

Study on CO₂ Decomposition using Ar/CO₂ Inductively Coupled Plasma

아르곤/이산화탄소 혼합가스의 유도 결합 플라즈마를 이용한 이산화탄소 분해 연구

Kyung-Hyun Kim, Kwan-Yong Kim, Hyo-Chang Lee, Chin-Wook Chung†
김경현, 김관용, 이효창, 정진욱†

Department of Electrical Engineering, Hanyang University, Wangsimni-ro 222, Seondong-gu, Seoul, 133-791 Korea
† joykang@hanyang.ac.kr

Abstract

유도 결합 플라즈마를 활용하여 Ar/CO₂ 혼합가스에서 이산화탄소를 분해하는 연구이다. 고밀도 플라즈마를 발생시키기 위해 Ar 가스를 첨가하였고 이산화탄소 분해율을 측정하기 위해 광학적 광량 측정법을 사용 하였다. 유도 결합 플라즈마를 방전시키고 인가 전력, 압력, 혼합가스 비율을 변경하며 단일 랭뮤어 프로브를 이용해 플라즈마 변수를 얻고 방출 분광기로 얻은 빛의 스펙트럼을 이용하여 분해율을 측정하였다. 측정된 플라즈마 변수로부터 CO₂ 유도 결합 플라즈마의 소스 특성을 확인했고 CO₂ 분해 메커니즘은 플라즈마 변수에 직접적인 영향을 받기 때문에 그 상관관계를 분석하였다.

Decomposition of carbon dioxide is studied using Ar/CO₂ mixture inductively coupled plasmas (ICP). Argon gas was added to generate plasma which has high electron density. To measure decomposition rate of CO₂, optical emission actinometry is used. Changing input power, pressure and mixture ratio, the plasma parameters and the spectrum intensity were measured using single Langmuir probe and spectroscope. The source characteristic of Carbon dioxide ICP observed from the obtained plasma parameters. The decomposition rate is evolved depending on the reaction and discharge mode. This result is analyzed with both the measurement of the plasma parameters and the dissociation mechanism of CO₂

Keywords : Carbon dioxide, Plasma, Decomposition, Radio frequency, ICP

I. 서론

지구 온난화의 가시화로 인하여 각종 기후 협약 및 탄소배출권 등의 규제로 온실가스 감축의무부과가 확실해져 이산화탄소 포집, 재활용 및 저장(Carbon Captuer, Use & Storage, CCUS)에 대한 다양한 연구가 각국에서 활발히 진행 중이다. CO₂ 저장 및 격리를 위한 적절한 공간은 지중이나 해저에 존재하는데 향후 포집된 대용량 CO₂는 궁극적으로는 저장해야 하며, 그 중간 단계로 일부 CO₂를 재활용하고 있다. 재활용 방안으로는 CO₂를 CO로 분해하여 연료로 재사용할 수 있고 플라즈마로 분리한 CO와 H₂O를 결합하여 추가적인 에너지소비 없이 수소분해를 할 수 있다 [15]. 매년 배출되는 CO₂량이 엄청나기 때문에 효율적으로 CO₂ 분해하기 위한 연구가 많이 진행되고 있으며 주로 열을 이용하여 처리한다[1]-[13]. 그 중 플라즈마(Plasma)를 이용한 분해는 열로 분해하는 것보다 더 효율적으로 분해하기 때문에 주목을 받고 있으며 많은 연구가 진행되었다. 플라즈마는 열 플라즈마(Thermal plasma)와 비열 플라즈마(Non-thermal plasma)로 나눌 수 있는데 열 플라즈마로 분해하는 경우 온도 쿼칭 비율(Quenching rate)에 따라서 이산화탄소 분해 효율이 영향을 받는데 일산화탄소와 산소의 재결합 비율이 높아서 효율이 비열 플라즈마에 비해 높지 않다

[15][16]. 하지만 열 플라즈마 중 널리 사용되는 DC 방전 소스(Direct current discharge source), 플라즈마 토치(Plasma torch), 글로우 방전(Glow discharge) 플라즈마 등에 관한 연구 결과에 따르면 저밀도임에도 불구하고 상당히 높은 CO₂ 분해율을 얻었다 [1]-[7]. 비열 플라즈마로 분해하는 경우 낮은 주변 기체 온도(Background gas temperature)로 인해 이산화탄소의 진동-병진 완화(Vibration-translation relaxation) 현상이 상대적으로 잘 일어나서 않아서 더 효율적으로 분해가 이루어지고 재결합 비율이 낮기 때문에 높은 CO₂ 분해율을 가지게 된다 [15]. 이러한 이유로 비열 플라즈마를 이용한 CO₂ 분해 방법이 최근에 큰 주목을 받고 있다. 기존의 CO₂ 분해 연구는 단순히 높은 전력, 전압을 인가하여 발생시킨 플라즈마를 이용한 CO₂ 분해와 외부 변수(전압, 전류 등)를 연구한 것이 대부분이다 [8]-[13]. CO₂ 분해반응은 플라즈마 변수가 직접적으로 관여하기에 플라즈마 변수와 CO₂ 분해에 관한 상관관계 연구가 부족하여 플라즈마 변수와 분해율에 관한 상관관계 연구가 필요하다. 본 연구에서 비열 플라즈마 중 13.56 MHz 주파수의 유도 결합 플라즈마 (Inductive Coupled Plasma)에서 플라즈마 변수와 CO₂ 분해의 경향을 관찰했고 그에 따른 이산화탄소 분해와 플라즈마 변수사이의 상관관계를 분석하였다.

