

## 글로우 방전 플라즈마에 의한 탄산가스 전환특성

논문

11-3-13

### Conversion Characteristics of CO<sub>2</sub> by Glow Discharge Plasma

곽동주\*, 하양진\*, 신용섭\*, 최연석\*\*

(Dong-Joo Kwak, Yang-Jin Ha, Yong-Seop Shin, Yeon-Seok Choi)

#### Abstract

In the present study the glow discharge characteristics of CO<sub>2</sub> in a parallel plate electrode system were investigated, and the decomposition properties of CO<sub>2</sub> concerned with the discharge characteristics were discussed. The results show that CO<sub>2</sub> concentration decreases with increase in discharge power and decrease in gas pressure. The maximum conversion of CO<sub>2</sub> by glow discharge was 52% under the conditions of gas pressure, 10mTorr and 290W of discharge power.

**Key Words(중요용어)** : Glow discharge(글로우 방전), Plasma(플라즈마), CO<sub>2</sub> conversion(이산화탄소 전화율), Gas flow rate(가스 유량), Energy yield(에너지 수율)

#### 1. 서 론

최근 이산화탄소에 의한 지구 온난화 문제가 세계적 관심사로 대두되고 있어, 대기중으로 배출되는 이산화탄소의 농도를 줄이고자 하는 연구가 다각적으로 검토되고 있다. 이산화탄소는 석탄, 석유, 천연 가스 등의 화석연료의 소비에 의하여 배출되기 때문에 단순한 삭감은 경제활동의 위축을 의미하는 것으로, 이산화탄소를 생물학적, 화학적 방법 등에 의해 유익한 물질로 변환, 고정하여 재활용하고자 하는 연구가 강하게 제기되고 있다<sup>1)</sup>.

대기중으로 배출되는 이산화탄소 농도의 저감책으로는 우선 혼합가스에서 이산화탄소를 분리, 회수하는 공정을 비롯하여 고형화 공정, 그리고 다른 유익한 물질로 변환하는 공정을 들 수 있다. 즉, 이산화탄소의 분리공정으로는 흡착분리공정(PSA공정 : Pressure Swing Adsorption)이 개발되어 실용화되고 있으며, 이산화탄소의 고형화 기술은 5개의 요소기술(이산화탄소의 분리 및 회수, 액화 혹은 고화, 화학적 변환 및 고정화, 생물학적 고정화, 저장화)을 조합하여 여러 종류의 고형화 공정이 검토되고 있다<sup>2)</sup>.

그러나 회수된 이산화탄소를 유익한 물질(일산화탄소와 산소 또는 탄소와 산소)로 변환시키는 과정에 대한 확립된 기술 및 최적의 처리방법은 아직 제안되고 있지 않으며, 최근 전기 방전에 의한 탄산가스의 환원 및 재자원화에 대한 기초 연구가 몇몇 연구자들에 의하여 시도되고 있을 뿐이다. 예를 들면, 藤井[3] 및 N. Boukhalfa[4,5] 등은 코로나 방전을 이용하여 탄산가스를 기초 화학품의 원료로 유익한 물질인 일산화탄소로 변환시키는 연구를 시도한 바 있으며, 松丸[6] 등은 탄산가스 및 수소와의 혼합가스 (H<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> = 9 : 1)를 저기압 하에서 AC 글로우 방전시켜 탄산가스 환원율의 방전전류 및 방전전력, 가스유량 의존성 등을 검토한 바 있다. 또한, 독일의 Weiss[7,8]도 글로우 방전 플라즈마를 이용하여 탄산가스의 재자원화를 시도한 바 있으나, 이 경우 방전관의 직경이 약 0.2mm정도의 소규모 실험으로 방전 플라즈마에 의한 CO<sub>2</sub>의 재자원화에 대한 연구는 아직 대단히 미미한 편이며, 이에 대한 체계적인 연구가 시급한 실정이다.

이에 본 연구에서는 우선 CO<sub>2</sub>의 전환반응과 관련하여, CO<sub>2</sub>의 방전 플라즈마의 물성 및 전환특성에 관한 기초데이터를 수집하기 위하여, 평판형 마그네트론 전극계에 대한 순수 CO<sub>2</sub> 및 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>의 혼합가스의 글로우 방전 특성 및 방전 플라즈마에 의한 탄산가스의 전화율을 조사하는 한편, 전환특성의 방전전력, 가스압력 그리고 가스 혼합비 의존성 등 탄

\* : 경성대학교 전기공학과 ; 환경공학과  
(부산시 남구 대연동 110, Fax:051-624-5980)

E-mail: djkwak@star.kyungsung.ac.kr)

\*\* : 한국기계연구원 열유체 시스템 연구부

1997년 7월 3일 접수, 1997년 11월 20일 심사완료

산가스의 전환율에 미치는 제 인자들의 영향을 조사하여, 보다 효과적인 전환조건을 검색하였다.

