

흡착성 유전체의 방전 플라즈마에 의한 톨루엔 분해에 관한 연구

최연석[†] · 송영훈 · 김석준 · 김부웅*

한국기계연구원

*부산대학교 화학공학과

(1999년 9월 28일 접수, 2000년 2월 7일 채택)

A Study on the Toluene Decomposition using an Adsorptive Dielectric Discharge Plasma

Yeon-Seok Choi[†], Young-Hoon Song, Seock-Joon Kim and Bu-Ung Kim*

Korea Institute of Machinery & Materials

*Dept. of Chemical Engineering, Busan National University

(Received 28 September 1999; accepted 7 February 2000)

요 약

저농도의 유해가스 처리목적으로 많이 연구되고 있는 저온플라즈마 기술을 이용하여 대기를 오염시키는 VOC의 일종인 톨루엔을 분해하는 연구를 수행하였다. 사용한 플라즈마는 일반적인 교류를 전원으로 사용하는 유전체 방전 플라즈마이며, 관형의 유전체 반응기에 흡착성이 좋은 다공성의 γ - Al_2O_3 를 충전해서 사용하였다. 충전한 유전체의 흡착성이 톨루엔의 분해효율에 미치는 영향을 조사하기 위해서 흡착성이 없는 glass bead를 γ - Al_2O_3 와 비교하여 실험하였다. 반응기의 인가전압은 19 kV, 16 kV로 하였고 반응기 온도는 25 °C, 60 °C, 100 °C로 바꾸면서 실험하였으며 반응속도 및 활성화 에너지를 고찰하였다. γ - Al_2O_3 가 glass bead보다 높은 분해능을 나타내었고, 온도가 높을수록 분해율이 높게 나타났다. 아울러 실험결과를 유전율 측면에서도 살펴 보았으며 유전율이 높을수록 좋은 톨루엔 분해성능을 나타내었다.

Abstract – Non-thermal plasma technologies were known to be effective for decomposition of dilute pollutant gases. In the present study the dielectric discharge plasma was examined in order to decompose toluene vapor, a kind of air pollutant VOCs. The dielectric barrier discharge plasma using the conventional AC as an electric power source was generated inside the tubular reactor in which the porous γ - Al_2O_3 beads were packed. In order to investigate the adsorptive effect of the packed dielectrics the non-porous glass bead was also examined and compared with the γ - Al_2O_3 for the abatement of toluene vapor. Experiments were carried out at the electric voltage of 16 kV and 19 kV and at the temperature of 25 °C, 60 °C and 100 °C respectively. The kinetic velocity and activation energy of toluene decomposition reaction was studied in the γ - Al_2O_3 beads packed reactor. The γ - Al_2O_3 bead showed better performance for toluene decomposition than the glass bead. As the reactor temperature rising, the toluene decomposition rate also increased. Additionally the effect of dielectric constant of the packed dielectric was studied. The dielectric of higher dielectric constant showed better performance than that of lower one.

Key words: Dielectric Barrier Discharge Plasma, Packed Dielectric, γ - Al_2O_3 , Adsorptivity, Decomposition, Toluene, Dielectric Constant

1. 서 론

최근에 저온방전플라즈마(non-thermal or cold or non-equilibrium plasma)를 이용하여 가스상의 대기오염물질을 제거하는 기술의 개발이 국내의 여러 연구소와 대학에서 활발히 이루어지고 있다. 외국에서는 수십 년의 역사가 있지만 국내에서는 1997년에 최초로 석탄화력발전소의 배연탈황/탈질을 위해 한국중공업과 한국기계연구원에서 공동으로 2,000 Nm^3/hr 급 파이롯트플랜트를 개발하여 발표하였고[1], 그 후 많은 연구

소와 대학에서 저온플라즈마를 이용한 유해가스 처리기술을 연구하고 있다[2].

고온플라즈마에서는 입자, 이온, 전자, 중성분자 등이 모두 고온이지만 저온플라즈마에서는 전자만 고온이고 배경가스는 주변온도와 같으므로 에너지효율이 좋은 화학반응(energetic chemistry)을 유도할 수 있고 특히 저농도의 유해가스처리에 적합한 기술이다. 공기가 방전할 때, 전자는 3 eV의 에너지를 가지며 전자온도는 약 30,000 K 정도이다[3]. 고온의 전자는 전계에 의해 가속운동을 하면서 전자사태(electron avalanche)를 일으켜 많은 전자가 생기고 동시에 전자의 충돌에 의한 이온화, 해리, metastable formation 등의 현상이 진행되면서[4] 글로우, 브러쉬, 스트

[†]E-mail: yschoi@mailgw.kimm.re.kr

리머, 스파크 등 여러 형태의 코로나방전이 일어나고 또한 전자의 감속운동이나 이온의 여기에너지(excitation energy)방출에 의한 빛도 발생하며 방전전류도 상승한다. 이 과정에서 O, OH, HO₂와 같은 강한 산화성 래디칼과 O₃이 생성되고 이것들이 VOCs 또는 SO_x, NO_x와 같은 유해가스를 산화시켜 무해한 화합물로 전환시킨다.

