Appl. Chem. Eng., Vol. 26, No. 3, June 2015, 306-310
http://dx.doi.org/10.14478/ace.2015.1027

Article

DC 열플라즈마를 이용하여 제조된 산화철 나노입자의 광 전기화학적 물분해 효율 증가연구

이철호 · 이동은 · 김선규 · 유현석 · 최진섭†

인하대학교 화학·화학공학 융합학과
(2015년 3월 5일 접수, 2015년 3월 29일 심사, 2015년 4월 8일 채택)

Photoelectrochemical Performance of Hematite Nanoparticles Synthesized by a DC Thermal Plasma Process

Chulho Lee, Dongeun Lee, Sunkyu Kim, Hyeonseok Yoo, and Jinsub Choi†

Department of Chemistry and Chemical Engineering, Inha University, 100 Inha-ro, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea
(Received March 5, 2015; Revised March 29, 2015; Accepted April 8, 2015)

초 록

본 연구에서는 광 전기화학적 물 분해 전극 재료로 이용되는 산화철(Fe_2O_3, hematite)을 표면적을 크게 하기 위하여 DC 열플라즈마 장치를 이용하여 나노입자로 합성한 후 전극을 제조 시 binder의 종류 및 조성을 다르게 하여 염기성 전해질에서 각각의 물 분해 효율을 측정하는 실험을 진행하였으며 질소 도핑을 통해 질소가 산화철의 광전기화학 반응에 끼치는 영향을 확인하였다. 산화철 전극을 제조하여 solar simulator를 이용한 LSV 실험을 통해 각 전극의 onset potential 및 설정한 전압 범위에서의 최대 전류밀도를 측정하였으며, 전극의 내구성 평가를 위하여 LSV 실험을 반복하여 진행하였다. CMC (carboxymethyl cellulose)를 50 : 1의 비율로 섞어 binder로 이용한 산화철 전극이 가장 높은 전류밀도인 12 mA/cm^{2}의 전류밀도를 나타내었고, CMC를 20 : 1 비율로 섞은 binder를 이용할 시 3 mA/cm^{2}의 초기 전류밀도를 가지고 약 20회의 반복 실험을 견뎌내는 내구성을 나타내었다. 질소의 도핑이 산화철 나노입자의 광 전기화학적 반응에 끼치는 영향은 미미한 것으로 확인되었다.

Abstract

In this research, hematite nanoparticles were synthesized by DC thermal plasma process to increase the overall surface area. The effect of binders on hematite electrodes was investigated by changing the type and composition of binders when preparing electrodes. Nitrogen gas was also added to the DC thermal plasma process in order to dope the hematite with N for enhancing photoelectrochemical properties of hematite nanoparticles. The efficiency of water splitting reaction was measured by linear sweep voltammetry (LSV) under solar simulator. In LSV measurements, the onset potential and maximum current density at a fixed voltage were measured. The durability of electrodes was checked by repeating LSV measurements. CMC (carboxymethyl cellulose) binder with 50 : 1 composition exhibits the highest current density of 12 mA/cm^2 and CMC binder with 20 : 1 composition, showing the initial current density of 3 mA/cm^2, endures 20 times of repetitive LSV measurements. Effects of nitrogen doping on hematite nanoparticles were proven to be insignificant.

Keywords: *Hematite, Water splitting, Photoelectrochemistry, Binder, Oxygen evolution reaction*

1. 서 론

화석연료의 이용으로 현대 산업의 규모는 비약적으로 발전되어 왔지만, 그에 따른 부작용으로 환경오염이 발생하게 되었다. 환경 문제의 발생의 대안으로 많은 사람들은 이전부터 깨끗한 에너지원을 찾아왔고, 그 해답 중 하나로 물을 분해하여 나오는 수소 에너지를 이용하는 수소 에너지의 이용이 크게 대두되었다[1]. 물 분해는 초창기의 직접적인 전기분해의 반응에서부터 현재의 광전기화학을 이용한 반응까지 많은 방식을 통해 이용되고 있다[2,3]. 광전기화학에 초점을 맞추면, 물 분해가 가능한 전압의 범위는 표준수소전극(standard hydrogen electrode) 기준으로 1.23 V 이상으로 알려져 있다. 이 범위에 알맞은 밴드갭(band gap) 및 밴드 위치를 가진 물질을 재료로 이용하면 태양광을 쪼이는 것만으로도 물 분해 반응이 일어나 손쉽게 수소 및 산소를 얻을 수 있다[4]. 광 전기화학적 물 분해 반응에 이용되는 물질은 주로 TiO_2[5,6], WO_3[7], ZnO[8,9], CdS[10,11], Fe_2O_3[12-16] 등 여러 종류가 있다. 이 중 산화철(Fe_2O_3, hematite)은 이전부터 낮은 밴드