## 2. 실험방법 및 절차

그림 1은 실험장치의 개략도를 나타낸다. 진공조는 SUS304로 직경 270mm, 높이 450mm의 직원통의 형태이며, 방전중 진공조내의 온도상승을 억제하기 위하여 진공조를 수냉벽으로 하였다.

진공조는 로터리펌프 및 유획산펌프를 이용하여  $10^{-6}$ Torr 까지 초기 배기한 후, 유량계 및 MFC (Mass Flow Controller)로 순수  $\text{CO}_2$ (순도:99.99%) 가스 및  $\text{CO}_2$ 와  $\text{H}_2$ (순도:99.99%)의 혼합가스를 주입하여 원하는 압력을 조절할 수 있다. 가스의 압력은 이온 게이지 및 피라니 게이지(Pirani gauge)로 측정하였다. 전극의 구조는 평판형 마그네트론 방식이고, 고전압측 및 접지측 전극 모두 직경 70mm의 SUS 전극을 사용하였으며, 전극간격은 80mm로 고정하였다. 전극계는 방전시 이온 충격에 의한 온도상승을 억제하기 위하여 냉각수를 공급하였다.

전원장치로는 교류(2kV, 2kW) 전원을 사용하였으며, 방전전압, 전류 및 위상의 측정에는 Oscilloscope (HP54520) 상의 값과 Universal Power Analyser (voltech PM3300)로 측정된 값이 거의 일치함을 확

인한 후 Universal Power Analyser(voltech PM 3300)를 이용하여 측정하였다. 가스 성분은 반응후의 가스를 teflon bag에 포집한 후 활성탄 칼럼을 이용하여 가스 크로마토그라피(Gas Chromatograph, Shimadzu GC- 8AIT)로 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 글로우 방전특성

그림 2는 각각 여러 압력 조건하에서 순수  $\text{CO}_2$ 의 방전전압-전류 특성을 나타낸다. 그림에는 압력 0.1 Torr에서의 아르곤 가스의 방전특성을 함께 비교하고 있다. 압력 조건이 동일할 경우, 아르곤의 경우가  $\text{CO}_2$ 의 경우에 비하여 일정 방전전압하의 전류는 보다 많이 형성되어,  $\text{CO}_2$ 가 화학적으로 대단히 안정된 화합물임을 알 수 있다.

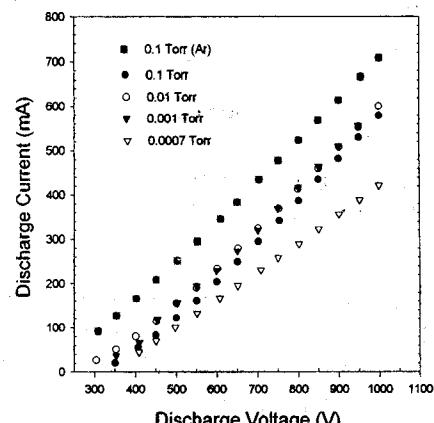


그림 2. 순수  $\text{CO}_2$ 의 방전특성

Fig. 2. Discharge characteristics of  $\text{CO}_2$  gas

한편 그림으로부터 방전전압이 증가함에 따라 전류는 거의 선형적으로 증가하며, 일정 방전전압하의 전류는 압력이 감소함에 따라 약간 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 압력이 감소함에 따라 전자의 평균자유행정(mean free path)이 길어지고 전자가 평균자유행정중에 전계로 부터 멎을 수 있는 에너지가 커지므로 충돌시 활발한 전리작용이 가능하기 때문에 전류가 증가하는 것으로 생각된다. 그러나 압력이 0.7 mTorr로 매우 낮은 경우 방전전압이 증가하면 전류가 감소하고 있다. 이것은 이러한 압력의 영역이 Paschen Curve에서 Paschen minimum의 원점에 상당함을 의미하는 것으로, 압력이 낮아

그림 1. 실험장치의 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of experimental setup

$\text{CO}_2$  가스의 밀도가 대단히 희박하게 되면 전자의 평균자유행정은 매우 길어지게 되나, 오히려 충돌의 빈도가 감소하게 되어 전리 확률이 낮아지기 때문으로 생각된다. 그림 3에  $\text{CO}_2$ 의 Paschen Curve를 나타낸다. 본 연구의 경우 Paschen minimum은 0.0056 Torr·cm 정도였으며,  $\text{CO}_2$ 의 전환 특성과 관련한 압력 범위는 10mTorr ~ 1Torr의 범위였다.