코로나방전은 여러 형태의 반응기에서 생성시킬 수 있는데 wire-plate, wire-cylinder, pin-plate, dielectric barrier, dielectric packed bed 등의 반응기가 목적에 따라 달리 사용된다[5]. 석탄화력발전소와 같이 배연가스의 유량이 많은 경우에는 wire-plate형이 사용되고 나머지는 구조상 압력손실이 크기 때문에 유량이 적은 경우에 사용된다. 전원도 목적에 따라서 달리 사용되는데, 전극과 접지가 모두 도체로 만들어진 wire-plate 또는 wire-cylinder형 반응기에서 스트리머코로나를 생성시킬 때는 보통 pulsed DC를 사용하며 전극과 접지 사이에 유전체가 삽입된 유전체방전(dielectric barrier discharge 또는 dielectric packed bed discharge)반응기에는 AC를 사용한다.

본 연구에서는 유전체방전을 이용하여 톨루엔을 분해하는 실험을 하였다. 가장 많이 사용되는 유기용매 중의 하나인 톨루엔은 자동차 배기가스 속에도 많이 포함되어 있으며 삼원환원촉매가 정상온도가 될 때까지는 분해되지 않고 배출되므로 수출용 자동차에서 긴급한 문제로 되고 있는 휘발성유기화합물(VOC)의 일종이다. 유전체 방전은 보통의 교류를 전원으로 사용하므로 전원장치가 간단해서 오존발생을 비롯한 여러 가지 목적으로 활발히 연구되고 있는 저온플라즈마 발생기술의 하나이다. 외부의 관형유전체는 pyrex를 사용하였고 내부의 충전유전체로서는 기계적 강도와 흡착성이 좋기 때문에 금속촉매의 지지체로 많이

사용되는 γ -Al₂O₃를 사용하였다. 그리고 유전체 방전 플라즈마에서 유전체의 흡착성이 톨루엔의 분해에 미치는 영향을 알아보기 위해 흡착성이 없는 glass bead를 충전유전체로 선택하여 실험하였고 그 결과를 γ -Al₂O₃와 비교하였다. 반응기의 형상은 wire-cylinder형이며 내부에 유전체구를 충전하고서 고전압 AC를 인가하여 방전을 일으킨 후 일정농도의 톨루엔을 주입하여 분해반응을 고찰하였다. 현재 저온플라즈마를 이용해서 VOC를 분해하는 기술은 연구단계이며, 본 연구와 같이 유전체방전을 이용한 연구는 소수에 불과하다. Dielectric packed plasma반응에 관해서는 T. Yamamoto가 BaTiO₃를 이용하여 TCE, CFC, xylene 등을 분해하여 발표한 것 외에는 연구사례가 거의 없고[6-8], 본 연구에서와 같이 흡착성이 있는 유전체를 이용하여 톨루엔 분해반응을 연구한 사례는 현재까지 발표된 것이 없다.

2. 유전체 방전이론

유전체 방전에서 유전체는 고유의 비유전율을 가지는데 기준값인 진공의 비유전율 ϵ_0 는 1이며 이를 기준으로 다른 물질의 비유전율은 항상 1보다 큰 값을 가진다.

Fig. 1과 같이 유전체가 전극과 접지 사이에 삽입되었을 때, Maxwell Theory를 유전체의 경계조건에 적용시키면 $E_1 \cdot \epsilon_1 = E_2 \cdot \epsilon_2$ 이 되고 여기에 $E = V/d$ (전계=전압/거리)를 적용하면 공기 부분의 전계의 세기는 식 (1)과 같다. ϵ_2 는 항상 ϵ_1 보다 크므로 전계는 $E_1 > E_2$ 이 되고 따라서 전로파괴는 항상 공기 부분에서 먼저 발생된다. 즉, 우주의 복사선과 같은 외부 전자장의 영향으로 공기 중에는 항상 미량이지만 전자와 이온이 존재하는데, 전계가 인가되면 질량이 가벼운 전자는 강한 가속운동을 하게 되고 다른 분자들과 충돌하면서 전자사태를 일으켜서 전로파괴에 이르게 된다. 위와 같은 상태에서 공기부분의 전계는 식 (1)로 알려져 있다.

$$E_1 = \frac{V}{(d-t) + \frac{t}{\epsilon_s}} \quad (1)$$

여기서, E_1 은 기체(혹은 공기)부분의 전계의 세기이고 $\epsilon_s (= \epsilon_2/\epsilon_0)$ 는 유전체의 비유전율이며 V 는 인가된 전압이다.

