

## 고주파유도결합에 의해 여기된 물플라즈마로부터 수소생산에서 메탄가스 첨가효과

### Effect of CH<sub>4</sub> addition to the H<sub>2</sub>O Plasma Excited by HF ICP for H<sub>2</sub> Production

김대운<sup>1</sup>, 정용호<sup>2</sup>, 추원일<sup>1</sup>, 장수욱<sup>2</sup>, 이봉주<sup>2</sup>, 김영호<sup>1</sup>, 이승현<sup>1</sup>, 권성구<sup>1,a</sup>  
(Dae-Woon Kim<sup>1</sup>, Yong-Ho Jung<sup>2</sup>, Won-Il Choo<sup>1</sup>, Soo-Ouk Jang<sup>2</sup>, Bong-Ju Lee<sup>2</sup>, Young-Ho Kim<sup>1</sup>,  
Seung-Heun Lee<sup>1</sup>, and Sung-Ku Kwon<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

Hydrogen was produced from water plasma excited in high frequency (HF) inductively coupled tubular reactor. Mass spectrometry was used to monitor gas phase species at various process conditions. Water dissociation rate depend on the process parameters such as ICP power, H<sub>2</sub>O flow-rate and process pressure. Water dissociation percent in ICP reactor decrease with increase of chamber pressure, while increase with increase of ICP power and H<sub>2</sub>O flow rate. The effect of CH<sub>4</sub> gas addition to a water plasma on the hydrogen production has been studied in a HF ICP tubular reactor. The main roles of CH<sub>4</sub> additive gas in H<sub>2</sub>O plasma are to react with O radical for forming CO<sub>x</sub> and CHO and resulting additional H<sub>2</sub> production. Furthermore, CH<sub>4</sub> additives in H<sub>2</sub>O plasma is to suppress reverse-reaction by scavenging O radical. But, process optimization is needed because CH<sub>4</sub> addition has some negative effects such as cost increase and CO<sub>x</sub> emission.

**Key Words** : H<sub>2</sub>O Plasma, HF ICP, H<sub>2</sub> production, CH<sub>4</sub> addition

#### 1. 서론

화석에너지를 기반으로 하는 현대의 문명은 화석자원의 고갈과 환경오염 및 온실가스의 배출에 따른 기후변화로 심각한 위기에 처해있다. 이를 해결하기 위해서는 자원고갈의 위험이 없고, 환경오염원의 배출이 없으며, 지역적으로 편재되지 않은 새로운 대체에너지의 확보가 필수적이다. 수소는 다양한 기술과 원료로부터 생산이 가능하며, 특히 무한정한 자원인 물을 원료로 하며, 사용 후에는 다시 물로 재순환되기 때문에 자원고갈의 위험이

없으며, 저장에 따른 손실이 없고, 수송이 용이하며, 높은 전환효율의 연료전지를 이용하여 전기로 전환이 가능한 친환경적인 에너지원이다. 또한 기존의 화석연료기반의 인프라와 가장 잘 부합되는 연료이기 때문에, 향후 화석연료를 대체할 수 있는 에너지 자원으로서는 큰 주목을 받고 있으며, 선진각국은 관련 핵심원천기술의 확보를 위하여 연구에 진력하고 있다.

현재 상용화 되어있는 수소 생산기술은 화석연료의 개질을 통한 수소생산[1,2]과 석유정제와 석유화학산업에서 발생하는 부산물을 통한 생산이 전체 생산량의 약 95 %를 차지하나, 순도가 낮고, 화석연료에 의존하며, 생산과정에서 온실가스가 배출되는 단점을 가지고 있다. 장기적으로는 환경부하를 유발하지 않고, 화석연료에 의존하지 않는 수소제조방법의 개발이 바람직하다. 이러한 방법으로는 청정하고, 에너지 효율이 높은 물의 전기분해를 통한 수소제조기술이 적합하여 활발히 연구되고

1. 군산대학교 신소재공학파  
(전북 군산시 미룡동 산 68)  
2. 국가핵융합연구소 응용기술연구실  
a. Corresponding Author : skkwon@kunsan.ac.kr  
접수일자 : 2009. 3. 23  
1차 심사 : 2009. 4. 20  
심사완료 : 2009. 4. 23