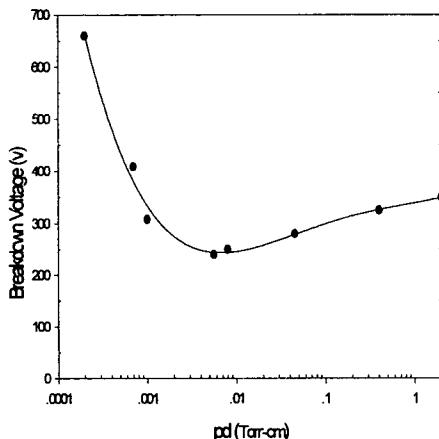
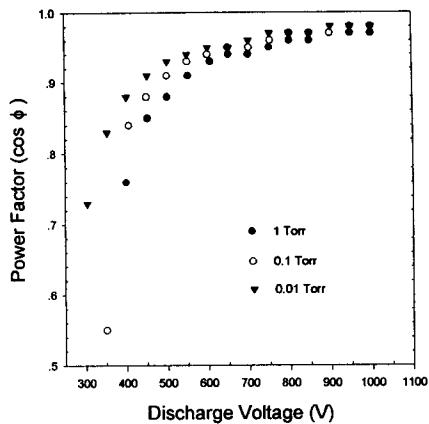


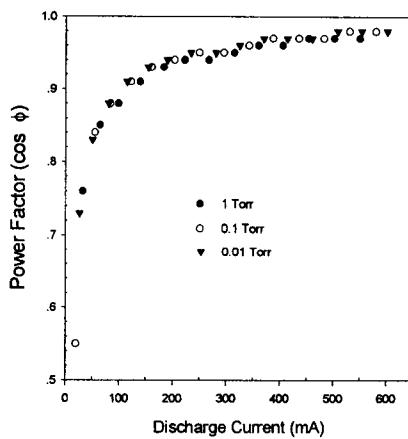
그림 3. 순수  $\text{CO}_2$ 의 파센곡선  
Fig. 3. Paschen curve of  $\text{CO}_2$  gas

$\text{CO}_2$ 의 글로우 방전을 위한 입력 에너지의 소비기구를 명확히 하기 위하여 역률의 방전전압 및 전류의 의존성을 구하여 그림 4에 나타내었다. 일정 압력하의 역률은 방전전압 및 전류가 증가함에 따라 급격하게 증가하며, 글로우 방전이 개시되어 안정된 방전이 유지되는 400V~500V 및 150~200mA의 방전전압 및 전류 조건하에서 거의 포화하는 경향을 나타낸다. 특히 이러한 영역 이후의 역률은 거의 1에 가까워 60Hz의 교류전압 인가시 본 전극계에 발생된  $\text{CO}_2$  방전 플라즈마는 거의 저항성 부하임을 알 수 있었다. 이것은 인가된 방전전력이 주로 플라즈마 벌크내부에서 소비됨을 의미하는 것으로, 전극 전면의 씨스(sheath)영역에서의 가속입자에 의한 2차전자 방출효과 및 스퍼터링에 의한 전극물질의 전리효과 보다 플라즈마 벌크내부에서의  $\text{CO}_2$ 의 활발한 전리작용의 결과, 안정된 글로우 방전이 유지됨을 알 수 있었다. 한편 이러한 경향은 압력 조건과 무관하였으며, 압력이 감소할수록 일정 방전전압하의 역률은 약간 증가하는 경향을 나타내었다.