3. 실험장치

Fig. 2는 실험장치의 전체 구성도를 보여주고 있다. 반응기에 사용된 barrier의 재질은 Pyrex관(외경 30 mm, 두께 1.2 mm, 길이 350 mm)이며,

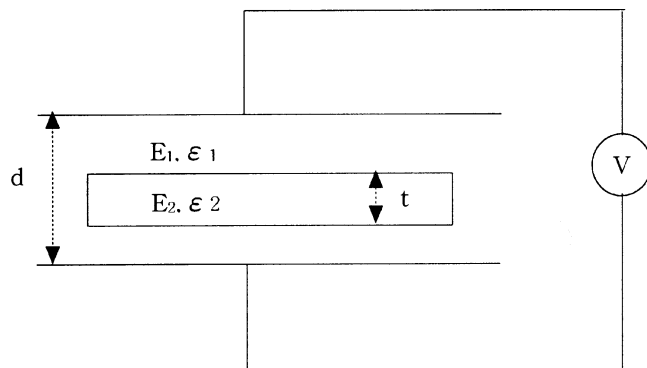


Fig. 1. Schematic of dielectric packed barrier discharge reactor.

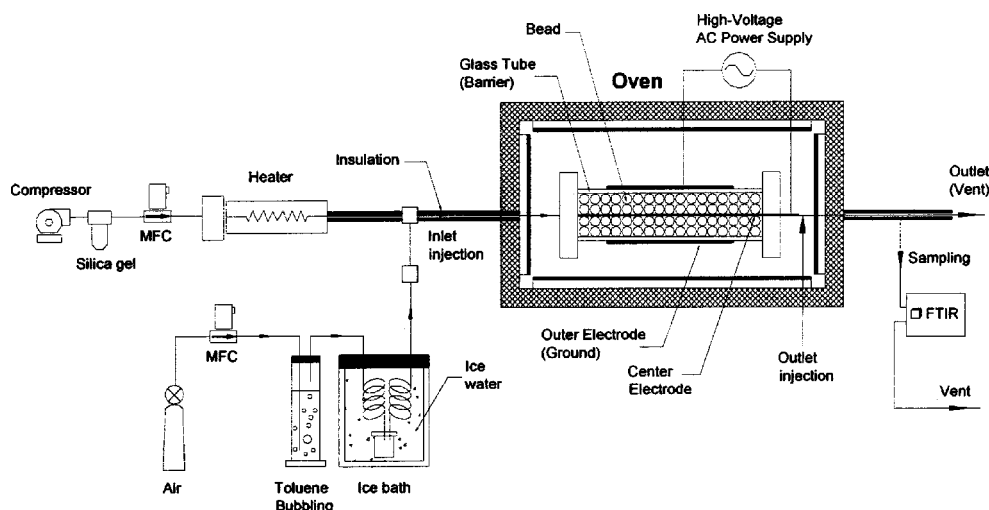


Fig. 2. Schematic diagram of experimental set-up.

Table 1. Applied electric power

Dielectric	Temp.	Volt.(kV)	Wall P.(W)	Current(mA)	Reactor P.(W)	Efficiency(%)
Glass (d=3 mm)	High temp.	19	42	1.85	19.32	46
		16	32	1.22	13.52	42
		14	28	0.82	9.29	33
	100 °C	19	54	3.14	37.68	70
		16	42	2.26	23.44	56
		14	34	1.59	14.43	42
γ -Al ₂ O ₃ (d=3 mm)	High temp.	19	40	3.67	39.9	99.8
		16	34	3.09	28.9	85
		14	31	2.67	22.24	72
	100 °C	19	54	3.9	33.4	62
		16	42	2.1	20	48
		14	33	1.29	13.9	42