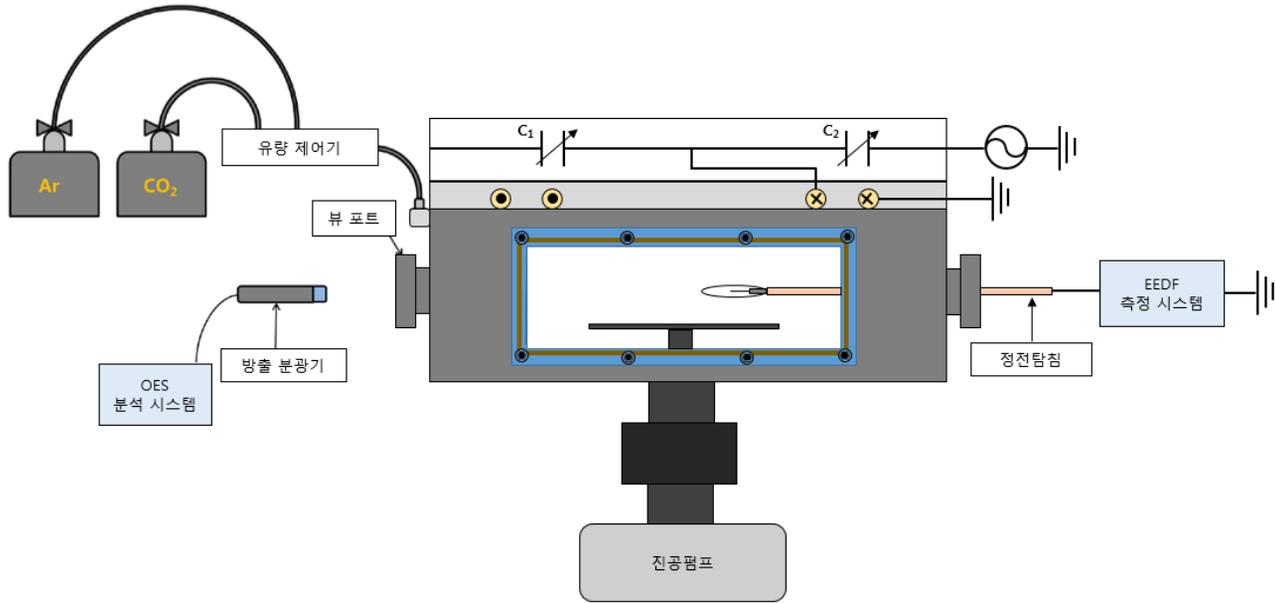


Fig. 1. The schematic of ICP generation and diagnostic system

II. 실험장치 및 방법

A. 실험장치 및 구성

1) 실험장치

Fig. 1은 CO₂ 분해 실험을 위해 RF 유도 결합 플라즈마(ICP) 챔버 및 주변 장비 구성도를 나타냈다. 구성은 안테나, 가스 및 유량제어기, RF (Radio frequency) 발생기, 고주파 정합기, 전자온도와 플라즈마 밀도를 측정하기 위한 정전탐침, 스펙트럼 측정을 위한 방출분광기로 구성되어 있다. 플라즈마 챔버(Chamber)는 Stainless steel을 이루어져있으며 내부를 관찰할 수 있도록 측면에 뷰 포트를 제작하였다. 안테나는 2턴으로 평판형 타입으로 안쪽 안테나(직경 180 mm, 두께 10 mm), 외부 안테나(직경 220 mm, 두께 10 mm)로 구성되어 있으며 구리로 제작되었다. 열에 의한 전력손실방지와 안정적인 전력공급을 위해 냉각수가 공급되도록 이중관 형태로 제작하였다. 고주파 정합기(Impedance Matcher, Model PathFinder, PLASPART, KOREA)는 RF 교류 전원의 임피던스와 고주파 정합기와 플라즈마의 임피던스 합이 공역 임피던스(Conjugate impedance)로 정합시켜 반사 전력이 0이 되게 한다. 상용 RF 교류 전원의 임피던스는 실수 저항 50 Ω이기 때문에 고주파 정합기는 부하 임피던스를 50 Ω으로 정합시킨다. 정합기의 높은 효율을 위해 유도 저항(Reactance)성분으로 구성한다(Fig. 1) [14][18]. 일반적으로 RF 전원을 사용할 때 임피던스 정합이 되지 않으면 부하에서 큰 반사 전력이 발생하여 RF 전원에 손상과 전력 공급 불안정성을 야기하기 때문에 고주파 정합기가 필요하다. 가스 공급라인은 CO₂, Ar 으로 구분된다. 가스 공급은 CO₂ 가스통, Ar 가스통으로 구성되어 있다. 이때 각 가스는 유량제어기(Model GMC1200, ATOVAC, KOREA)에 의해 유량을 조절하였다. Ar 가스는 고밀도 플라즈마 형성과 CO₂ 분해율 측정을 위해 첨가하였다.