† Corresponding Author: Inha University,
Department of Chemistry and Chemical Engineering, 100 Inha-ro, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea
Tel: +82-32-860-7476 e-mail: jinsub@inha.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2014 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

Table 1. Conditions for Operating Plasma

	Undoped hematite	N-doped hematite
Power	10.4 kW	10.4 kW
Plasma gas	Ar 15 L/min	Ar 15 L/min
Carrier gas	Ar 6 L/min	Ar 6 L/min
Doping gas	-	NH_3 5 L/min

갭(1.9~2.2 eV) 및 안정적인 밴드 위치를 가진 물질로 물 분해 전극에 효과적인 물질로 이용되어 왔다. 광전기화학에 이용되는 산화철을 합성하는 방법 및 그에 따른 효율에 대한 연구가 많이 진행되어 왔다[12].

상기한 물질들의 경우뿐만 아니라 많은 반응에 이용되는 물질들의 특징 중에서는 단위 질량당 표면적이 매우 중요한 역할을 한다. 단위 질량당 표면적이 증가하면 물질을 잘 분산시켰을 때 같은 양을 이용하여도 반응이 일어날 수 있는 가용 면적이 더 커지기 때문이다. 표면적을 증가시키기 위해서는 템플릿을 토대로 하여 물질 제조 후 열처리 등을 통해 제거시키는 방법이나[17] 플라즈마를 이용하여 시료를 기화시켰다가 응축시켜 생성된 시료의 크기를 줄이는 방법들이 이용되고 있다[18]. 이런 방법을 통해 제조된 나노물질들은 Carbon black[19], ZnO[20], TiO_2[21], Ag[22] 등이 있다.

플라즈마 기술을 이용하여 나노물질을 제조하는 방법들은 플라즈마를 발생시키는 공정의 절차가 상대적으로 간단하며 순도가 높은 물질을 제조할 수 있으며, 높은 양산성을 가지고 있다는 장점을 가지고 있어 산업에서 관심을 보이고 있는 기술이지만, 아직까지는 대량생산을 포함한 기술이 완성되지 않았으며, 금속 및 금속 산화물 등의 물질에만 이용할 수 있고, 장비 및 기술 관련 초기 투자비용이 기존 방식의 비용보다 크다는 단점을 가지고 있다[18].

본 연구에서는 산화철을 나노입자로 제조하여 표면적을 극대화시키고 이에 따른 물 분해 효율을 높이기 위하여 DC 열플라즈마 장비를 이용한 산화철 나노입자의 합성 실험을 진행하였다. 그 후 표면 분석은 TEM 및 EDX를 통하여 측정하였고, 전기화학적 특성을 확인하기 위하여 기판 제조 후 3전극 시스템을 채용한 전기화학 실험을 진행하여 산소발생전위 및 전압에 따른 전류밀도를 확인하였다.

2. 실 험

2.1. 산화철 나노입자 제조

철 입자(Sigma Aldrich) 50 g을 DC 열플라즈마 장비에 주입하여 플라즈마를 생성시켜 나노입자로 제조하였다. 플라즈마의 운용 조건을 Table 1에 나타내었다. 위와 같은 조건으로 합성된 철 나노입자를 수집하여 산화시키기 위해 450 ℃, 공기 분위기에서 1 h 동안 열처리를 진행하여 산화철 나노입자를 얻었다.