그림 5는 순수  $\text{CO}_2$  및 혼합가스의 방전전력의 변



(a) 역률의 방전전압 의존성  
(a) Dependency of power factor on discharge voltage



(b) 역률의 방전전류 의존성  
(b) Dependency of power factor on discharge current

그림 4. 역률의 방전전압-전류 의존성

Fig. 4. Dependencies of power factor on discharge voltage and current

화에 대한 방전전류특성을 나타낸다. 그림으로부터 방전전력  $P = kI^2$  ( $k$ : 상수)의 관계가 성립함을 알 수 있으며, 이것은 안정된 글로우 방전이 유지되는 방전전압 및 전류영역에서의 플라즈마는 저항성 부하라는 사실과 일치하는 결과이다. 즉, 그림2의 방전전류는 씨스영역의 강한 음극 강하에 의한 전극으로부터의 2차 전자 방출 작용보다 플라즈마 벌크 내부의  $\text{CO}_2$ 의 활발한 충돌전리작용에 의한 것으로 생각되

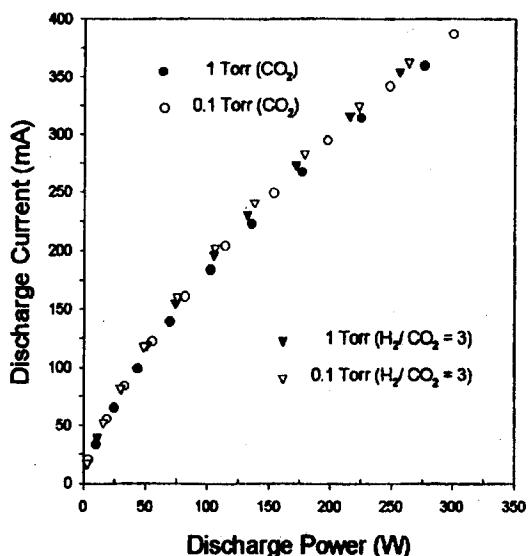


그림 5. 방전전력-전류특성

Fig. 5. W-I Characteristics of  $\text{CO}_2$  gas and mixed gas

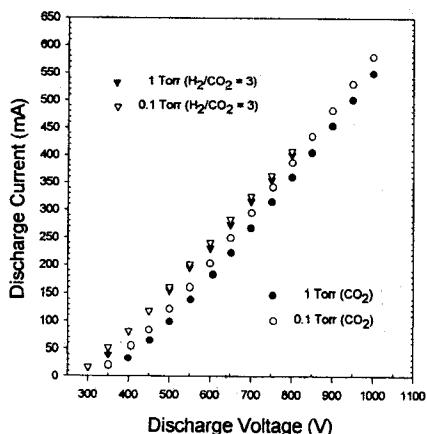


그림 6. 혼합가스의 방전특성

Fig. 6. Discharge characteristics of  $\text{CO}_2$  gas and mixed gas

며 그 결과,  $\text{CO}_2$ 의 전환특성이 방전특성에 밀접한 의존성을 나타낼 것으로 생각된다. 한편, 그림 6에  $\text{CO}_2$  와  $\text{H}_2$ 의 혼합가스( $\text{CO}_2/\text{H}_2=1/3$ )의 방전특성을 나타낸다. 그림으로부터 순수  $\text{CO}_2$ 의 경우와 비교하여 혼합가스의 방전전압에 의한 전류특성은 거의 유사하며, 혼합가스의 경우, 일정 방전전압에서의 전류는 순수  $\text{CO}_2$ 의 그것에 비하여 약간 증가하고 있

음을 알 수 있다.

### 3.2 글로우 방전 플라즈마에 의한 $\text{CO}_2$ 의 전환특성

방전전력의 변화에 대한 반응후의  $\text{CO}_2$  농도를 가스크로마토그라피를 이용하여 분석한 후 아래 식(1)을 이용하여  $\text{CO}_2$ 의 전화율을 계산하였다.

$$\begin{aligned} \text{전화율} &= \frac{\text{유입가스중 } \text{CO}_2\text{농도} - \text{유출가스중 } \text{CO}_2\text{농도}}{\text{유입가스중 } \text{CO}_2\text{농도}} \\ &\times 100(%) \end{aligned} \quad (1)$$

식(1)을 사용하여 계산된  $\text{CO}_2$ 의 전화율을 가스 압력을 매개 변수로 하여 그림 7에 나타내었다.