정전탐침(Langmuir probe)는 프로브 몸체와 탐침으로 구성된다. 탐침부분은 바이어스 전압에 대해서 탐침에서의 이차전자방출을 막기 위해 텅스텐으로 제작하였고 탐침의 굵기는 0.2 mm, 길이는 10 mm이다. 프로브 몸체는 열에 강한 강화유리로 제작하였다. RF 전원으로 생성된 플라즈마는 RF 섭동(Fluctuation)이 존재하여 측정할 때 왜곡이 발생하기 때문에 이 왜곡을 줄이기 위해 보조탐침(Reference tip)과 RF 초크 필터(Choke filter) 제작하였다. 이 RF 초크 필터는 13.56 MHz와 27.12 MHz에서 공진 특성을 갖는데 이는 플라즈마가 비선형성을 가지고 있기 때문에 고조파 일그러짐(Harmonic distortion)이 발생하기 때문이다 [14][18]. CO₂ 분해율을 측정 및 모니터링 하기 위해 방출분광기(Model HR4000 CG-UV-NIR, Ocean Optics, USA)을 사용하였다. RF 전원 공급기 발생기(Model OEM-12A-20141-51, ENI, USA)는 13.56 MHz의 RF 전원이고 전력은 20 W~2 kW까지 공급 할 수 있다.

2) 구성

실험은 외부변수 (인가전력, 압력)과 기체 혼합구성(CO₂, Ar 비율)에 따라 진행했다. Case 1은 CO₂만의 분해 특성 규명을 위해 실험을 수행하였으며, Case 2는 CO₂와 Ar 가스를 혼합하여 특성을 규명하기 위해 실험을 수행하였다. Ar 가스를 혼합한 이유는 CO₂ 분해율을 측정하기 위해서이다. 각 실험은 5 mTorr, 50 mTorr의 2가지 압력조건에서 진행하였으며 플라즈마 가스로 주입된 유량은 32 sccm으로 고정하였으며, RF 인가 전력은 30 W부터 300 W까지 순차적으로 증가시켜 압력별, 인가 전력별 특성을 규명하기 위해 실험을 진행하였다. 정전탐침법을 활용해 전자온도와 플라즈마 밀도, 전자에너지분포함수를 측정했고 빛 방출 분광법을 활용하여 플라즈마에서 방출되는 스펙트럼dml 세기를 통해 CO₂ 분해율을 도출했다. Table 1은 실험 구성을 나타낸다.

B. 실험 원리

1) 단일 랭뮤어 프로브(Single Langmuir probe)를 이용한 정전탐침법

단일 랭뮤어 프로브를 이용한 정전탐침법은 플라즈마의 전기 진단법 중 가장 널리 쓰이는 진단법으로써 플라즈마 밀도, 전자온도, 플라즈마 전압, 부유 전압, 전자에너지분포함수(Electron energy distribution function, EEDF) 등 다양한 플라즈마 변수를 측정할 수 있다. 이 진단법은 정전탐침에 바이어스 전압 V_b (Bias voltage)를 스위프(Sweep)하여 플라즈마와 정전탐침사이에 생기는 쉬스(Sheath)를 통해 들어오는 전류를 통해 I-V 특성을 곡선을 구하고 이 곡선으로부터 플라즈마 변수들을 도출할 수 있다. 그 중 EEDF는 에너지별 전자갯수를 표현한 것으로 플라즈마내의 여러 물성정보를 나타내고 있다. 일반적으로 직류 자기장이 없을 경우 플라즈마의 EEDF는 등방성이고 드뤼베스틴(Druyvesteyn) 방법을 이용해서 쉽게 EEDF를 구할 수 있다. 드뤼베스틴 방법은 I-V곡선을 V에 대해서 2계도함수를 구하고 식 (1)을 통해서 EEDF $g(\varepsilon)$ 를 도출한다 [14][18].

$$g(\varepsilon) = \frac{2m_e}{e^2 A_p} \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_e}} \frac{d^2 I_e}{dV^2}, \quad \varepsilon = eV \quad (1)$$

ε 는 전자에너지, A_p 는 탐침 면적, m_e 은 전자 질량, e 는 전하 전하량, I_e 는 전자 전류, V 는 전압이다. 2계도함수를 구할 때 노이즈가 크기 때문에 교류 합성(Alternating current superposition) 방법으로 낮은 노이즈 수준의 2계도함수를 구한다. EEDF $g(\varepsilon)$ 를 이용해서 대표적인 플라즈마 변수인 플라즈마 밀도와 전자 온도를 식 (2), (3)으로 도출한다 [14][18].