2.2. 산화철 전극 제조

합성한 산화철 나노입자를 광전기화학 실험에 사용하기 위해서 전극을 제조하였다. titanium disk (Sigma Aldrich)를 직경 1 cm의 원 형태로 절단하여 기판으로 이용하였다. 기판 위에 산화철 나노입자와 carboxymethyl cellulose (CMC, MTI), polyaniline (Sigma Aldrich), polypyrrole (Sigma Aldrich), poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT : PSS, Sigma Aldrich) 등 각종 접착제를 질량비 7 : 3으로 배합한 후 고르게 도포한 후 65 ℃ 오븐에서 30 min 동안 건조시켰다. 대조군 설정을 위해 접착제로 polyvinylidene fluoride (PVDF, Sigma Aldrich), 용매로 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Sigma Aldrich)을 1 mL 사용하여 같은 방법으로 산화철 전극을 제조하였다.

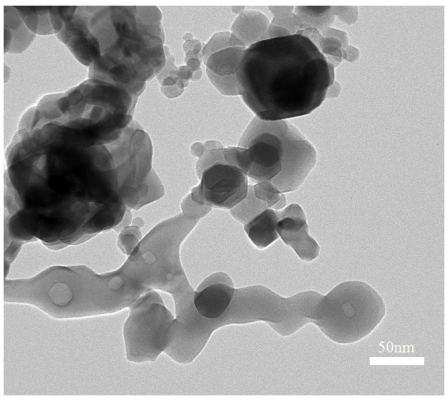


Figure 1. TEM image of synthesized hematite nanoparticles.

2.3. 산화철 나노입자의 전기화학적 특성 분석

제조한 산화철을 transmission electron microscope (TEM, JEM-2100F, JEOL)을 통해 입자 형상을 관찰하였고, 전극의 전기화학적 특성을 분석하기 위해 potentiostat (PGSTAT 302N, Autolab) 및 solar simulator (Model 69911, Newport)를 이용하여 3전극 시스템을 채용한 linear sweep voltammetry (LSV) 실험을 진행하였다. LSV 조건에서 작동전극은 산화철 전극, 상대전극은 백금선을 이용하였으며 기준 전극으로는 Ag/AgCl in 3M KCl (Metrohm)을 이용하였다. 전해질은 1 M의 KOH, 인가한 전압의 범위는 0~1.5 V, 주사 속도는 20 mV/s로 하여 실험을 진행하였다. 전극의 내구성 평가를 위해서 LSV 실험을 20회 반복하여 실험을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산화철 나노입자의 전기화학적 특성

합성한 산화철 나노입자의 TEM 사진을 Figure 1에 나타내었다. 이 사진을 통해 직경이 약 50 nm를 가지는 산화철 입자가 생성된 것을 확인할 수 있었다. 또한 입자들이 어느 정도 응집(Agglomeration)되어 있는 현상도 확인해볼 수 있었다. 제조한 산화철 전극의 LSV 실험 결과를 Figure 2에 나타내었다.

Figure 2의 (a)는 CMC (carboxymethyl cellulose)를 접착제(binder)로 사용하여 제조한 산화철 전극의 LSV 실험 결과이다. 반응이 시작되는 개시 전위(onset potential)는 모두 0.6 V (vs. Ag/AgCl in 3M KCl)로 나타났다. CMC의 비율을 50 : 1로 하여 제조한 전극의 전류밀도는 1.4 V를 인가하였을 때 12 mA/cm^{2}로 다른 비율로 제조한 전극과 비교하여 가장 높은 전류밀도를 가짐을 알 수 있다. CMC의 비율을 30 : 1로 하여 제조한 전극은 같은 전위에서 9.4 mA/cm^2, 20 : 1 비율의 전극은 6 mA/cm^{2}로 나타났다. CMC의 양이 증가할수록 전류밀도의 감소가 일어나며, 이 추이는 일정한 상관관계를 지니고 있는 것을 확인할 수 있다. 또한, 모든 실험 결과에서 1.5 V까지 전류밀도가 일정해지지는 않았으나 인가 전위의 증가로 전류밀도의 크기가 증가하는 비율이 감소함으로 보아 제조한 전극이 한계 전류밀도에 접근하면서 일정한 전류밀도를 가지는 현상을 보임을 확인할 수 있다.