있다. 현재 이 방법은 에너지 변환효율이 약 60~70 %로 비교적 높고[3], 고순도 수소를 제조할 수 있다는 장점으로 현재 전체 수소생산의 약 5 %를 차지하고 있으나, 여전히 높은 제조비용과 장치 대형화의 어려움, 느린 응답성, 고가의 전극재료 및 높은 유지관리비용 등의 단점이 존재하기 때문에 이를 개선하기 위한 연구가 많이 진행되고 있다. 응답성이 빠르고, 에너지 효율이 높은 새로운 방법으로 플라즈마를 이용하여 물로부터 수소를 직접 제조하는 방법이 연구되고 있으나[4], 전기분해 방법에 비하여 에너지 효율이 낮은 것이 단점이다. 이를 보완하기 위하여 플라즈마와 촉매를 동시에 사용하는 방법이 활발히 연구되고 있으며, 촉매의 효율과 내구성 증진을 위한 연구가 진행되어, 많은 개선이 이루어지고 있다[5-7]. 또한 플라즈마의 안정성 증진과 기상반응의 효율을 높이기 위하여 Ar, He 이나 N<sub>2</sub> 등의 첨가제 가스를 활용하고자 하는 연구도 활발히 이루어지고 있다[6,8].

본 연구에서는 플라즈마를 이용하여 물로부터 수소를 제조하는 기존의 연구에서 상대적으로 연구가 적게 이루어진 고주파 유도결합플라즈마를 이용한 고밀도 플라즈마의 가능성을 실험하고, 첨가가스로 기존의 불활성 N<sub>2</sub>, He나 Ar 외에 반응성 첨가가스로 CH<sub>4</sub> 를 첨가하였을 때, 플라즈마 내에서의 물분해 거동과 수소생성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 실험장치

그림 1에 물로부터 수소를 제조하기 위하여 본 연구실에서 설계·제작한 유도결합방식의 고밀도플라즈마 실험장치의 개략도와 사진을 나타내었다.

반응기는 외경이 38 mm이고, 두께가 3 mm인 고순도 석영관을 사용하였으며, 반응기 길이는 600 mm로 하였다.

반응기 중앙에 유도결합방식으로 고주파를 인가하기 위하여 1/4인치 Copper Tube를 사용하여 코일안테나를 설치하였으며, 고전류로 인해 안테나가 가열되면 플라즈마 발생효율이 저하되기 때문에 구리관내부로 냉각수를 공급하였다. 저전자온도와 고밀도 플라즈마 발생에 유리한 27.12 MHz의 주파수와 600 Watt의 출력을 가지는 영신 알에프사의 고주파발생기(한국, YSR-03-06MF)를 사용하였으며, 플라즈마 정합은 동사의 AMN-100을 사용하였다. 반응기의 압력은 MDC사의 butterfly valve 를 이용하여 조절하였다. 진공도 측정은 가스 종류

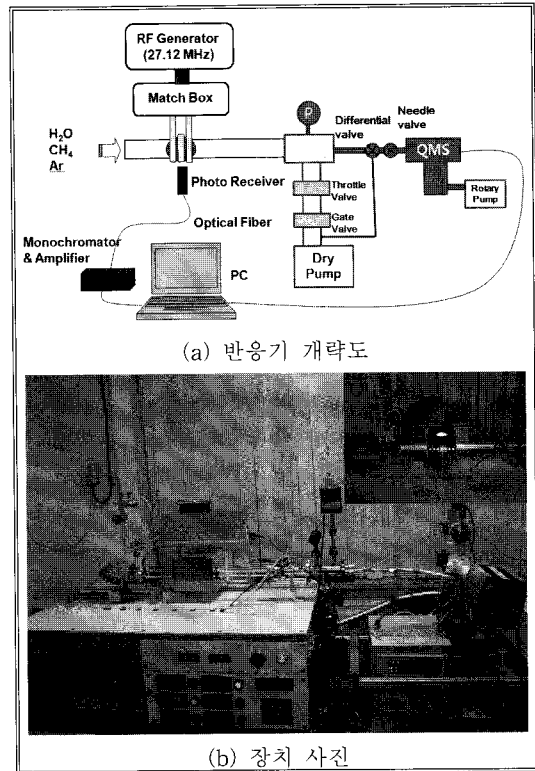


그림 1. 수소제조용 고밀도플라즈마실험장치 (a) 개략도 및 (b) 장치사진.