$$n_e = \int_0^{\varepsilon_{Max}} g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2)$$

$$T_{eff} = \frac{2}{3} \langle \varepsilon \rangle = \frac{2e}{3n_e} \int_0^{\varepsilon_{Max}} \varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (3)$$

2) 빛 방출 분석법(Optical Emission Spectroscopy, OES)

플라즈마에서 방출되는 빛은 플라즈마내의 중성 기체로부터 방출되는 빛이다. 중성 기체가 여기상태(Excitation state)에서 기저상태(Ground state)로 전이(Transition)할 때 특정 파장의 빛을 방출한다. 검출되는 빛의 파장으로부터 플라즈마 내부에 어떤 중성 기체들이 존재하는지 측정할 수 있다. 그 빛의 세기는 여기상태의 중성기체 개수와 전이 확률에 비례한다. 비열 플라즈마의 경우 중성 기체의 온도가 상온에 가깝기 때문에 여기상태 개수는 매우 적고 문턱 에너지(Threshold energy)이상 에너지를 가진 전자 충돌(Electron impact)로 대부분의 여기상태가 생성된다. 방출되는 빛의 세기는 식 (4)의 변수들로 결정된다 [14][17][18].

Table 1. The recipe of experiments

	Rate of CO ₂ [%]	Rate of Ar [%]	Pressure [mTorr]	Rate of flow [sccm]	RF Power Ranges [W]
Case 1	100	0	5, 50	32	30~300
Case 2	50	50	5, 50	32	30~300

$$I_\lambda = K(\lambda)n \int_{\varepsilon_{min}}^{\varepsilon_{Max}} Q\sigma_\lambda(\varepsilon)g(\varepsilon)d\varepsilon \propto K(\lambda)nQ\sigma_\lambda \quad (4)$$

$K(\lambda)$ 는 측정장비의 파장별 민감도, n 는 기저상태 밀도, $\sigma_\lambda(\varepsilon)$ 는 충돌 단면적(Cross section), Q 는 전이 확률이다. 충돌 단면적은 기저상태에서 여기상태로 전이하기 위한 전자 충돌 확률에 관한 함수이고 EEDF $g(\varepsilon)$ 로 적분하면 여기상태 개수가 도출된다. 화학에서의 적정(Titration)법과 유사하게 비활성 기체(Noble gas)와 그 외 기체종의 빛의 세기 비율로 기체종의 밀도 비를 측정하는 방법을 광학적 광량 측정법(Optical actinometry)라 한다. 광학적 광량 측정법을 사용하기에 적절한 조건은 두 기체종의 문턱 에너지 차이가 적고 두 기체종의 충돌 단면적 차이가 작은 경우이다. A종 기체와 B종 기체의 밀도 비는 식 (5)로 도출한다 [14][17][18][22]-[24].

$$\frac{n_B}{n_A} \approx \left(\frac{K_{\lambda_A}}{K_{\lambda_B}} \right) \left(\frac{Q_{\lambda_A,A}\sigma_{\lambda_A,A}}{Q_{\lambda_B,B}\sigma_{\lambda_B,B}} \right) \frac{I_{\lambda_A}}{I_{\lambda_B}} \quad (5)$$

일반적으로 기준이 되는 A종 기체는 화학반응이 거의 일어나지 않는 비활성 기체로 한다. 이산화탄소는 일산화탄소와 산소로 분해되는데 산소 원자의 844.4 nm 파장의 빛과 아르곤 원자의 750.5 nm 파장의 빛이 광학적 광량 측정 조건에 부합된다. 아르곤과 혼합을 통해 이산화탄소 분해율 $\eta = \text{CO}/(\text{CO}_2 + \text{CO})$ 를 측정할 수 있다. 실험에 사용된 장비의 민감도 비는 2.5이고 (전이 확률×충돌 단면적)의 비는 0.62이다. Table 2는 CO₂ 플라즈마에서 나타나는 일반적인 스펙트럼(Spectrum)을 정리한 것이다.

인가 전력 150 W, 압력 5 mTorr, 50 mTorr에서 CO₂ 100%와 (CO₂ 50% + Ar 50%) 플라즈마를 빛 방출 분석법을 통해 측정하면 Table 2의 스펙트럼이 검출된다. 아래의 그래프는 이 측정에서의 각 파장별 스펙트럼 세기를 나타낸 것이다.

원자 기체와 분자 기체의 스펙트럼 특성이 다르게 나타난다. 원자 기체의 경우 이산 스펙트럼(Discrete spectrum)으로 나타나고 정규분포 함수(Gaussian function)의 형태를 지니게 된다. 반면에 분자 기체의 경우 연속 스펙트럼(Continuous spectrum)으로 나타나며 정규분포 함수 형태에서 동 떨어진 형태로 나타난다. 스펙트럼의 선폭(Linewidth)은 기체 온도 즉 기체의 병진 운동에 의한 도플러 퍼짐 효과(Doppler broadening effect)를 받는데 분자 기체의 경우 여러 반응을 통한 기체 온도의 변화로 주변 기체와 열평형 상태를 이루지 못해 도플러 퍼짐 효과로 인해 원자 기체에 비해 굉장히 넓은 선폭을 갖게 된다. 완전한 정규분포 함수 형태를 따라가지 못하