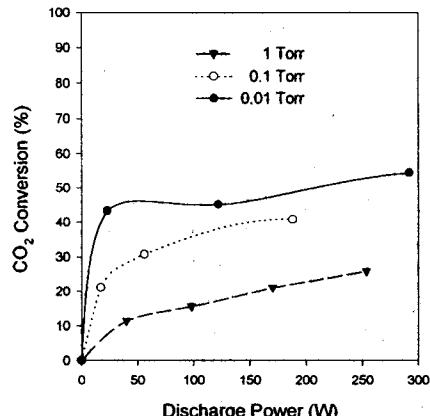
그림 7. 방전전력 변화에 대한  $\text{CO}_2$ 의 전화율

Fig. 7. Variation of  $\text{CO}_2$  conversion with discharge power for  $\text{CO}_2$  gas

0.01Torr, 0.1Torr, 1Torr의 가스 압력에 대한 가스 유량(gas flow rate)은 각각 1.4, 2, 3.5 l/min였다. 식(1)에 의하면, 반응후의  $\text{CO}_2$  농도와  $\text{CO}_2$ 의 전화율은 상호 대칭적인 관계를 만족하므로, 그림으로부터 일정 압력하의  $\text{CO}_2$  농도는 방전의 발생과 함께 급격히 감소하며, 이후 방전전력이 증가함에 따라 완만히 감소함을 알 수 있다.

글로우 방전 개시에 의한  $\text{CO}_2$  농도는 가스 압력이 낮아질수록 더욱 급격히 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 0.01Torr에서 플라즈마 형성 직후의 농도는 방전개시 이전의  $\text{CO}_2$  농도의 약 57% 정도였다. 또한 일정 방전전력하의  $\text{CO}_2$  전환반응은 가스 압력이 낮아질수록 활발하여, 가스유량에 역비례함을 알

수 있었다. 이것은 가스유량이 적을수록 반응에 필요한 체류시간이 증가하기 때문으로 생각되며, 또한 Paschen 곡선의  $(pd)_{min}$  오른편의 영역에서, 가스압력이 감소하면 전자의 평균자유행정이 길어져, 전계로부터  $\text{CO}_2$ 분자를 해리 및 전리시키기에 충분한 에너지를 얻을 수 있기 때문으로 생각된다.

플라즈마 형성 이후의 순수  $\text{CO}_2$ 의 전화율은 방전전력이 증가함에 따라 완만히 증가하고 있으며, 압력이 낮을수록 높은 전화율을 나타내었다. 최대 전화율은 가스압력과 방전전력이 0.01Torr 및 290W의 조건하에서 약 52%로 나타났다. 한편, 반응후의 포집 가스를 가스 크로마토그라피로 분석한 결과 반응생성물은 CO와  $\text{O}_2$ 임을 알 수 있었으며,  $\text{CO}_2$ 의 전환과정에 관련된 주된 반응식은 다음과 같이 생각된다.

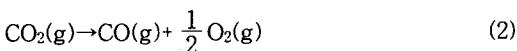


그림 8은 혼합가스( $\text{CO}_2/\text{H}_2=1/3$ )의 방전전력의 변화에 대한 전화율을 나타낸다. 혼합가스의 경우에도 일정 가스 압력하의  $\text{CO}_2$ 의 전화율은 방전 개시후 급격히 증가하며, 방전전력이 증가함에 따라 완만히 증가하여, 1Torr 및 330W의 압력과 방전전력 조건하에서 약 40% 정도의 전화율을 나타내었다. 한편, 동일한 압력 조건하에서 방전전력의 변화에 대한 순수  $\text{CO}_2$ 와 혼합가스의 전화율을 그림 9에 비교하고 있다. 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 일정 방전전력하의 혼합가스의 전화율은 순수  $\text{CO}_2$ 에 비해 약 10% 이상 증가하고 있으며, 더욱이 혼합가스의 비가  $\text{CO}_2/\text{H}_2=1/9$ 의 경우가 1/3의 경우에 비해 보다 높은 전화율을 보이고 있다.

한편, Matsumaru[6]등은 교류 글로우 방전에 의한 탄산가스 환원에 관한 연구 결과, 순수  $\text{CO}_2$ 에 비해 혼합가스의 환원율이 양호하며, 이것은 순수  $\text{CO}_2$ 의 경우 탄산가스 분자의 해리시 발생한 산소 원자가 수소와 결합하지 않고, 일산화탄소 분자와 산소 원자가 결합하여 이산화탄소가 재생성되는 것과 같은 역반응을 일으키기 때문으로 생각하였다. 본 연구의 경우 이와 같은 역반응의 유무 및 역반응의 정도는 확인하지 않았으나, 다만 그림 6의 혼합가스의 방전 특성에서 일정 방전전압하에서의 전류는 순수  $\text{CO}_2$ 의 그것에 비하여 약간 증가하고 있음을 알 수 있었으며, 이러한 방전특성의 결과로부터 순수  $\text{CO}_2$ 의 전환특성에 비해 혼합가스의 경우가 보다 활발한 전환반응을 야기할 것으로 예상되었다. 그림 9의 결과는 이러한 방전특성의 결과에 모순되지 않는다. 더욱이

