서의 수소 생산을 위한 멤브레인 촉매 반응기 적용 사례는 Fig. 5(c)와 같다[103]. Ni-SrCeO_{3-δ}표면에 복합전도성 SrCe_{0.9}Eu_{0.1}O_{3-δ} 멤브레인을 코팅한 촉매 반응기는 열역학적 평형 한계치보다 수소 생산 수율을 월등히 증가시키는 것을 알 수 있다.

6. 결론 및 전망

프로톤 전도성 세라믹 소재를 활용한 촉매 및 멤브레인에 관한 연구는 다양하게 진행되어 왔다. 반응과 분리기술은 수소 제조 시 에너지 효율성과 생산성, 시스템의 규모 및 소요 비용 등을 결정지을 수 있는 중요한 기술임에는 틀림이 없다. 본 총설에서는 메탄을 활

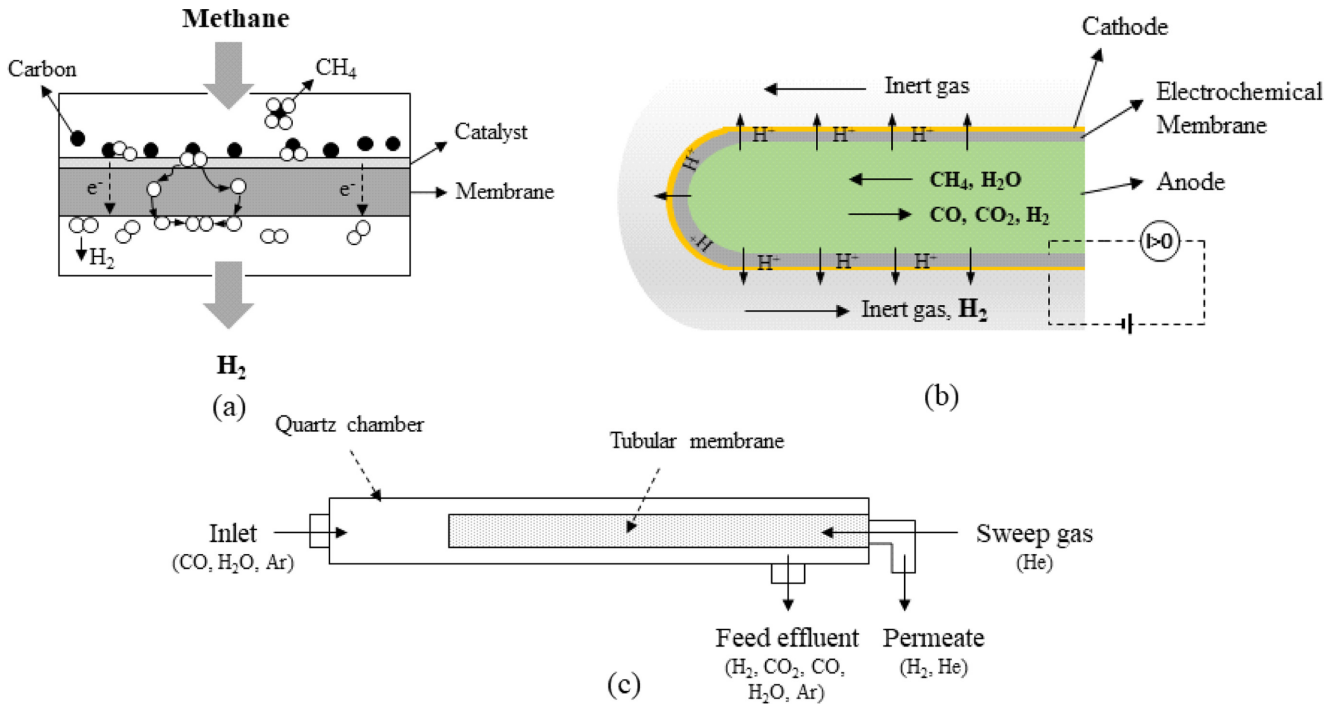


Fig. 5. Schematic diagrams of membrane reactors (a) CH_4 cracking reaction [23], (b) steam reforming reaction [87], and (c) water gas shift reaction [103].

용한 수소의 제조 기술 중, 고온 및 화학적 안정성을 지닌 페로브스카이트 구조의 세라믹을 활용한 촉매 개발 연구동향을 살펴보고, 향후 멤브레인 반응기를 통한 수소의 분리까지 연계가 가능한 시스템 적용 사례를 소개하였다. 특히 세라믹 기반의 촉매 멤브레인 반응기는 화학반응 및 분리를 위한 광범위한 응용 분야로, 큰 가능성을 보여준다.