Figure 2의 (b)는 본 연구에서 접착제로 이용한 물질로 제조한 전극

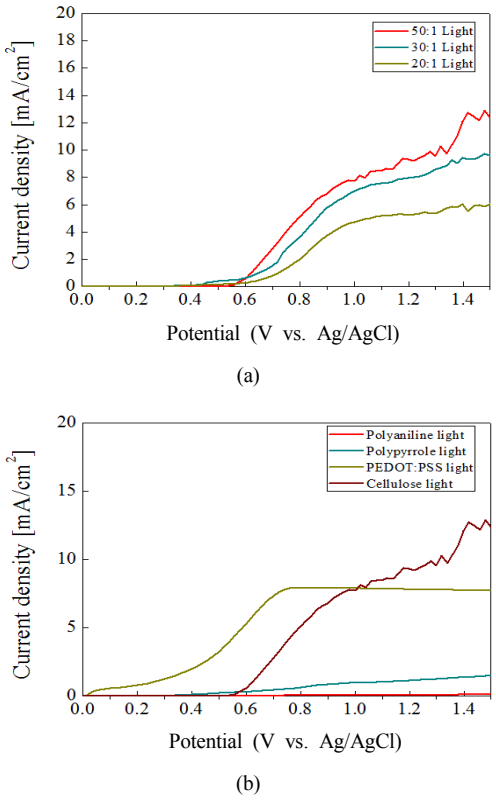


Figure 2. Linear sweep voltammetry of undoped hematite photoelectrode with (a) different compositions of carboxymethyl cellulose binder, and (b) with various kinds of binder.

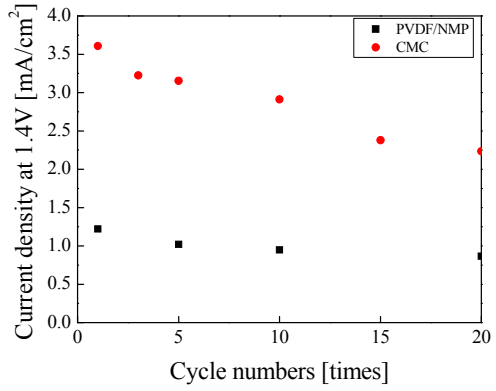
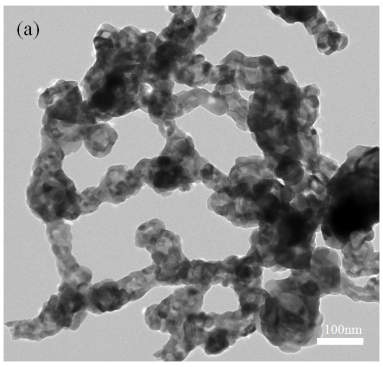
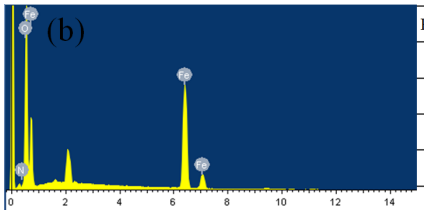


Figure 3. Durability of composites of binder-hematite: the maximum current density at applied potential of 1.4 V in terms of cyclic numbers of LSV.

의 LSV 실험 결과이다. 이용한 binder에 따라 같은 조건에서 실험한 결과 개시 전위는 PEDOT : PSS를 이용 시 약 0.2 V로 가장 낮게 나타났고, polypyrrole에서는 0.4 V, CMC는 약 0.6 V로 나타났으며 마지막으로 polyaniline을 이용하였을 때에는 전류밀도의 증가가 급격하게 일어난 부분이 존재하지 않았다. 1.4 V의 전위 인가 시 전류밀도는 PEDOT:PSS의 경우 7.76 mA/cm^2, polypyrrole은 1.37 mA/cm^2, CMC는 가장 높은 12 mA/cm^2, 마지막으로 polyaniline은 0.11 mA/cm^{2}로 나타났다. 접착제로 PEDOT : PSS를 이용한 전극에서는 개시 전위가 0.2 V로 가장 낮은 형태를 보였으며, 0.76 V에서 한계 전류밀도에 가





Element	Weight%	Atomic%
N K	1.87	4.24
O K	28.24	56.03
Fe K	69.89	39.73
Totals	100.00	

Figure 4. (a) TEM image and (b) EDX data of N-doped hematite nanoparticles.