Table 2. Summary of emission spectra observed in CO₂ discharge within the wavelength of 200-900 nm [25]

Species	λ (nm)
O ₂ ⁺	289.2
	333.2
O ₃	327.2
CO ₂ ⁺	353.2
C ₂	369.2
	435.7
CO ₂	391.7
CO ⁺	577.7
O ₂	628.2
CO	674.7
O	844.4

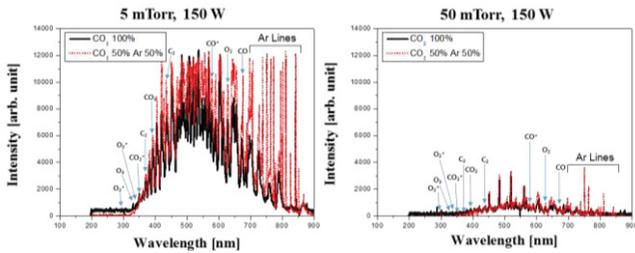


Fig. 2. Comparison of spectrum intensity between CO₂ 100% and CO₂ 50% + Ar 50%

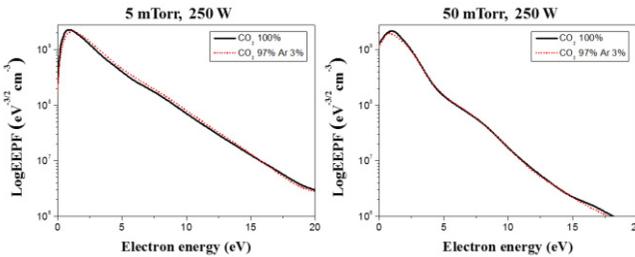


Fig. 3. Comparison of EEDF between CO₂ 100% and CO₂ 97% + Ar 3%

지만 대략적으로 정규분포 함수로 근사하여 분석할 수 있다 [22].

광학적 광량측정법으로 CO₂ 100% 조건에서 분해율을 측정하기 위해 (CO₂ 97% + Ar 3%) 로 플라즈마를 방전하여 실험했다. 이때 Ar 3%가 플라즈마 변수에 어느 정도 영향을 주는지 확인하기 위해 인가전력 250 W, 압력 5 mTorr, 50 mTorr에서 CO₂ 100%와 (CO₂ 97% + Ar 3%)의 EEDF를 측정하여 비교하였다.

Fig. 2에서 CO₂ 100%와 (CO₂ 97% + Ar 3%)의 EEDF 차이가 거의 없었다. Ar 3%는 플라즈마 물성에 대한 영향이 거의 없다고 판단되며 이것으로 광학적 광량측정법을 통해 CO₂ 100%에서의 CO₂ 분해율을 도출할 수 있다.

III. 결과 및 고찰

A. 외부 변수에 따른 플라즈마 밀도 및 전자 온도

Fig. 4와 Fig. 5는 외부 변수 조건에 따라 측정한 EEDF에서 도출한 플라즈마 밀도와 전자온도의 그래프이다. 플라즈마 밀도는 인가 전력이 증가함에 따라 증가

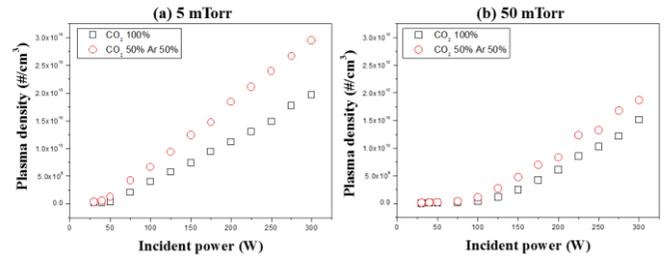


Fig. 4. Comparison of plasma density with regard to incident power between CO₂ 100% and CO₂ 50% + Ar 50%. (a) 5 mTorr (b) 50 mTorr.

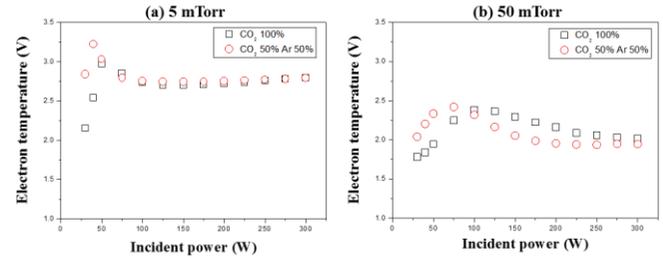


Fig. 5. Comparison of electron temperature with regard to incident power between CO₂ 100% and CO₂ 50% + Ar 50%. (a) 5 mTorr. (b) 50 mTorr.