수소이온의 분리가 가능한 프로톤 전도성 세라믹 소재의 연구는 40년 이상 된 기술임에도 불구하고, 촉매 및 멤브레인 반응기로서의 적용은 아직 초기 단계에 있으며, 대규모의 상용화로 나아가기 위해서는 극복해야 할 많은 과제가 놓여있다. 프로톤 전도성 세라믹 소재의 수소 분리능은 산소이온 전도성 세라믹의 산소 분리능에 비해 상대적으로 낮으며, 이 때문에 수소 분리능의 증가와 저항 감소를 위한 밀도 증가 및 박막화가 필요하다. 얇은 필름의 구조적 안정성의 확보를 위해 디스크 타입의 반응기보다는 튜브형의 멤브레인 반응기가 기계적 강도와 고온 조건에서 밀봉의 용이성을 구현하기에 유리하다고 보여진다. 또한 멤브레인의 표면 개질과 비대칭형 구조의 멤브레인 제조기술은 수소 분리능을 향상시키기 위한 방안 중 하나이다.

세라믹 멤브레인 반응기의 구동 온도 감소는 장치의 안정성, 밀봉의 용이성 뿐 아니라 장비 적용 소재의 요구사항과 에너지 소비량 감소 등과 같은 이점이 있으므로 저온 구동 소재의 개발은 여전히 요구되고 있는 연구 분야이다. 이와 병행하여 대규모 멤브레인 제조 및 상업화를 위해 신뢰성 있는 제조공정의 최적화가 우선되어야 한다. 그 중 한단계 합성 및 소결기술은 저비용 및 효율성 측면에서 중요한 것이라 판단되며, 이 때 합성과 소결 속도를 고려한 조건 도출에 관한 연구가 요구된다. 뿐만 아니라 벌크 표면과 프로톤 전도성 멤브레인의 확산 및 이동에 관한 수학적 모델링 등의 추가적인 연구를 통해 한걸음 상용화에 나갈 수 있을 것이라 전망된다.

References

- Bockris, J. O. M., "The Hydrogen Economy: Its History," *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**(6), 2579-2588(2013).
- Kalinci, Y., Hepbasli, A. and Dincer, I., "Techno-economic Analysis of a Stand-alone Hybrid Renewable Energy System with Hydrogen Production and Storage Options," *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**(24), 7652-7664(2015).
- A-Mufachi, N. A., Rees, N. V. and S-Wilkens, R., "Hydrogen Selective Membranes: A Review of Palladium-based Dense Metal Membranes," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **47**, 540-551(2015).
- Li, P., Wang, Z., Qiao, Z., Liu, Y., Cao, X., Li, W., Wang, J. and Wang, S., "Recent Development in Membranes for Efficient Hydrogen Purification," *J. Membr. Sci.*, **495**, 130-168(2015).
- Uemiya, S., Sato, N., Ando, H., Matsuda, T. and Kikuchi, E., "Steam Reforming of Methane in a Hydrogen-permeable Membrane Reactor," *Appl. Catal.*, **67**(1), 223-230(1990).
- Hashim, S. S., Somalu, M. R., Loh, K. S., Liu, S., Zhou, W. and Sunarso, J., "Perovskite-based Proton Conducting Membranes for Hydrogen Separation: A Review," *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**(32), 15281-15305(2018).
- Lukyanov, B. N., Andreev, D. V. and Parmon, V. N., "Catalytic Reactors with Hydrogen Membrane Separation," *Chem. Eng. J.*, **154**(1-3), 258-266(2009).
- Hamid, M. R. A. and Jeong, H., "Recent Advances on Mixed-matrix Membranes for Gas Separation: Opportunities and Engineering Challenges," *Korean J. Chem. Eng.*, **35**(8), 1599-1600(2018).
- Adhikari, S. and Fernando, S., "Hydrogen Membrane Separation Techniques," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**(3), 875-881(2006).
- Kamakoti, P., Morreale, B. D., Ciocco, M. V., Howard, B. H., Killmeyer, R. P., Cugini, A. V. and Sholl, D. S., "Prediction of Hydrogen Flux Through Sulfur-tolerant Binary Alloy Membranes,"

- Science*, **307**(5709), 569-573(2005).
11. Gallucci, F., Fernandez, E., Corengia, P. and van Sint Annaland, M., "Recent Advances on Membranes and Membrane Reactors for Hydrogen Production," *Chem. Eng. Sci.*, **92**, 40-66(2013).