까워져 전위가 증가하여도 전류밀도의 변화가 없는 현상을 확인할 수 있었다.

polyaniline을 제외하고 Figure 2의 (b)의 결과에서는 대조군으로 설정한 PVDF와 NMP 접착제를 이용하였을 때의 개시 전위인 1.0 V보다 더 낮은 전위 조건에서 반응이 일어나는 것을 확인해 볼 수 있었다. 전류밀도의 관점에서 보면 polyaniline과 polypyrrole은 대조군보다 낮은 전류밀도를 가지나 나머지 접착제를 이용하여 제조한 전극에서는 대조군보다 높은 전류밀도를 가짐을 확인해 볼 수 있었으며, 특히 CMC를 접착제로 이용하였을 때의 전류 밀도가 가장 높았다. 이는 CMC가 다른 종류의 접착제들보다 산화철의 전도도를 증가시키기 때문이다[23]. 증가한 전기전도도로 인해 반응이 진행 시 생성되는 전자의 이동 속도가 증가하여 같은 전압에서 더 높은 전류밀도를 가지게 되는 것으로 볼 수 있다.

3.2. 산화철 전극의 내구성 평가

LSV 실험 결과에서 가장 높은 전류밀도를 나타낸 전극과 대조군 전극의 내구성을 확인하기 위해서 LSV를 반복 실험하여 전극의 내구성을 평가하였으며, 1.4 V의 전위를 인가하였을 때의 전류밀도 변화의 추이를 Figure 3에 나타내었다. 대조군인 PVDF는 1.22 mA/cm^{2}의 초기 전류밀도를 가지며 20회의 LSV 반복 실험을 진행하는 동안 전류밀도의 감소가 서서히 일어나 마지막 실험에서 0.78 mA/cm^{2}의 전류밀도까지 감소하는 것을 확인할 수 있다. CMC를 접착제로 이용한 산화철 전극은 3.61 mA/cm^{2}의 초기 전류밀도를 가지며 산화철과 기판 사이의 접착이 떨어질 때까지 20회의 LSV 반복 실험을 견디며 마지막 실험에서 최소 전류밀도인 2.23 mA/cm^{2}를 보이는 것으로 확인되었다.

PVDF를 접착제로 이용한 전극은 기판과 전극 사이의 안정성이 크기 때문에 산화철 전극의 부착이 떨어지지 않고 반응이 계속 진행되는 결과를 보였으나 전류밀도는 낮은 것으로 확인되었다. 이는 PVDF 및 NMP가 전도성을 가지고 있지 않기 때문에 생성된 전자의 전달속도가 느려 반응이 제대로 일어나지 않았기 때문으로 볼 수 있다. 반대로 CMC를 접착제로 이용하였을 경우에는 CMC 자체의 전기 전도도

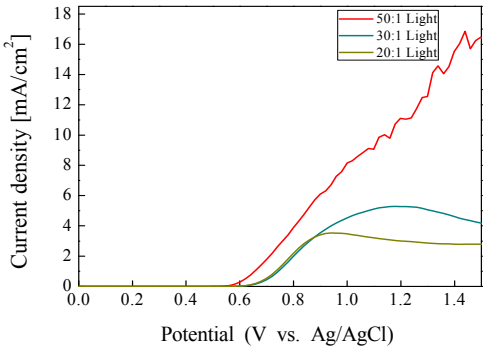


Figure 5. LSV of N-doped hematite photoelectrode.

및 산화철의 전기전도도 증가 효과로 전류 밀도가 대조군보다 약 3배 정도 높은 결과를 보인다. 그러나 CMC를 이용하여 제조한 산화철 전극은 기판과 산화철 사이의 접착 안정성이 떨어지기 때문에 반복 실험을 진행할 시 기판과의 부착이 떨어져 반응 횟수가 증가될수록 전극의 성능이 떨어지며 부착이 전부 해제되면 더 이상 반응이 진행되지 않는 결과를 확인할 수 있었다.