하고(Fig. 4) 높은 압력에서의 전자 온도보다 낮은 압력에서의 전자 온도가 높게 측정되었다.(Fig. 5) 이는 유체 관점에서의 플라즈마 0차원 모델(Plasma zero-dimensional model)에 부합된다. CO₂ 100%보다 (CO₂ 50% + Ar 50%) 비율이 더 높은 밀도를 갖는데 이는 CO₂가 음전하를 생성하는 메커니즘이 존재하기 때문이다. 이 음전하 생성 메커니즘은 압력이 높을수록 영향이 커지기 때문에 50 mTorr 경우보다 5 mTorr 에서 플라즈마 밀도가 더 높다 (Fig. 4) [14][18][20].

유도 결합 플라즈마는 두 가지 전자 가열 메커니즘인 E-mode와 H-mode가 존재한다. E-mode는 축전 결합 플라즈마(Capacitive coupled plasma, CCP)에서의 전자 가열 메커니즘과 유사하여 H-mode에 비해 높은 전자 온도를 갖는다. 주로 낮은 플라즈마 밀도에서는 E-mode 전자 가열이 지배적이고 높은 플라즈마 밀도에서는 H-mode 전자 가열이 지배적이다. 인가 전력이 증가함에 따라 플라즈마 밀도가 증가하면서 특정 플라즈마 밀도구간에서 E-mode에서 H-mode로 넘어가게 되는데 이를 E-H 전이(E to H transition)이라 한다 [26]. Fig. 6은 이를 관찰하기 위해 Fig. 4의 저밀도 구간을 확대한 것이다.

Fig. 5와 Fig. 6을 보면 밀도가 10⁹ cm⁻³ 정도에서 10¹⁰ cm⁻³ 정도로 증가할 때 전자 온도가 감소하기 시작하는데 그 사이 구간에서 E-H 전이가 일어난 것으로 추측된다. 일반적인 알곤 유도 결합 플라즈마에서의 E-H 전이에 비해서 밀도 상승이 낮고 전자 온도 감소가 인가 전력에 대해 서서히 감소한다.

B. CO₂ 분해율

혼합 비율에 관계없이 인가 전력에 따라서 η 가 증가한다.(Fig. 7) CO₂ 100%의 경우 5 mTorr와 50 mTorr의 η

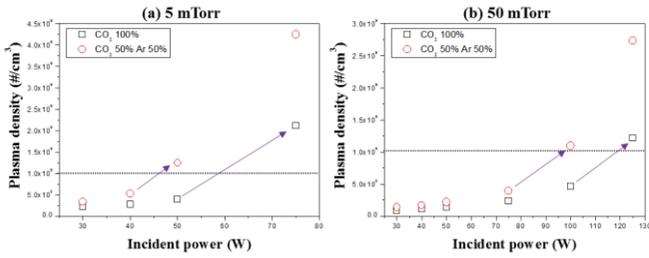


Fig. 6. Comparison of plasma density with regard to incident power between CO₂ 100% and CO₂ 50% + Ar 50%. (a) focused on low plasma density at 5 mTorr. (b) focused on low plasma density at 50 mTorr

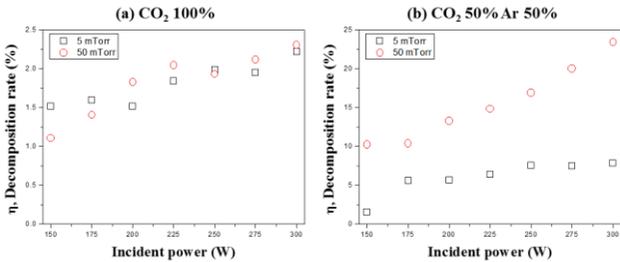


Fig. 7. Comparison of η with regard to incident power between CO₂ 100% and CO₂ 50% + Ar 50%. (a) at 5 mTorr. (b) at 50 mTorr

가 차이가 없고(Fig.7 (a)) CO₂ 50% + Ar 50%의 경우 CO₂ 100%와 비교했을 때 훨씬 높은 η 값을 갖는다.(Fig.7 (b)) 이는 아르곤과의 혼합으로 인한 분해로 볼 수 있다. 5 mTorr의 경우 혼합 비율에 따라 전자 온도 차이가 작고 플라즈마 밀도 차가 인가 전력의 증가함에 따라 증가한다.(Fig. 4, 5) 5 mTorr의 경우 50 mTorr에 비해 전자 온도가 높기 때문에 높은 에너지의 전자들로 인한 전자여기상태(Electronic excited state)를 거치는 해리반응이 지배적으로 발생하기 때문에 5 mTorr에선 인가 전력 증가에 따라 높은 에너지를 가진 전자 밀도가 상승하여 η 값이 증가한다. 50 mTorr의 경우 전자 온도가 평균적으로 2 eV인데 전자 충돌에 의한 CO₂의 진동여기상태(Vibration excited state) 반응의 충돌 단면적은 전자 온도 1~2 eV에서 최대값[19]을 갖기 때문에 5 mTorr에 비해서 진동여기상태인 CO₂ 밀도가 높다. 전자여기상태보다 진동여기상태를 거친 해리 반응이 더 효율적이기 때문에[15] 50 mTorr 경우가 5 mTorr 경우보다 η 값이 높다.(Fig. 5(b), Fig. 7(b))