Fig. 1. High density plasma apparatus for H<sub>2</sub> generation. (a) schematic diagram, (b) photograph.

의 영향을 받지 않는 capacitance 방식의 Baratron gauge (MKS, USA)를 채용하였으며, 진공펌프는 펌프오일의 확산에 의한 오염 가능성을 배제하기 위하여 배기량 8000 l/min의 Alcatel 113 (Alcatel, Fr) 건식펌프를 사용하였다. 반응가스의 성분분석을 위하여 인피콘(INFICON)사의 H100M 사극자 질량분석기를 사용하였으며, 실험 중에는 분석기 압력을 10<sup>-7</sup> mTorr로 유지하였으며, 이온검출에는 electron multiplier를 사용 하였다.

### 2.2 실험방법

실험에 사용된 물은 ELGA사의 Purelab option-Q 초순수제조기를 사용하여 비저항이 18 MΩ·cm 이상의 초순수를 제조하여 사용하였다. 반응기로 수증기를 정량공급하기 위하여 Sus316L로 제작한 canister(D: 50 mm, H: 150 mm)에 약 150 cc의 초순수를 충전한 후에 가열렌드로 canister의 온도

를 정밀하게 조절하는 방법을 채택하였다. 분당 공급되는 수증기의 양을 정확화하기 위하여 canister의 온도와 반응기 압력을 일정하게 유지하고 약 10시간 수증기를 반응기로 공급한 후에 canister 내의 초순수 감소량을 시간으로 나눈 후에 sccm (standard cubic centimeter per minute) 단위로 환산하였다. Canister 온도에 따른 공급유량을 그림 2에 나타내었다. CH<sub>4</sub> 첨가가스는 4 N(99.99 %)의 고순도를 사용하였으며, 공급유량은 MFC(mass flow controller)를 사용하여 5~20 sccm의 범위에서 조절하였다. 반응기의 압력은 MDC사의 butterfly valve를 사용하여 300~500 mTorr의 범위에서 조절하였으며, 설정된 유량과 반응기 압력이 안정화 된 후에 고주파 출력을 설정하고, 출력을 인가하면, 고주파 정합이 자동으로 이루어지면서 0.5초 이내에 플라즈마가 안정화되면서 수소가 생성된다. 생성된 분해가스들은 건식진공펌프와 wet scrubber를 통하여 배기된다. 수증기의 분해율과 수소생성율은 관형반응기의 배기부에 설치된 샘플포트를 통해 실시간 추출한 배기가스를 사극자 질량분석기로 분석하여 평가하였다. 배기가스 중에 포함된 각 성분의 정량분석을 위하여 Ar 가스를 5 sccm 첨가하였다. 사극자질량분석기에서 측정된 값은 Ar 가스의 량을 기준으로 비교하였으며, 분석된 각각의 분해종들의 측정값들은 질량분석기의 감도인자를 이용하여 보정하였다. 사극자질량분석기에서 사용한 이온화 수율, 투과인자와 감도인자를 표 1에 나타내었다.

실험은 먼저 반응기 안의 불순물을 제거하기 위하여 Ar 가스와 진공을 사용하여 충분히 퍼지한

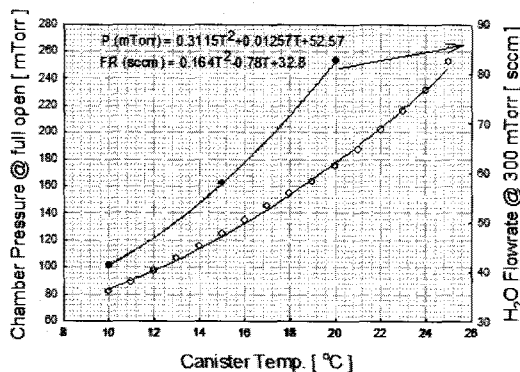


그림 2. Canister의 온도에 따른 반응기 압력과 수증기 공급유량 거동.

Fig. 2. Reactor pressure and H<sub>2</sub>O flowrate as a function of canister temperature.

표 1. 사극자질량분석기에서의 보정인자.

Table 1. Correction factor of QMS.