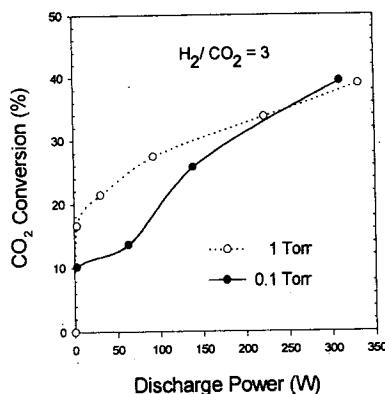


그림 8. 방전전력의 변화에 대한 혼합가스의 전화율  
Fig. 8. Variation of  $\text{CO}_2$  conversion with discharge power for mixed gas

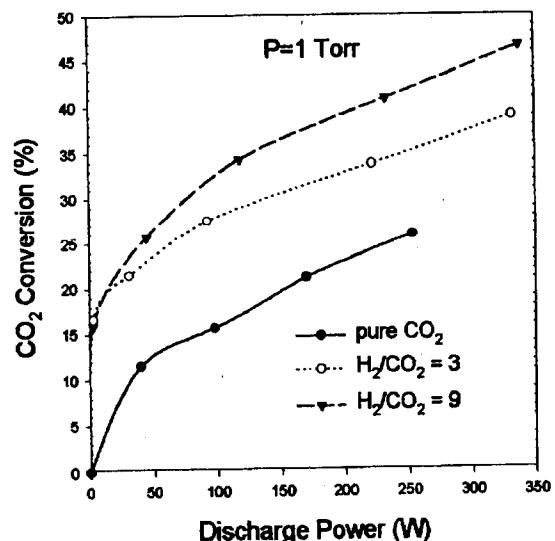


그림 9. 일정 압력하의 각종 기체의 전화율 비교  
Fig. 9. Comparison of  $\text{CO}_2$  conversion at a given pressure

일정 압력 하에서 수소 분자의 분압비가 높을수록 전화율이 양호한 사실이 전화율의 방전특성 의존성을 뒷받침해 주는 결과로 생각된다. 한편, 그림 10에 1Torr의 가스압력하의 혼합가스의 생성물 분포를 나타낸다. 그림으로부터 주요 생성물은 CO,  $\text{O}_2$  및  $\text{CH}_4$ 정도임을 알 수 있으며, 특히  $\text{O}_2$  와  $\text{CH}_4$ 는 방전전력의 증가에 관계없이 각각 약 4% 및 1% 정도였

다. 혼합가스의 경우, 중합반응등의 가능성을 배제할 수는 없으나 그림으로부터 주된 반응식은 다음과 같이 생각된다.

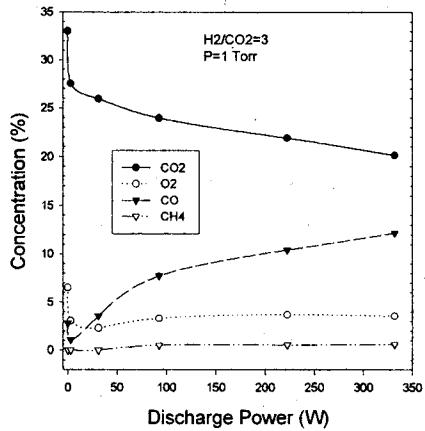


그림 10. 혼합가스의 생성물 분포

Fig. 10. Product distributions with discharge power for mixed gas

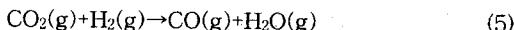
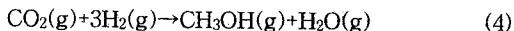
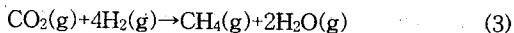


그림 11에 단위시간 단위전력당의 기체의 반응량을 다음의 식에 의해 에너지 수율로 정의하여, 순수  $\text{CO}_2$ 의 압력 변화에 대한 에너지 수율을 나타내었다.