3.3. 질소가 도핑 된 산화철 나노입자의 전기화학적 특성

질소 원료를 첨가하여 제조한 산화철 나노입자의 TEM 사진과 EDX 결과를 Figure 4에 나타내었다. 이 사진을 통해 질소가 도핑 되었다는 것을 육안으로는 확인할 수는 없었지만 EDX 분석 결과를 통해 질소가 약 4 wt% 도핑 되었음을 확인할 수 있었다. 도핑이 되지 않은 산화철 전극의 LSV 조건과 같이 실험을 진행한 결과를 Figure 5에 나타내었다. 반응이 시작되는 개시 전위는 약 0.6 V로 도핑이 되지 않은 전극의 실험에서의 개시 전위와 같은 결과를 확인해 볼 수 있다. 1.4 V의 전위를 인가하였을 때의 전류밀도를 보면 50 : 1 비율로 제조한 전극에서 15.52 mA/cm^{2}로 가장 높았으며, 30 : 1 비율에서는 4.62 mA/cm^2, 마지막으로 20 : 1 비율의 전극에서 2.79 mA/cm^{2}로 가장 낮은 전류밀도를 가짐을 확인할 수 있다. 도핑이 되지 않은 산화철 전극의 실험 결과와 비교해 보았을 시 낮은 비율의 CMC (50 : 1)를 접착제로 이용하였을 경우에는 질소가 도핑 된 전극의 전류밀도가 약 25% 더 증가된 결과를 확인할 수 있으며 이는 CMC가 제조한 전극의 전기전도도를 향상시키는 효과가 있으며 질소의 도핑으로 인해 산화철 전극의 밴드갭 및 밴드의 위치가 바뀌는 효과가 있어 도핑되지 않은 전극에 비해 최대 전류밀도가 큰 현상을 보임을 확인할 수 있다. 그러나 오히려 높은 비율의 CMC를 이용하였을 시 결과는 도핑이 되지 않은 전극보다 50% 가량 감소된 전류밀도를 보임을 확인할 수 있었다. 이는 산화철의 질소 도핑을 통해 밴드갭 및 밴드의 위치가 바뀌어 전류 밀도가 증가하는 효과는 있으나 사용한 접착제의 비율 증가로 인해 전체적인 전기 전도도가 감소하여 도핑으로 인한 밴드갭 및 밴드 위치의 변화를 상쇄시킬 뿐만 아니라 오히려 광 전기화학적 물 분해 반응에 역효과를 불러일으킴을 의미한다.

4. 결 론

본 연구에서는 DC 열플라즈마 장비를 이용하여 철 나노입자를 제조한 후 열처리 공정을 통하여 산화철 나노입자를 제조하여 이를 광 전기화학적 물 분해 전극 재료로 이용하는 실험을 진행하였다. 접착제의 종류에 따라 전기 전도도 및 반응 속도가 다르기 때문에 같은 전위를 인가하였을 때의 전류밀도가 달라졌다. 이 중 CMC를 접착제로 이용하여 제조한 산화철 전극이 가장 높은 전류밀도인 12 mA/cm^{2}를 가졌고, CMC의 비율을 크게 하였을 때 20회까지 반복 실험을 버티는 내구성을 가지게 되었다. 산화철 나노입자의 특성을 변환시키기 위해서 플라즈마 생성 시 질소를 첨가하였으며, EDX 결과 분석을 통해 질소가 도핑 되어 있다는 사실을 알 수 있었으나, 질소가 도핑 된 산화철 전극을 제조한 후 광 전기화학적 물 분해 실험 결과는 도핑되지 않은 산화철 전극의 결과에 비하여 발전되지 않은 것을 관찰할 수 있었다.

감 사

이 논문은 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었음.