Factors Species	I Ionization Yield	T Transmissi on Factor	S (×I) Sensitivity Factor
H <sub>2</sub> (2)	0.3052	6.2000	1.8922
O (16)	0.9926	3.4000	3.3748
OH (17)	1.0417	3.2000	3.3334
H <sub>2</sub> O (18)	1.0908	3.0000	3.2724
O <sub>2</sub> (32)	1.7782	0.9576	1.7028
Ar (40)	2.1710	0.8736	1.8966

후에, 설정된 수증기 유량과 CH<sub>4</sub> 가스의 유량을 canister의 온도와 MFC를 사용하여 설정하고, 반응기 압력을 butterfly valve를 이용하여 조절한 후에, QMS로 반응기 내의 기체를 채취하여 분석하였다. 계속해서 ICP power를 50 W로 인가하고, 안정화 후에 질량분석기를 이용하여 반응가스를 분석한 후에 다시 ICP power를 100 W로 50 W씩 400 W까지 증가하면서 같은 실험을 반복한 후에 다시 power를 50 W씩 내리면서 배기가스성분을 측정하면서, 같은 조건에서의 측정값을 비교하여 실험에서 발생하는 오차를 최소화 하였다. 반응기의 분위기를 일정하게 유지하기 위하여 본 실험과 동일한 조건에서 2회 이상의 예비실험을 실시하여 측정값이 일정해지는 시점에서 본 실험을 실시한 결과 실험의 재현성과 결과의 신뢰성을 확보할 수 있었다. 본 실험에 사용된 공정변수와 각 변수의 실험범위를 표 2에 정리하여 나타내었다.

표 2. 실험변수 및 범위.

Table 2. Experimental parameters and range.

Parameter	Range	Unit
VHF ICP Power	0 ~ 400	Watt
H <sub>2</sub> O Flow rate	58	sccm
CH <sub>4</sub> Flow rate	0 ~ 20	sccm
Pressure	300 ~ 500	mTorr
Canister Temp	20	°C

### 3. 결과 및 고찰

고주파 유도결합 플라즈마 (HF ICP) 에서의 물 분해 특성은 그림 3에서와 같이 세 영역으로 구분되어질 수 있다. 낮은 ICP Power에서의 플라즈마 생성 영역 즉, E-mode 플라즈마 방전모드와 ICP Power 증가에 의한 플라즈마의 선형 증가영역 즉,

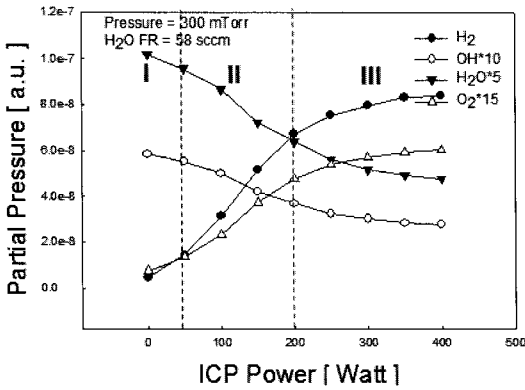


그림 3. ICP power에 따른 물분해 종의 분압거동 (H<sub>2</sub>O flow rate : 58 sccm, Reactor pressure : 300 mTorr).

Fig. 3. Partial pressure of water splitted species as a function of ICP power(H<sub>2</sub>O flow rate : 58 sccm, Reactor pressure : 300 mTorr).

H-mode 플라즈마 방전모드 영역 및 높은 플라즈마 파워에서의 포화 영역으로 구분이 가능하다. 첫 번째 플라즈마 생성 영역(E-mode)에서는 낮은 플라즈마 밀도와 낮은 H<sub>2</sub>O 분해효율 및 극부적인 플라즈마 발생이 특징이며, 두 번째 선형 성장 영역(H-mode)에서는 중간 정도의 플라즈마 밀도와 물 분해효율을 보이며, 플라즈마의 부피는 출력에 따라 선형적으로 성장하는 특성을 보여준다. 마지막으로 세 번째 포화 영역에서는 높은 플라즈마 밀도와 높은 H<sub>2</sub>O 분해효율을 나타내며, 출력증가에 따른 플라즈마의 부피증가는 없고, 발광에 의한 에너지 손실이 증가하는 특징을 나타내며, 에너지 효율이 낮아지는 특성을 보여준다. HF ICP Power가 400 W 일 때 물분해효율은 약 55 %임을 알 수 있다.