$$\text{에너지수율} = \frac{\text{CO}_2\text{유입유량(g/hr)} \times \text{CO}_2\text{전화율}}{\text{입력전력(W)}} \quad (6)$$

그림으로부터 압력이 증가할수록 에너지 수율은 증가하며 또한, 일정 압력하의 에너지 수율은 방전전력의 증가와 함께 감소하고 있음을 알 수 있다. 이것은 그림 8의  $\text{CO}_2$  전화율 특성에서 압력이 낮을수록 방전전력의 증가에 대한 전화율의 증가는 완만한 결과에 기인하는 것으로, 방전공간을 통과하는  $\text{CO}_2$ 량이 많을수록 단위시간당 보다 효과적인 전력소비가 이루어짐을 의미한다.

그림 12는 1Torr의 동일한 압력 하에서 순수  $\text{CO}_2$  및 혼합가스의 방전전력의 변화에 대한 에너지 수율을 나타낸다. 그림으로부터 순수  $\text{CO}_2$ 의 에너지 수율

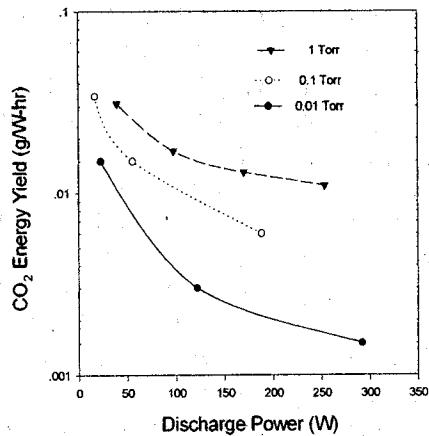
그림 11. 순수  $\text{CO}_2$ 의 에너지 수율

Fig. 11. Variation of energy yield with discharge power for  $\text{CO}_2$  gas

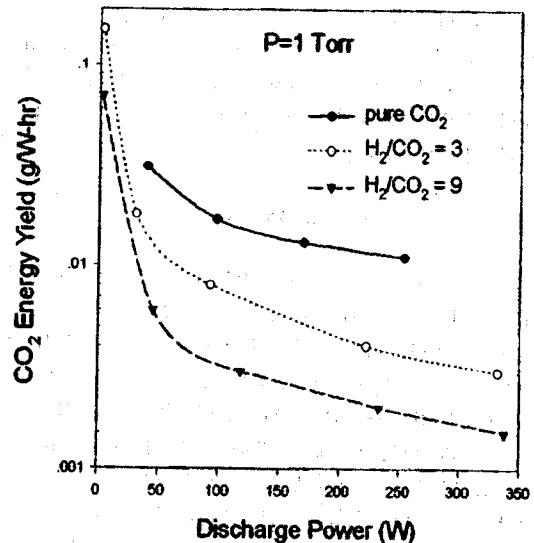


그림 12. 일정 압력하의 각종 기체의 에너지 수율

Fig. 12. Comparison of energy yields at a given pressure

이 혼합가스에 비해 전반적으로 높은 경향을 나타내며, 또한 방전전력이 증가함에 따라 각 기체의 에너지 수율은 감소하나, 기체의 종류에 따라 에너지 수율의 방전전력 의존성이 크게 차이가 있음을 알 수 있다. 즉, 혼합가스의 경우 방전전력의 증가에 대한 단위 전력당의 전환효율은 크게 감소하고 있으나,

순수 CO<sub>2</sub>의 경우 그 변화는 혼합가스의 그것에 비해 매우 미미한 정도이다. 이것은 순수 CO<sub>2</sub>의 경우 높은 전기 에너지 입력 하에서 값비싼 수소를 사용하지 않고, 보다 효율적인 반응이 가능함을 의미하는 것으로, 보다 실용적임을 알 수 있다. 한편, 혼합가스의 경우 수소의 함유비가 높을수록 에너지 수율은 감소하며, 이것은 수소가스 함유량이 높을 경우 CO<sub>2</sub>의 절대량이 상대적으로 적기 때문으로 생각된다. 그럼 4의 역률의 방전전압 및 전류의 의존성에서 방전전압 및 전류의 증가, 즉 방전전력이 증가하면 역률은 거의 1에 가까워 소비전력은 거의 플라즈마 벌크 내부에서 소비됨을 알 수 있었다. 이것은 방전전력이 증가함에 따라 플라즈마 벌크에 에너지가 집중되어 효과적인 가스의 전환 가능성을 의미하는 것이었다. 그러나 그림 8에서 알 수 있듯이 전환된 CO<sub>2</sub>량은 방전전력의 증가와 함께 증가하고 있으나 그 증가율은 완만하여, 에너지 수율은 감소하였다. 이에 대한 정확한 해석은 이루어지지 않았으나, 그림 5의 방전전류-전력 특성곡선에서 알 수 있듯이  $P=kl^2$ 의 관계가 성립하여 방전전력이 증가함에 따라 전류는 효과적으로 증가하지 않으며, 그 결과 전화율의 증가는 완만해지고 에너지 수율은 오히려 감소한 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