 12. Zhang, K., Sunarso, J., Pham, G. H., Wang, S. and Liu, S., "External Short Circuit-assisted Proton Conducting Ceramic Membrane for H₂ Permeation," *Ceram. Int.*, **40**(1), 791-797(2014).
 13. Norby, T. and Larring, Y., "Mixed Hydrogen Ion-electronic Conductors for Hydrogen Permeable Membranes," *Solid State Ionics*, **136-137**, 139-148(2000).
 14. Zhao, L., He, B., Ling, Y., Xun, Z., Peng, R., Meng, G. and Liu, X., "Cobalt-free Oxide Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-δ} for Proton-conducting Solid Oxide Fuel Cell Cathode," *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(8), 3769-3774(2010).
 15. Zuo, C. D., Dorris, S. E., Balachandran, U. and Liu, M. L., "Effect of Zr-doping on the Chemical Stability and Hydrogen Permeation of the Ni-BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-α} Mixed Protonic-electronic Conductor," *Chem. Mater.*, **18**(19), 4647-4650(2006).
 16. Fabbri, E., Bi, L., Tanaka, H., Pergolesi, D. and Traversa, E., "Chemically Stable Pr and Y Co?Doped Barium Zirconate Electrolytes with High Proton Conductivity for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *Adv. Funct. Mater.*, **21**(1), 158-166(2011).
 17. Song, J., Meng, B. and Tan, X., "Stability and Electrical Conductivity of BaCe_{0.85}Tb_{0.05}M_{0.1}O_{3-δ} (M = Co, Fe, Y, Zr, Mn) High Temperature Proton Conductors," *Ceram. Int.*, **42**(11), 13278-13284(2016).
 18. He, B., Zhang, L., Zhang, Y., Dong, D., Xu, J., Ling, Y. and Zhao, L., "New Insight into Highly Active Cathode of Proton Conducting Solid Oxide Fuel Cells by Oxygen Ionic Conductor Modification," *J. Power Sources*, **287**, 170-176(2015).
 19. Iguchi, F., Yamane, T., Kato, H. and Yugami, H., "Low-temperature Fabrication of an Anode Supported SOFC with a Proton Conducting Electrolyte Based on Lanthanum Scandate Using a PLD Method," *Solid State Ionics*, **275**, 117-121(2015).
 20. Li, M., Ni, M., Su, F. and Xia, C., "Proton Conducting Intermediate-temperature Solid Oxide Fuel Cells Using New Perovskite Type Cathodes," *J. Power Sources*, **260**, 197-204(2014).
 21. Zhu, A., Zhang, G., Wan, T., Shi, T., Wang, H., Wu, M., Wang, C., Huang, S., Guo, Y., Yu, H. and Shao, Z., "Evaluation of SrSc_{0.175}Nb_{0.025}Co_{0.8}O_{3-δ} Perovskite as a Cathode for Proton-conducting Solid Oxide Fuel Cells: The Possibility of In Situ Creating Protonic Conductivity and Electrochemical Performance," *Electrochimica Acta*, **259**, 559-565(2018).
 22. Rahimpour, M. R., Samimi, F., Babapoor, A., Tohidian, T. and Mohebi, S., "Palladium Membranes Applications in Reaction Systems for Hydrogen Separation and Purification: A Review," *Chem. Eng. Process*, **121**, 24-49(2017).
 23. Kim, J.-H., "High Purity Hydrogen and Carbon Production by Direct Cracking of Methane Using Mixed Conducting Ceramic Membranes," Master Thesis, Hanyang University, Seoul(2011).
 24. Song, I. H., Park, Y. J., Lee, C. R., Choe, J. H., Kim, Y. J. and Kim, H. D., "Current Status of Porous Ceramic Membrane Materials for Hydrogen Separation," *Ceramist*, **10**(6), 40-49(2007).
 25. Wang, H., Wang, X., Meng, B., Tan, X., Loh, K. S., Sunaro, J. and Liu, S., "Provkite-based Mixed Protonic-electronic Conducting Membranes for Hydrogen Separation: Recent Status and Advances," *J. Ind. Eng. Chem.*, **60**, 297-306(2018).
 26. Rosensteel, W. A. and Sullivan, N. P., "Fabrication and Hydrogen Permeation through Novel BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ}-Cu Composite Ceramic-metallic Membranes," *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**(7), 4216-4223(2017).