물 플라즈마에서 물분해 및 수소생성거동에 미치는 CH<sub>4</sub> gas의 첨가 효과를 살펴보았다. CH<sub>4</sub> 가스는 천연가스의 주성분이며, 바이오매스에서도 생산이 용이하므로 비용이 저렴하나, 온실가스이기 때문에 대기 중에 방출이 억제되어야 되는 가스성분이다. 또한 CH<sub>4</sub>는 천연가스의 수증기 개질에 의한 수소제조에서 수소공급의 주요성분이며, 산화반응시 발열반응으로 에너지를 방출한다. 물로부터 수소를 제조하기 위해서는 물 1 mol당 약 250 KJ의 에너지가 요구되며, 이는 분자 1개당 약 2.5 eV의 에너지가 필요하다. 이러한 큰 에너지를 플라즈마만으로 충분히 공급하기 어렵기 때문에 분해효

율이 저하될 수 있는데, CH<sub>4</sub>를 첨가할 경우에 CH<sub>4</sub> 1 mol 이 부분산화에 의하여 CO + H<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub> 가 될 경우는 약 36 kJ/mol 의 에너지를 방출하고, CO<sub>2</sub> 로 완전 산화할 경우에는 약 319 kJ/mol 의 에너지를 방출하며, 평균적으로는 100 kJ/mol 의 에너지를 방출하여 물분해에 필요한 에너지를 공급할 수 있고, 분해반응을 통하여 수소를 추가로 공급하는 효과도 있기 때문에, 첨가제로 선정하였다.

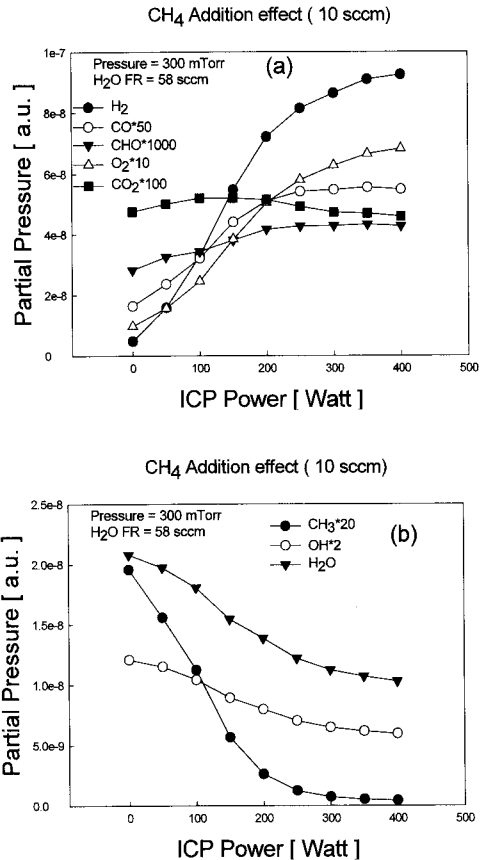


그림 4. ICP power 와 CH<sub>4</sub> 첨가에 따른 (a) 생성 종의 분압거동과 (b) 반응종의 분압거동 (Pressure : 300 mTorr, H<sub>2</sub>O flow rate : 58 sccm, CH<sub>4</sub> flow rate : 10 sccm).

Fig. 4. With the addition of CH<sub>4</sub> 10 sccm, partial pressure of (a) produced species and (b) reacted species as a function of ICP power. (Pressure : 300 mTorr, H<sub>2</sub>O flow rate : 58 sccm, CH<sub>4</sub> flow rate : 10 sccm)

그림 4는 CH<sub>4</sub> 10 sccm 을 물 58 sccm 에 첨가 하였을 때, ICP power에 따른 분해거동을 사극자 질량분석기를 이용하여 분석한 결과이다. ICP power가 증가하여 약 300 Watt 이상이 인가되면 CH<sub>4</sub>는 95 % 이상 분해되고, 반응생성물에서의 CO/CO<sub>2</sub>의 비율이 약 2가 되었으며, 물분해율은 약 50 % 가량 되었다. 그림 4를 보면, 파워가 증가함에 따라 플라즈마 내에서 메탄의 분해율이 매우 빠르게 증가하기 때문에, 상대적으로 플라즈마 에너지를 메탄이 우선적으로 흡수함을 알 수 있었으며, 산소라디칼의 양이 상대적으로 감소한 결과로부터 메탄과의 산화반응에 의해서 소모되었다는 것을 알 수 있었다. 이렇게 물분해에서 메탄이 산소를 우선적으로 소모할 경우 산소와 수소의 재결합 반응이 억제되어 생성된 수소가 분리할 때까지 안정할 것으로 기대되어 진다. 전체적인 반응은 아래의 반응식과 같이 일어나는 것으로 관찰되었다.