50 mTorr에서의 CO₂ 100%와 (CO₂ 50%+Ar 50%) 플라즈마 변수를 비교하면 5 mTorr의 경우에 비해 인가 전력에 따른 플라즈마 변수의 차이가 작고 η 증가가 크다. η 가 높으면 O 원자가 많이 생성되어 음이온 생성이 높아진다. O 원자의 평균전자부착계수(Mean electron attachment coefficient)는 1 eV 이상의 전자에 대해서는 매우 작기 때문에[27] CO₂의 진동여기상태 생성에 큰 영향을 줄 수 없어서 음이온 O⁻는 Ar에 의한 플라즈마 밀도 상승을 감쇠시키고 η 값에 피드백을 주지 않는다. 이로 인해 50 mTorr에서 혼합 비율에 대해 비슷한 플라즈마 변수를 가지면서 더 높은 η 를 가질 수 있다.

IV. 결론

본 연구는 유도 결합 플라즈마에서의 CO₂ 분해에 관한 연구다. 고밀도 플라즈마 발생을 위해 Ar 가스를 첨가했고 Ar/CO₂의 혼합 비율, 인가 전력과 압력에 대해서 플라즈마의 변수와 CO₂ 분해율을 측정했다. 플라즈마 변수는 정전탐침법을 통해서 CO₂ 분해율은 광학적 광량 측정법을 통해서 측정했다. 측정 결과를 분석하여 유도 결합 플라즈마에서의 플라즈마 변수와 CO₂ 분해에 관한 상관관계를 고찰하였다. 본 연구에서 얻어진 결론을 요약하면 다음과 같다.

1) 각 조건마다 측정된 플라즈마 변수는 플라즈마 0차원 모델에 부합되고 일반적인 유도 결합 플라즈마 소스에서 전자 가열 메커니즘에 의한 특성이 관찰되었고 압력에 대해서 음이온 플라즈마 특성도 나타났다.

2) 높은 밀도를 얻기 위해 첨가한 Ar 가스로 인해 5 mTorr에서는 단순히 높은 플라즈마 밀도에 비해서 CO₂ 분해되고 50 mTorr에서는 CO₂의 진동여기상태로 인한 CO₂ 분해 메커니즘이 추가되어 더 높은 분해율을 가진다.

3) O 원자의 평균 전자부착계수는 1 eV 이상의 전자에 대해서는 매우 작기 때문에 50 mTorr에서 Ar/CO₂의 혼합 비율에 대해 플라즈마 변수는 비슷하지만 분해율은 크게 차이난다.

Ar 첨가에 대한 CO₂ 분해에 대해 연구를 진행했다. 대부분의 CO₂는 산업현장에서 방출된다. 효율적인 CO₂ 분해를 위해 플라즈마를 발생시킬 추가 전력이 필요한데 이는 심야전력을 이용하여 해결할 수 있다. 대부분의 산업현장에서 방출되는 CO₂는 비활성기체가 아닌 N₂ 등 다른 가스와의 혼합상태로 분해 때문에 본 연구결과를 산업체에 적용하기에 무리가 있다. 플라즈마를 이용한 CO₂ 분해를 산업에 적용하려면 아직까지 많은 연구가 필요하다. 추후 더 다양한 혼합 비율 조건 및 N₂와의 혼합 조건에 관한 연구를 진행할 예정이다.

ACKNOWLEDGMENT

이 논문은 한국전력공사의 재원으로 기초전력연구원의 2014년 선정 기초연구개발과제의 지원을 받아 수행된 것임. [과제번호: R14XA02-3]

This research was supported by Korea Electric Power Corporation (KEPCO) through Korea Electrical Engineering & Science Research Institute. [grant number: R14XA02-3]

REFERENCES

- [1] Ayato Kawashima, Hiromichi Toyota, Shinfuku Nomura, Toshihiko Takemori, Shinobu Mukasa, Tsunehiro Maehara and Hiroshi Yamashita, "27.12 MHz plasma generation in supercritical carbon dioxide", Journal of Applied Physics., 101, 093303, 2007
- [2] Jin-Yun Wang, Guan-Guang Xia, Aimin Huang, Steven L. Suib, Yuji Hayashi and Hiroshige Matsumoto, "CO₂ Decomposition Using Glow Discharge Plasmas", Journal of Catalysis., Vol 185, 1999, pp. 152-159
- [3] C. Rond, A. Bultel, P. Boubert and B.G. Cheron, "CO₂