평판형 마그네트론 전극계에 대한 순수 CO<sub>2</sub> 및 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>의 혼합가스의 글로우 방전 특성 및 글로우 방전 플라즈마에 의한 탄산가스의 전환특성을 조사하였다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) CO<sub>2</sub>의 방전특성은 방전전압이 증가함에 따라 전류는 거의 선형적으로 증가하며, 일정 방전전압하의 전류는 압력이 감소함에 따라 약간 증가하는 경향을 나타내고 있다. 혼합가스의 방전특성은 순수 CO<sub>2</sub>의 그것과 유사하나, 일정 방전전압하의 전류는 순수 CO<sub>2</sub>에 비하여 높게 형성되었다.
- 2) 플라즈마의 형성과 함께 CO<sub>2</sub> 농도는 급격히 감소하였으며, 이후 방전전력이 증가함에 따라 완만히 감소하였다. 글로우 방전 개시에 의한 CO<sub>2</sub> 농도는 가스 압력이 낮아질수록 더욱 급격히 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 일정 방전전력하의 CO<sub>2</sub> 전환반응은 가스 압력이 낮아질수록 활발하여, 가스유량에 역비례함을 알 수 있었다. 최대 전화율은 가스압력과 방전전력이 0.01Torr 및 290W의 조건하에서 약 52%로 나타났다.
- 3) 혼합가스의 경우, 일정 방전전력하의 전화율은 순

수 CO<sub>2</sub>의 경우에 비하여 높았으며, 이러한 특성은 일정 가스압력하에서 수소의 분압비가 높을수록 두드러지는 경향을 보였다.

- 4) 순수 CO<sub>2</sub> 및 혼합가스의 일정 압력하의 에너지 수율은 방전전력의 증가와 함께 감소하였으며, 혼합가스의 경우 수소의 함유량이 높을수록 에너지 수율은 감소하는 경향을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 1996년과 1997년도 과학재단의 지원(핵심전문연구과제:961-0914-070-1,971-1109-062-2)에 의한 것으로 해당기관에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. Bernie M. Penetrante, Non-Thermal Plasma Techniques for Pollution Control, 1992, pp.1
2. 荒川裕測, “炭酸ガス問題と触媒の役割”, 触媒, Vol. 31, No.8, pp.558, 1989
3. M. Higashi, S. Uchida, N. Suzuki and K. Hujii, "Shoot Elimination and NOx and SOx Reduction in Diesel-Engin Exhaust by a Combination of Discharge Plasma and Oil Dynamics", IEEE Trans. on Plasma Science, Vol.20, No.1, pp.1~11, 1992
4. N. Boukhalfa, A. Goldman, M. Goldman and R. S. Sigmond, "Conversion du CO<sub>2</sub> en CO par decharge couronne dans des melanges air-CO<sub>2</sub>", Rev. Int. Hautes Temp Refract, Vol.26, pp.39, 1990
5. N. Boukhalfa, A. Goldman and M. Goldman, "CO<sub>2</sub> to CO conversion in corona discharge", in Proc. 8th Int. Conf. on Plasma Chem., pp.787~792, 1987
6. M. Matsumaru, T. Tamaki, K. Nemoto, K. Sasaki and S. Kagoshi, "Reduction of Carbondioxide by AC Glow Discharge", Trans. IEE Japan, Vol. 113-A, No.2, pp.77~81, 1993
7. H-R Weiss, "Plasma-induced dissociation of carbon dioxide", in Proc. 7th Int. Conf. on Plasma Chem., pp.383~388, 1985
8. H-R Weiss, "Generation of hydrocarbons and carbon monoxide in hydrogen-carbon dioxide glow discharges", Hydrogen Energy Prog., Vol. 3, pp.1291, 1986