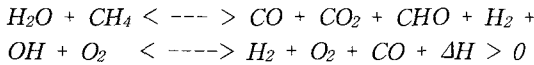


그림 5(a)는 반응기 압력이 300 mTorr, 반응기 온도가 300 °C 이고 H<sub>2</sub>O 유량이 58 sccm 인 조건에서, CH<sub>4</sub>를 각각 0, 5, 10, 15, 20 sccm 으로 증가시키면서 각각의 메탄 첨가조건에서 ICP power 증가에 따른 수소생성량의 변화를 QMS를 이용하여 관찰한 결과이다.

낮은 ICP power에서는 메탄가스 첨가에 의한 수소 생성량의 증가가 미미하였지만 높은 파워에서는 메탄 첨가량이 증가함에 따라 수소생성량이 증가하는 경향을 나타내었으나, 처음에 기대한 만큼 수소생성량이 증가하지 않았다. 이러한 원인은 그림 4를 보면 쉽게 이해할 수 있다. 낮은 파워에서는 CH<sub>4</sub>가 우선적으로 플라즈마 파워를 흡수하여 분해되기 때문에 물분해율이 메탄이 없을 때 보다 크게 감소하게 되어 생산되는 수소의 총량은 물분해율의 감소에 따른 수소생성량의 감소로 인하여 메탄분해에 의한 수소생성량 증가효과가 상쇄되어 결과적으로 수소생성량의 증가는 미미한 증가에 그쳤다. 높은 파워 조건에서는 메탄이 거의 분해된 상태이기 때문에 인가된 파워의 많은 부분을 물이 흡수할 수 있기 때문에 물분해율이 다시 증가하게 되어 총 수소생성율이 증가하게 되는 메탄첨가효과가 나타난다. 그러나, 메탄에서 분해된 여러종들에 의한 파워의 추가흡수와 발광에 의한 에너지 손실이 증가함에 따라 물만을 공급했을 때에 비하여 물분해율이 다소 감소하는 경향을 나타내어 총

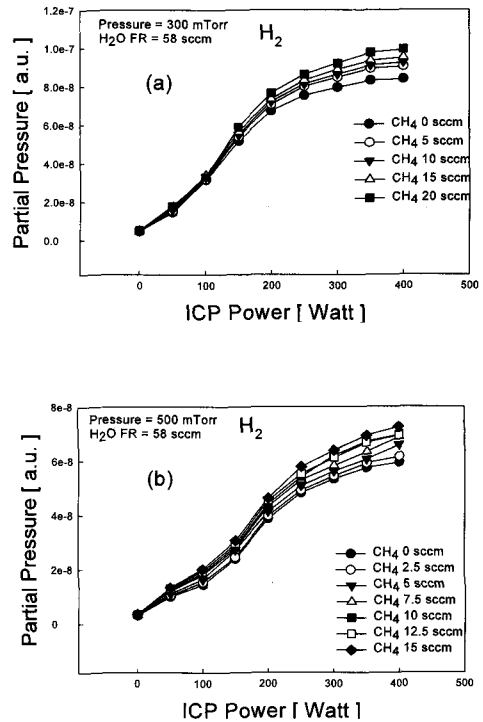


그림 5. ICP power와 CH<sub>4</sub> 첨가에 따른 수소 생성거동 (a) 300 mTorr, (b) 500 mTorr  
 Fig. 5. H<sub>2</sub> partial pressure with the increase of ICP power and CH<sub>4</sub> flow rate, respectively. (a) 300 mTorr, (b) 500 mTorr

수소 생성량이 기대보다 크지 않은 것으로 나타났다. 그림 5(b)는 동일조건에서 반응기 압력을 500 mTorr로 증가시킨 경우에 충돌에 의한 손실이 더욱 커져서 수소생성율의 증가폭이 오히려 감소하는 결과를 나타내었다.