- dissociation in a RF Plasma torch”, Topic number : 9
- [4] Akira Kobayashi and Hideki Hamanaka, “Decomposition characteristics of carbon dioxide by gas tunnel-type plasma jet”, *ScienceDirect*, Vol. 80, Issues 11–12, 2006, pp. 1294–1298
- [5] Yuezhong Wen and Xuanzhen Jiang, “Decomposition of CO₂ Using Pulsed Corona Discharges Combined with Catalyst”, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 21, 2001, pp. 665–678
- [6] Han S. Uhm and Chul H. Kim, “Experimental observation of carbon dioxide reduction in exhaust gas from hydrocarbon fuel burning”, *PHYSICS OF PLASMAS*, Vol. 16, 2009, 114502,
- [7] A. Huczko and A. Szymanski, “Thermal Decomposition of Carbon Dioxide in an Argon Plasma Jet”, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 4, No. 1, 1984
- [8] Shinsuke Mori, Aguru Yamamoto and Masaaki Suzuki, “Characterization of a capillary plasma reactor for carbon dioxide decomposition”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, Vol. 15, 2006, pp. 609–613
- [9] Antonius Indarto, Jae-Wook Choi, Hwaung Lee and Hyung Keun Song, “Decomposition of greenhouse gases by plasma”, *Environ Chem Lett*, Vol. 6, 2008, pp. 215–222
- [10] Sergey Y. Savinov, Hwaung Lee, Hyung Keun Song and Byung-Ki Na, “Decomposition of Methane and Carbon Dioxide in a Radio-Frequency Discharge”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 38, 1999, pp. 2540–2547
- [11] Laura F. Spencer and Alec D. Gallimore, “Efficiency of CO₂ Dissociation in a Radio-Frequency Discharge”, *Plasma Chem Plasma Process.*, Vol. 39, 2011, pp. 79–89
- [12] L. M. Zhou, B. Xue, U. Kogelschatz, and B. Eliasson, “Nonequilibrium Plasma Reforming of Greenhouse Gases to Synthesis Gas”, *Energy & Fuels.*, Vol. 12, 1998, pp. 1191–1199
- [13] Hiroshige Matsumoto, Shuji Tanabe, Kenki Okitsu, Yuji Hayashi and Steven L. Suib, “Profiles of Carbon Dioxide Decomposition in a Dielectric-Barrier Discharge-Plasma System”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 72, 1999, pp. 2567–2571
- [14] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg, “Principles of Plasma Discharges and Materials Processing”, John Wiley & Sons, 1976.
- [15] Alexander Fridman, “Plasma Chemistry”, Cambridge, 2008
- [16] V.M. Lelevkin, D.K. Otorbaev and D.C. Schram, “Physics of non-equilibrium plasmas”, North-Holland, 1992
- [17] Vladimir N. Ochkin, “Spectroscopy of Low Temperature Plasma”, Wiley-VCH, 2009
- [18] Chin-Wook Chung, “Plasma Electronics”, Cheong Moon Gak Publisher, 2013
- [19] Yukikazu Itikawa, “Cross Sections for Electron Collisions With Carbon Dioxide”, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 31, No. 3, 2002
- [20] Min-Hyong Lee, Sung-Ho Jang and Chin-Wook Chung, “On the multistep ionizations in an argon inductively coupled plasma”, *Phys. Plasmas* 13, 053502 2006
- [21] Tiago Silva, Nikolay Britun, Thomas Godfroid and Rony Snyders, “Optical characterization of a microwave pulsed discharge used for dissociation of CO₂,” *Plasma Sources Sci. Technol.* 23 (2014) 025009
- [22] Richard A. Gottscho and Vincent M. Donnelly, “Optical emission actinometry and spectral line shapes in rf glow discharges”, *J. Appl. Phys* 56, 245 (1984)
- [23] Qiaowei Lou, Sanbir Kaler, Vincent M. Donnelly and Demetre J. Economou, “Optical emission spectroscopic studies and comparisons of CH₃F/CO₂ and CH₃F/O₂ inductively coupled plasmas”, *J. Vac. Sci. Technol. A* 33(2)
- [24] Erdinc Karakas, Vincent M. Donnelly and Demetre J. Economou, “Optical emission spectroscopy and Langmuir probe diagnostics of CH₃F/O₂ inductively coupled plasmas”, *J. Appl. Phys.* 113, 213301 (2013)
- [25] P. G. Reyes, E. F. Mendez, D. Osorio-Gonzalez, F. Castillo and H. Martínez, “Optical emission spectroscopy of CO₂ glow discharge at low pressure”, *Phys. stat. sol. (c)* 5, No. 4, 907–910 (2008)
- [26] Hyo-Chang Lee and Chin-Wook Chung, “E-H heating mode transition in inductive discharges with different antenna sizes”, *Phys. Plasmas* 22, 053505 (2015)
- [27] D. R. Bates, and H. S. W. Massey, “The negative ions of atomic and molecular oxygen”, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, Volume 239, Issue 806, pp. 269–304 (1943)
- [28] Yaşar Demirel, “Capturing and conversion of CO₂ to methanol in a chemical looping packed bed system”, *Air Quality IX. An International Conference on Environmental Topics Associated with Energy Production*, Oct. 21–23 (2013)
- [29] Tobias Mattisson and Anders Lyngfelt, “Applications of chemical-looping combustion with capture of CO₂”, *Second Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage*, October 26 (2001)
- [30] Greg H. Rau, “Possible use of Fe/ CO₂ fuel cells for CO₂ mitigation plus H₂ and electricity production”, *Energy Conversion and Management* 45 2143–2152 (2004)