 27. Guan, J., Dorris, S. E., Balachandran, U. and Liu, M., "Transport Properties of BaCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-α} Mixed Conductors for Hydrogen Separation," *Solid State Ionics*, **100**(1-2), 45-52(1997).
 28. Liang, K. C., Du, Y. and Nowick, A. S., "Fast High-temperature Proton Transport in Nonstoichiometric Mixed Perovskites," *Solid State Ionics*, **69**(2), 117-120(1994).
 29. Kreuer, K. D., "Proton-conducting Oxides," *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33**(1), 333-359(2003).
 30. Ranlov, J. and Nielsen, K., "Crystal Structure of the High Temperature Protonic Conductor SrCeO₃," *J. Mater. Chem.*, **4**(6), 867-868(1994).
 31. Nowick, A. S. and Du, Y., "High-temperature Protonic Conductors with perovskite-related Structures," *Solid State Ionics*, **77**, 137-146(1995).
 32. Matzke, T., Stimming, U., Karmonik, C., Soetrantmo, M., Hempelmann, R. and Guthoff, F., "Quasielastic Thermal Neutron Scattering Experiment on the Proton Conductor SrCe_{0.95}Yb_{0.05}H_{0.02}O_{2.985}," *Solid State Ionics*, **86-88**, 621-628(1996).
 33. Chen, Y., Wei, Y., Zhuang, L., Xie, H. and Wang, H., "Effect of Pt Layer on the Hydrogen Permeation Property of La_{5.5}W_{0.45}Nb_{0.15}Mo_{0.4}O_{11.25-δ} Membrane," *J. Mem. Sci.*, **552**, 61-67(2018).
 34. Hamakawa, S., Li, L., Li, A. and Iglesia, E., "Synthesis and Hydrogen Permeation Properties of Membranes Based on Dense SrCe_{0.95}Yb_{0.05}O_{3-α} Thin Films," *Solid State Ionics*, **148**(1-2), 71-81(2002).
 35. Zhan, S., Zhu, X., Ji, B., Wang, W., Zhang, X., Wang, J., Yang, W. and Lin, L., "Preparation and Hydrogen Permeation of SrCe_{0.95}Y_{0.05}O_{3-δ} Asymmetrical Membranes," *J. Mem. Sci.*, **340**(1-2), 241-248(2009).
 36. Wei, Y., Xue, J., Wang, H. and Caro, J., "Hydrogen Permeability and Stability of BaCe_{0.85}Tb_{0.05}Zr_{0.1}O_{3-δ} Asymmetric Membranes," *J. Mem. Sci.*, **488**, 173-181(2015).
 37. Liu, M., Sun, W., Li, X., Feng, S., Ding, D., Chen, D., Liu, M. and Park, H. C., "High-performance Ni-BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} (BZCYYb) Membranes for Hydrogen Separation," *Int. J. Hydrogen Energy*, **38**(34), 14743-14749(2013).
 38. Zhu, Z., Yan, L., Liu, H., Sun, W., Zhang, Q. and Liu, W., "A Mixed Electronic and Protonic Conducting Hydrogen Separation Membrane with Asymmetric Structure," *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**(17), 12708-12713(2012).
 39. Shang, Y., Wei, L., Meng, X., Meng, B., Yang, N., Sunarso, J. and Liu, S., "CO₂-enhanced Hydrogen Permeability of Dual-layered A-site Deficient Ba_{0.95}Ce_{0.85}Tb_{0.05}Zr_{0.1}O_{3-δ}-based Hollow Fiber Membrane," *J. Mem. Sci.*, **546**, 82-89(2018).
 40. Cao, Y., Chi, B., Pu, J. and Jian, L., "Effect of Pt Catalyst and External Circuit on the Hydrogen Permeation of Mo and Nb codoped Lanthanum Tungstate," *J. Mem. Sci.*, **533**, 336-341(2017).
 41. Song, J., Meng, B., Tan, X. and Liu, S., "Surface-modified Proton Conducting Perovskite Hollow Fibre Membranes by Pd-coating for Enhanced Hydrogen Permeation," *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**(18), 6118-6127(2015).
 42. Kniep, J. and Lin, Y. S., "Effect of Zirconium Doping on Hydrogen Permeation through Strontium Cerate Membranes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**(6), 2768-2774(2010).
 43. Escolastico, S., Solis, C., Kjoeth, C. and Serra, J. M., "Catalytic

- Layer Optimization for Hydrogen Permeation Membranes Based on $\text{La}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}/\text{La}_{0.87}\text{Sr}_{0.13}\text{CrO}_{3-\delta}$ Composites,' *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**(41), 35749-35756(2017).