그림 6(a)와 (b)는 그림 5(a)와 (b)에서 ICP power 가 400 Watt인 조건에서 메탄 첨가에 따른 수소생성율을 메탄이 첨가되지 않은 경우를 100으로 정규화하여 나타낸 그림이다. 그림 6을 보면 메탄이 20 % 첨가되었을 때, 300 mTorr 조건에서는 약 22 % 정도 수소생성량이 증가하였으며, 500 mTorr 조건에서는 약 18 % 정도 증가한 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 메탄을 첨가에 따른 수소생성량의 증가가 크지 않음을 알 수 있었으며, 반응기 압력이 증가함에 따라 수소생성 효율이 다소 감소하는 경향을 나타냄을 알 수 있었다.

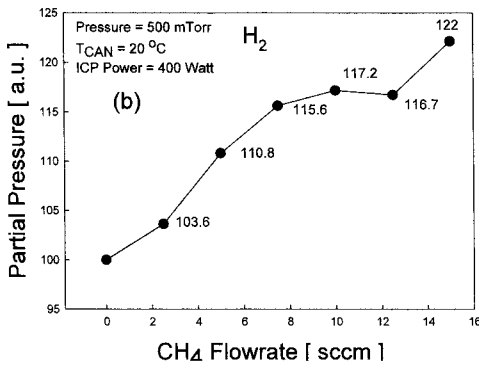
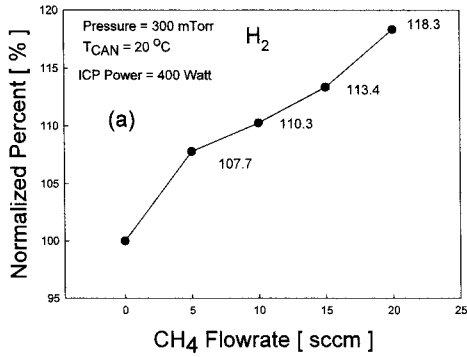


그림 6. CH<sub>4</sub> 첨가에 따른 수소 생성율의 거동의 정규화(CH<sub>4</sub> 0 sccm, 400 Watt 기준으로 정규화).

(a) 300 mTorr, (b) 500 mTorr

Fig. 6. Normalized H<sub>2</sub> partial pressure as a function of CH<sub>4</sub> flow rate(Reference conditions : CH<sub>4</sub> 0 sccm, 400 Watt).

(a) 300 mTorr, (b) 500 mTorr

그림 7(a)와 (b)는 반응기 압력이 각각 300 mTorr 와 500 mTorr 일 때 CH<sub>4</sub> 첨가량에 따른 H<sub>2</sub>O와 CH<sub>4</sub>의 분해거동과 나타난 그래프이다. 메탄 첨가량이 증가할수록 물분해율이 감소하는 것을 알 수 있으며, 반응기 압력이 증가하면 평균에너지가 낮아져 물분해율의 감소폭이 더욱 커짐을 알 수 있었다. 이것으로부터 그림 6에서 수소생성율이 크게 증가하지 않는 원인을 간접적으로 확인할 수 있었다. H<sub>2</sub>O 분해율은 CH<sub>4</sub> 유량이 증가 할수록 감소하는 경향을 보이는 반면, CH<sub>4</sub>의 분해율은 파워가 증가함에 따라 빠르게 분해가 완료되어 포화되는 거동을 보이며, 반응기 압력에 영향을 거의 받지 않았다.

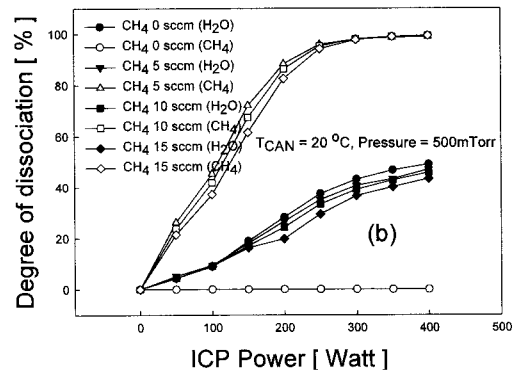
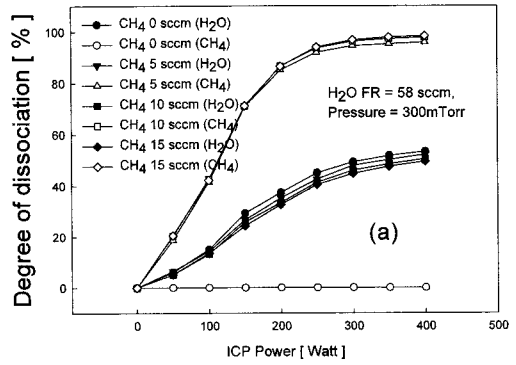