References

1. A. Kudo and Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 253-278 (2009).
2. Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, and H. Arakawa, Direct splitting of water under visible light irradiation with an oxide semiconductor photocatalyst, *Nature*, **414**, 625-627 (2001).
3. X. Chen, S. Shen, L. Guo, and S. S. Mao, Semiconductor-based photocatalytic hydrogen generation, *Chem. Rev.*, **110**, 6503-6570 (2010).
4. F. E. Osterloh, Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water, *Chem. Mater.*, **20**, 35-54 (2008).
5. G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulos, O. K. Varghese, and C. A. Grimes, Enhanced photocleavage of water using titania nanotube arrays, *Nano. Lett.*, **5**, 191-195 (2005).
6. G. Liu, L. Wang, H. G. Yang, H. M. Cheng, and G. Q. Lu, Titania-based photocatalysts-crystal growth, doping and heterostructuring, *J. Mater. Chem.*, **20**, 831-843 (2010).
7. R. Abe, T. Takata, H. Sugihara, and K. Domen, Photocatalytic overall water splitting under visible light by TaON and WO_3 with an IO_3^-/I^- shuttle redox mediator, *Chem. Commun.*, **30**, 3829-3831 (2005).
8. A. Wolcott, W. A. Smith, T. R. Kuykendall, Y. Zhao, and J. Z. Zhang, Photoelectrochemical study of nanostructured ZnO thin films for hydrogen generation from water splitting, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 1849-1856 (2009).
9. K. S. Ahn, S. Shet, T. Deutsch, C. S. Jiang, Y. Tan, M. A. Jassim, and J. Turner, Enhancement of photoelectrochemical response by aligned nanorods in ZnO thin films, *J. Power Sources*, **176**, 387-392 (2008).
10. M. Sathish, B. Viswanathan, and R. P. Viswanath, Alternative synthetic strategy for the preparation of CdS nanoparticles and its exploitation for water splitting, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **31**, 891-898 (2006).
11. Q. Li, B. Guo, J. Yu, J. Ran, B. Zhang, H. Yan, and J. R. Gong, Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production of CdS-cluster-decorated graphene nanosheets, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 10878-10884 (2011).
12. K. Sivula, F. L. Formal, and M. Gratzel, Solar water splitting: progress using hematite (α-Fe_2O_3) photoelectrodes, *Chem. Sus. Chem.*, **4**, 432-449 (2011).
13. M. T. Mayer, Y. Lin, G. Yuan, and D. Wang, Forming hetero-

junctions at the nanoscale for improved photoelectrochemical water splitting by semiconductor materials: case studies on hematite, *Accounts Chem. Res.*, **46**, 1558-1566 (2013).
14. Y. Ling, G. Yuan, S. Sheehan, S. Zhou, and D. Wang, Hematite-based solar water splitting: challenges and opportunities, *Energ. Environ. Sci.*, **4**, 4862-4869 (2011).
15. F. L. Formal, M. Gratzel, and K. Sivula, Controlling photoactivity in ultrathin hematite films for solar water-splitting, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 1099-1107 (2010).
16. S. Shen, Toward efficient solar water splitting over hematite photoelectrodes, *J. Mater. Res.*, **29**, 29-46 (2014).
17. P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks, *Nature*, **396**, 152-155 (1998).
18. A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, and R. F. Hicks, The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources, *IEEE T. Plasma Sci.*, **26**, 1685-1694 (1998).
19. H. M. Yang, W. K. Nam, and D. W. Park, Production of nano-sized carbon black from hydrocarbon by a thermal plasma, *J. Nanosci. Nanotechno.*, **7**, 3744-3749 (2007).
20. S. J. Kim and D. W. Park, Preparation of ZnO nanopowders by thermal plasma and characterization of photo-catalytic property, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 5363-5367 (2009).
21. J. W. Park, D. W. Kim, H. S. Seon, K. S. Kim, and D. W. Park, Synthesis of carbon-doped TiO2 nanoparticles using CO2 decomposition by thermal plasma, *Thin Solid Films*, **518**, 4113-4116 (2010).
22. S. H. Lee, S. M. Oh, and D. W. Park, Preparation of silver nanopowder by thermal plasma, *Mat. Sci. Eng. C-Bio. S.*, **27**, 1286-1290 (2007).
23. C. Sasso, D. Beneventi, E. Zeno, M. P. Conil, D. Chaussy, and M. N. Belgacem, Carboxymethylcellulose: a conductivity enhancer and film-forming agent for processable polypyrrole from aqueous medium, *Synthetic Met.*, **161**, 397-403 (2011).