44. Wei, X., Kniep, J. and Lin, Y. S., "Hydrogen Permeation through Terbium doped Strontium Cerate Membranes Enabled by Presence of Reducing Gas in the Downstream,' *J. Mem. Sci.*, **345**(1-2), 201-206(2009).
 45. Mather, G. C., Poulidi, D., Thursfield, A., Pascual, M. J. Jurado, J. R. and Metcalfe, I. S., "Hydrogen-permeation Characteristics of a SrCeO_3 -based Ceramic Separation Membrane: Thermal, Ageing and Surface-modification Effects,' *Solid State Ionics*, **181**(3-4), 230-235(2010).
 46. Yuan, W., Xiao, C. and Li, L., "Hydrogen Permeation and Chemical Stability of In-doped $\text{SrCe}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ Membranes,' *J. Alloys Compd.*, **616**, 142-147(2014).
 47. Zhang, H. and Wilhite, B. A., "Electrical Conduction and Hydrogen Permeation Investigation on Iron-doped Barium Zirconate Membrane,' *J. Mem. Sci.*, **512**, 104-110(2016).
 48. Song, S.-J., Moon, J.-H., Lee, T. H., Dorris, S. E. and Balachandran, U., "Thickness Dependence of Hydrogen Permeability for $\text{Ni-BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$," *Solid State Ionics*, **179**(33-34), 1854-1857(2008).
 49. Kim, H., Kim, B., Lee, J., Ahn, K., Kim, H.-R., Yoon, K. J., Kim, B.-K., Cho, Y. W., Lee, H.-W. and Lee, J.-H., "Microstructural Adjustment of $\text{Ni-BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Cermet Membrane for Improved Hydrogen Permeation,' *Ceram. Int.*, **40**(3), 4117-4126 (2014).
 50. Fang, S., Brinkman, K. S. and Chem, F., "Hydrogen Permeability and Chemical Stability of $\text{Ni-BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Membrane in Concentrated H_2O and CO_2 ," *J. Mem. Sci.*, **467**, 85-92(2014).
 51. Song, S.-J., Lee, T. H., Wachsmann, E. D., Chen, L., Dorris, S. E. and Balachandran, U., "Defect Structure and Transport Properties of $\text{Ni-SrCeO}_{3-\delta}$ Cermet for Hydrogen Separation Membrane,' *J. Electrochem. Soc.*, **152**(11), J125-129(2005).
 52. Zhu, Z., Sun, W., Yan, L., Liu, W. and Liu, W., "Synthesis and Hydrogen Permeation of $\text{Ni-Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ Metal-ceramic Asymmetric Membranes,' *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**(10), 6337-6342(2011).
 53. Wang, T., Wang, H., Meng, X., Meng, B., Tan, X., Sunarso, J. and Liu, S., "Enhanced Hydrogen Permeability and Reverse Water-gas Shift Reaction Activity via Magneli Ti_4O_7 Doping into $\text{SrCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Hollow Fiber Membrane,' *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**(17), 12301-12309(2017).
 54. Meng, X., Song, J., Yang, N., Meng, B., Tan, X., Ma, Z.-F. and Li, K., "Ni-BaCe_{0.95}Tb_{0.05}O_{3-δ} Cermet Membranes for Hydrogen Permeation,' *J. Mem. Sci.*, **401-402**, 300-305(2012).
 55. Wei, Y., Xue, J., Fang, W., Chen, Y., Wang, H. and Caro, J., "Enhanced Stability of Zr-doped $\text{Ba}(\text{CeTb})\text{O}_{3-\delta}$ -Ni Cermet Membrane for Hydrogen Separation,' *Chem. Comm.*, **51**(58), 11619-11621(2015).
 56. Zhu, Z., Sun, W., Dong, Y., Wang, Z., Shi, Z., Zhang, Q. and Liu, W., "Evaluation of Hydrogen Permeation Properties of $\text{NiBa}(\text{Zr}_{0.7}\text{Pr}_{0.1}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ Cermet Membranes,' *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**(22), 11683-11689(2014).
 57. Fang, S., Bi, L., Yan, L., Sun, W., Chen, C. and Liu, W., "CO₂-Resistant Hydrogen Permeation Membranes Based on Doped Ceria and Nickel,' *J. Phys. Chem.*, **114**(24), 10986-10991(2010).
 58. Yan, L., Sun, W., Bi, L., Fang, S., Tao, Z. and Liu, W., "Effect of Sm-doping on the Hydrogen Permeation of $\text{Ni-La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ Mixed Protonic-electronic Conductor,' *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**(10), 4508-4511(2010).