그림 7. ICP power와 CH<sub>4</sub> 첨가에 따른 H<sub>2</sub>O와 CH<sub>4</sub>의 분해거동.

(a) 300 mTorr, (b) 500 mTorr

Fig. 7. Degree of dissociation of H<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> with the increase of CH<sub>4</sub> flow rate and ICP power.

(a) 300 mTorr, (b) 500 mTorr

#### 4. 결론

고주파 유도결합플라즈마 여기 물분해 실험장치를 제작하고 실험한 결과 약 55%의 양호한 물분해율을 나타냄에 따라 플라즈마를 이용하여 물로부터 직접수소를 제조하는 기술의 가능성을 확인할 수 있었다. 또한 CH<sub>4</sub> gas 첨가에 따른 수소 생성거동과 플라즈마 반응에 미치는 영향을 조사하였다.

ICP power가 증가함에 따라 플라즈마는 반응제한영역, 선형증가영역, 포화영역으로 구분되었으며, 에너지 효율은 선형증가영역에서 가장 높고, 수소생성량은 포화영역에서 가장 많이 생성됨을 알 수 있었다. CH<sub>4</sub> 가스를 첨가한 경우, 메탄가스는 낮은

플라즈마 파워에서 먼저 분해되면서 물분해율을 감소시키는 역할을 하여 전체적인 수소생성량의 중대에는 크게 기여하지 않았지만, 산소라디칼을 소모함으로써, 분해생성물의 역반응을 억제하는 기능을 하는 것으로 나타났다.

### 감사의 글

본 연구는 국가 핵융합 연구소의 기초연구지원 프로젝트의 지원으로 수행되었습니다.

### 참고 문헌

- [1] T. Kodama, A. Funatoh, T. Shimizu, and Y. Kitayama, "Metal-oxide-catalyzed CO<sub>2</sub> gasification of coal using a solar furnace simulator", *Energy Fuels*, Vol. 14, No. 6, p. 1323, 2000.
- [2] V. Anikeev, A. Bobrin, J. Ortner, S. Schmidt, K. H. Funken, and N. Kuzin, "Catalytic thermochemical reactor/receiver for solar reforming of natural gas: Design and performance", *Solar Energy*, Vol. 63, No. 2, p. 97, 1988.
- [3] D. Pletcher and F. C. Walsh, "Industrial Electrochemistry", 2nd Ed., Chapman and Hall, 1990.
- [4] X. Chen, M. Marquez, J. Rozak, C. Marun, J. Luo, S. L. Suib, Y. Hayashi, and H. Matsumoto, "H<sub>2</sub>O splitting in tubular plasma reactors", *J. Catal.*, Vol. 178, No. 1, p. 372, 1998.
- [5] X. Chen, S. L. Suib, Y. Hayashi, and H. Matsumoto, "H<sub>2</sub>O splitting in tubular PACT (Plasma and catalyst integrated technologies) Reactors", *J. Catal.*, Vol. 201, No. 2, p. 198, 2001.
- [6] S. L. Suib, S. L. Brock, M. Marquez, J. Luo, H. Matsumoto, and Y. Hayashi, "Efficient catalytic plasma activation of CO<sub>2</sub>, NO, and H<sub>2</sub>O", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 102, No. 48, p. 9661, 1998.
- [7] J. Luo, S. L. Suib, Y. Hayashi, and H. Matsumoto, "Emission spectroscopic studies of plasma-induced NO decomposition and water splitting", *J. Phys. Chem. A*, Vol. 103, No. 31, p. 6151, 1999.
- [8] J. Y. Park, J. S. Kim, J. G. Jung, H. S. Goh, S. H. Park, and H. W. Lee, "The hydrogen generation's characteristics using plasma reactor of multi-needle electrode type", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 17, No. 11, p. 1246, 2004.