 59. Irvine, J. T. S., Neagu, D., Verbraeken, M. C., Chatzichristodoulou, C., Graves, C. and Mogensen, M., "Evolution of the Electrochemical Interface in High-Temperature Fuel Cells and Electrolyzers,' *Nat. Energy*, **1**(1), 15014-15026(2016).
 60. Hua, B., Li, M., Sun, Y. F., Li, J. H. and Luo, J. L., "Enhancing Perovskite Electrocatalysis of Solid Oxide Cells Through Controlled Exsolution of Nanoparticles,' *ChemSusChem*, **10**(17), 3333-3341 (2017).
 61. Liese, E. A. and Gemmen, R. S., "Performance Comparison of Internal Reforming against External Reforming in a Solid Oxide Fuel Cell, Gas Turbine Hybrid System,' *J. Eng. Gas Turbines Power*, **127**(1), 86-90(2005).
 62. Caprariis, B., Filippis, P., Palma, V., Petruccio, A., Ricca, A., Ruocco, C. and Scarsella, M., "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).
 63. Seo, M. H., Kim, S. Y., Kim, Y. D., Park, E. D. and Uhm, S., "Highly Stable Barium Zirconate Supported Nickel Oxide Catalyst for Dry Reforming of Methane: From powders toward shaped catalysts,' *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**(24), 11355-11362(2018).
 64. Dama, S., Ghodke, S. R., Bobade, R., Gurav, H. R. and Chilukuri, S., "Active and Durable Alkaline Earth Metal Substituted Perovskite Catalysts for Dry Reforming of Methane,' *Appl. Catal. B*, **224**, 146-158(2018).
 65. Wan, T., Zhu, A., Guo, Y., Wang, C., Huang, S., Chen, H., Yang, G., Wang, W. and Shao, Z., "Co-generation of Electricity and Syn-gas on Proton-conducting Solid Oxide Fuel Cell with a Perovskite Layer as a Precursor of a Highly Efficient Reforming Catalyst,' *J. Power Sources*, **348**, 9-15(2017).
 66. Pino, L., Italiano, C., Vita, A., Lagana, M. and Recupero, V., "Ce_{0.7}0La_{0.20}Ni_{0.10}O_{2-δ} Catalyst for Methane Dry Reforming: Influence of Reduction Temperature on the Catalytic Activity and Stability,' *Appl. Catal. B*, **218**, 779-792(2017).
 67. Hayakawa, T., Suzuki, S., Nakamura, J., Uchijima, T., Hamakawa, S., Suzuki, K., Shishido, T. and Takahira, K., "CO₂ Reforming of CH₄ over Ni/perovskite Catalysts Prepared by Solid Phase Crystallization Method,' *Appl. Catal. A*, **183**(2), 273-285(1999).
 68. Wei, T., Jia, L., Zheng, H., Chi, B., Pu, J. and Li, J., "LaMnO₃-based Perovskite with In-situ Exsolved Ni Nanoparticles: A Highly Active, Performance Stable and Coking Resistant Catalyst for CO₂ Dry Reforming of CH₄,' *Appl. Catal. B*, **564**, 199-207(2018).
 69. Sutthumporn, K. and Kawi, S., "Promotional Effect of Alkaline Earth over Ni-La₂O₃ Catalyst for CO₂ Reforming of CH₄: Role of Surface Oxygen Species on H₂ Production and Carbon Suppression,' *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**(22), 14435-14446(2011).
 70. Bhavani, A. G. and Lee, J. S., "Autothermal CO₂ Reforming with Methane over Crystalline $\text{LaMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ Perovskite Catalysts,' *Int. J. Min. Met. Mater.*, **3**(1), 1-6(2018).
 71. Sutthumporn, K., Maneerung, T., Kathiraser, Y. and Kawi, S., "CO₂ Dry-reforming of Methane over $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_3$ Perovskite (M = Bi, Co, Cr, Cu, Fe): Roles of Lattice Oxygen on C-H Activation and Carbon Suppression,' *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**(15), 11195-11207(2012).
 72. Arandiyani, H. R., Peng, Y., Liu, C. and Chang, H., "Effects of Noble Metals Doped on Mesoporous LaAlNi Mixed Oxide Catalyst and Identification of Carbon Deposit for Reforming CH₄

- with CO₂,” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **89**(3), 372-381(2014).
73. Valderrama, G., Navarro, U. and Goldwasser, M. R., “CO₂ Reforming of CH₄ over Co-La-based Perovskite-type Catalyst Precursors,” *J. Power Sources*, **234**, 31-37(2013).
 74. Yadav, P. K. and Das, T., “Production of Syngas from Carbon Dioxide Reforming of Methane by Using LaNi_xFe_{1-x}O₃ Perovskite Type Catalysts,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**(3), 1659-1670(2019).
 75. Gomes, R., Costa, D., Junior, R., Santos, M., Rodella, C., Frety, R., Beratta, A. and Brandao, S., “Dry Reforming of Methane over Ni-La-Based Catalysts: Influence of Synthesis Method and Ba Addition on Catalytic Properties and Stability,” *Catalysts*, **9**(4), 313-326(2019).
 76. Hammami, R., Batis, H. and Minot, C., “Combined Experimental and Theoretical Investigation of the CO₂ Adsorption on LaMnO_{3+y} Perovskite Oxide,” *Surf. Sci.*, **603**(20), 3057-3067(2009).
 77. Evdou, A., Zaspalis, V. and Nalbandian, L., “La_(1-x)Sr_xMnO_{3-δ} Perovskites as Redox Materials for the Production of High Purity Hydrogen,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**(20), 5554-5562(2008).
 78. Ponce, S., Pena, M. A. and Fierro, J. L. G., “Surface Properties and Catalytic Performance in Methane Combustion of Sr-substituted Lanthanum Manganites,” *Appl. Catal. B*, **24**(3-4), 193-205(2000).
 79. Jiang, S. P., “Development of Lanthanum Strontium Manganite Perovskite Cathode Materials of Solid Oxide Fuel Cells: A Review,” *J. Mater. Sci.*, **43**(21), 6799-6833(2008).
 80. Viparelli, P., Villa, P., Basile, F., Trifiro, F., Vaccari, A., Nanni, P. and Viviani, M., “Catalyst Based on BaZrO₃ with Different Elements Incorporated in the Structure II. BaZr_(1-x)Rh_xO₃ Systems for the Production of Syngas by Partial Oxidation of Methane,” *Appl. Catal. A*, **280**(2), 225-232(2005).
 81. Staniforth, J., Evans, S. E., Good, O. J., Darton, R. J. and Ormerod, R. M., “A Novel Perovskite Based Catalyst with High Selectivity and Activity for Partial Oxidation of Methane for Fuel Cell Applications,” *Dalton Trans.*, **43**(40), 15022-15027(2014).
 82. Yoon, J. S., Lim, Y.-S., Choi, B. H. and Hwang, H. J., “Catalytic Activity of Perovskite-type Doped La_{0.08}Sr_{0.92}Ti_{1-x}M_xO_{3-δ} (M=Mn, Fe, and Co) Oxides for Methane Oxidation,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**(15), 7955-7962(2014).
 83. Morales, M., Espiell, F. and Segarra, M., “Performance and Stability of La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ} Perovskite as Catalyst Precursor for Syngas Production by Partial Oxidation of Methane,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**(12), 6454-6461(2014).
 84. Wang, Y., Liao, Q., Zhou, L. and Wang, H., “Oxygen Permeability and Structure Stability of a Novel Cobalt-free Perovskite Gd_{0.33}Ba_{0.67}FeO_{3-δ},” *J. Membr. Sci.*, **457**, 82-87(2014).
 85. Meng, B., Zhang, H., Qin, J., Tan, X., Ran, R. and Liu, S., “The Catalytic Effects of La_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{0.7}Cu_{0.2}Mo_{0.1}O₃ Perovskite and Its Hollow Fibre Membrane for Air Separation and Methane Conversion Reactions,” *Sep. Purif. Technol.*, **147**, 406-413(2015).
 86. Zhu, D. C., Xu, X. Y., Feng, S. J., Liu, W. and Chen, C. S., “La₂NiO₄ Tubular Membrane Reactor for Conversion of Methane to Syngas,” *Catal. Today*, **82**(1-4), 151-156(2003).
 87. Kyriakou, V., Garagounis, I., Vourros, A., Vasileiou, E., Manerbino, A., Coors, W. G. and Stoukides, M., “Methane Steam Reforming at Low Temperatures in a BaZr_{0.7}Ce_{0.2}Y_{0.1}O_{2.9} Proton Conducting Membrane Reactor,” *Appl. Catal. B*, **186**, 1-9(2016).
 88. Morales, M. and Segarra, M., “Steam Reforming and Oxidative Steam Reforming of Ethanol over La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} Perovskite as Catalyst Precursor for Hydrogen Production,” *Appl. Catal. A*, **502**, 305-311(2015).
 89. Chen, S. Q., Li, Y. D., Liu, Y. and Bai, X., “Regenerable and Durable Catalyst for Hydrogen Production from Ethanol Steam Reforming,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**(10), 5849-5856(2011).
 90. Zhao, L., Wei, Y., Huang, Y. and Liu, Y., “La_{1-x}K_xFe_{0.7}Ni_{0.3}O₃ Catalyst for Ethanol Steam Reforming-The Effect of K-doping,” *Catal. Today*, **259**(2), 430-437(2016).
 91. Liu, F., Qu, Y., Yue, Y., Liu, G. and Liu, Y., “Nano Bimetallic Alloy of Ni-Co Obtained from LaCo_xNi_{1-x}O₃ and Its Catalytic Performance for Steam Reforming of Ethanol,” *RSC Adv.*, **5**(22), 16837-16846(2015).
 92. Wang, Z., Wang, C., Chen, S. and Liu, Y., “Co-Ni Bimetal Catalyst Supported on Perovskite Type Oxide for Steam Reforming of Ethanol to Produce Hydrogen,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**(11), 5644-5652(2014).
 93. Fabbri, E., Bi, L., Pergolesi, D. and Traversa, E., “Towards the Next Generation of Solid Oxide Fuel Cells Operating below 600 °C with Chemically Stable Proton-conducting Electrolytes,” *Adv. Mater.*, **24**(2), 195-208(2012).
 94. Menon, V., Banerjee, A., Dailly, J. and Deutschmann, O., “Numerical Analysis of Mass and Heat Transport in Proton-conducting SOFCs with Direct Internal Reforming,” *Appl. Energy*, **149**, 161-175(2015).
 95. Arpornwichanop, A. and Patcharavorachot, Y., “Investigation of a Proton-conducting SOFC with Internal Autothermal Reforming of Methane,” *Chem. Eng. Res. Des.*, **91**(8), 1508-1516(2013).
 96. Arpornwichanop, A., Patcharavorachot, Y. and Assabumrungrat, S., “Analysis of a Proton-conducting SOFC with Direct Internal Reforming,” *Chem. Eng. Sci.*, **65**(1), 581-589(2010).
 97. Ni, M., Leung, D. Y. C. and Leung, M. K. H., “Modeling of Methane Fed Solid Oxide Fuel Cells: Comparison Between Proton Conducting Electrolyte and Oxygen Ion Conducting Electrolyte,” *J. Power Sources*, **183**(1), 133-142(2008).
 98. Bi, L., Shafi, S. P. and Traversa, E., “Y-doped BaZrO₃ as a Chemically Stable Electrolyte for Proton-conducting Solid Oxide Electrolysis cells (SOECs),” *J. Mater. Chem. A*, **3**(11), 5815-5819(2015).
 99. Bi, L., Bouffrad, S. and Traversa, E., “Steam Electrolysis by Solid Oxide Electrolysis Cells (SOECs) with Proton-conducting Oxides,” *Chem. Soc. Rev.*, **43**(24), 8255-8270(2014).
 100. Lei, L., Tao, Z., Wang, X., Lemmon, J. P. and Chen, F., “Intermediate-temperature Solid Oxide Electrolysis Cells with Thin Proton-conducting Electrolyte and a Robust Air Electrode,” *J. Mater. Chem. A*, **5**(44), 22945-22951(2017).
 101. Lei, L., Keels, J. M., Tao, Z., Zhang, J. and Chen, F., “Thermodynamic and Experimental Assessment of Proton Conducting Solid Oxide Fuel Cells with Internal Methane Steam Reforming,” *Appl. Ener.*, **224**(15), 280-288(2018).
 102. Malerød-Fjeld, H., Clark, D., Yuste-Tirados, I., Zanón, R., Catalián-Martínez, D., Beeaff, D., Morejudo, S. H., Vestre, P. K., Notby, T., Haungsrud, R., Serra, J. M. and Kjøølseth, C., “Thermo-electrochemical Production of Compressed Hydrogen from Methane with Near-zero Energy Loss,” *Nat. Energy*, **2**(12), 923-931(2017).
 103. Li, J., Yoon, H., Oh, T. -K. and Wachsman, E. D., “High Temperature SrCe_{0.9}Eu_{0.1}O_{3-δ} Proton Conducting Membrane Reactor for H₂ Production Using the Water-gas Shift Reaction,” *Appl. Catal. B*, **92**(3-4), 234-239(2009).