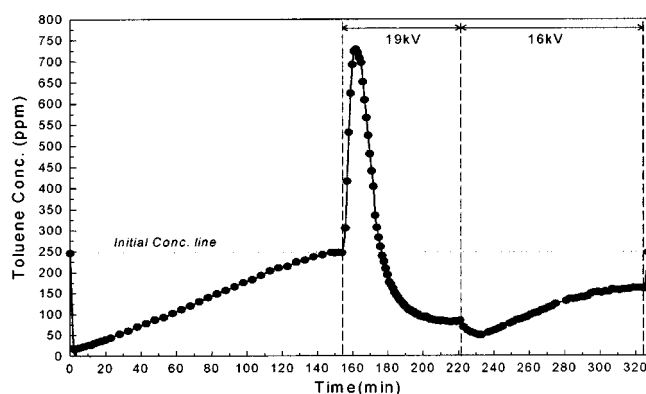
중심 전극으로는 직경이 0.8 mm인 스테인레스선이 사용되었다. Pyrex tube 외벽에는 두께 0.1 mm의 구리관을 길이 280 mm로 부착하여 외부 전극으로 사용하였으며 이 길이에 의해 방전영역이 결정되도록 하였다. 반응기의 내부에는 직경 3 mm의 γ -Al₂O₃ bead(PROCATALYSE Co.)를 채웠으며 이를 고정시키기 위하여 양쪽에 절연 스크린을 사용하였다. 운반가스는 수분이 제거된 공기를 사용하였고 유량제어는 MFC로 하였으며, 톨루엔은 MFC를 통과한 건조공기를 톨루엔 액체속에서 bubbling시켜 포화된 공기를 얼음물로 채워진 항온조를 지나면서 일정량으로 공급되도록 하였다. 전원 공급장치로는 AC power supply(Korea Switching, neon transformer)가 사용되었고 반응기에 공급되는 power 측정에는 오실로스코프(Tektronix, TDC754C), 고전압 프로브(North Star, VD-60), 전류 프로브(Tektronix, A6303)가 사용되었다. 톨루엔의 농도 측정에는 FTIR(Bio-Rad, FTS 3000MX Excalibur)를 이용하였으며 샘플링 위치는 반응기 전단과 반응기 후단의 2곳으로 하였다. 연속측정을 위해 gas-cell에 100 °C 이상 가열이 가능한 샘플링 라인을 설치하였고 진공펌프와 유량계를 이용하여 적정량의 시료가스가 일정하게 gas-cell을 통과하도록 하였다. 실험은 25 °C, 60 °C, 100 °C의 3조건으로 하여 온도별 분해 상태를 조사하였고 압력은 대기압 조건에서 수행되었다. 반응온도 조절은 운반가스가 유입되는 배관부의 MFC 후단부터 반응기 전단까지 자동제어가 가능한 가열장치를 설치하였고 반응기는 유입배관부와 연결된 건조기의 내부에 설치하여 온도를 제어하였다.

MFC유량의 설정값은 톨루엔 bubbling공기는 0.2 l/m이었으며 운반가스는 10 l/m이었으며, 따라서 총 유량은 10.2 l/m이었으며 그때 측정된 톨루엔의 농도는 250 ppm이었다. 공급되는 전압은 AC 19 kV, 16 kV의 두 단계로 변화시켰으며 반응기에 공급된 에너지는 wall plug와 전원장치 사이에 watt-meter를 설치하여 총 전력을 측정하였고 반응기로 인가된 전력은 전압, 전류 프로브를 통하여 오실로스코프에서 얻어진 전압과 전류의 곱으로서 구하였다. γ -Al₂O₃는 BET 표면적이 약 330 m²/g 정도였으며 톨루엔주입을 시작한 후 1-2시간 후에 흡착평형에 도달하였다. 반응기 후단에서 측정한 톨루엔의 농도에 변화가 없으면서 반응기 전단에서 측정된 농도와 동일할 때 전기인가를 시작하였다. 동일한 실험을 glass bead에 대해서도 하였고 γ -Al₂O₃의 실험결과와 비교하였다.

4. 결과 및 고찰

본 반응기에 인가된 전력값은 Table 1과 같았다. Table 1에서 전력공급 효율은 순수하게 반응기로 인가되는 전력을 벽에서 공급되는 총 전력으로 나눈 값으로서 전압이 높을수록 효율이 좋음을 알 수 있다.

Fig. 3-5는 온도가 각각 25 °C, 60 °C, 100 °C일 때, 톨루엔 흡착평형과정과 전기방전에 의한 톨루엔의 농도 변화를 시간별로 나타낸 것이


Fig. 3. C₇H₈ decomposition by barrier discharge plasma; 25 °C, 10.2 LPM, γ -Al₂O₃ packed.

다. Fig. 3은 25 °C에서의 톨루엔 분해반응 결과를 나타낸 것이다. 반응기 전단의 농도를 250 ppm으로 계속 주입하면서 반응기를 지나서 나오는 톨루엔의 농도변화를 측정한 것으로서 시간이 경과함에 따라 점점 초기농도와 같아지면서 최종적으로 흡착평형에 도달함을 알 수 있다. 흡착평형상태에서 19 kV의 교류전압을 인가하면 처음에는 750 ppm까지의 급격한 농도상승을 보이는데 이것은 흡착된 톨루엔이 방전의 영향으로 순간적으로 탈착되는 것으로 판단된다. 방전에너지가 톨루엔의 분해와 동시에 탈착에너지로도 작용한 것이다. 일정량이 탈착되고 나면 톨루엔은 방전에 의해 분해되어 점점 농도가 감소하고 일정농도에서 정상상태에 도달하는데, 이 농도가 19 kV에서의 정상상태 분해농도가 된다. 다음으로 인가전압을 16 kV로 낮추면 처음에 톨루엔 농도가 낮아지는데 이것은 탈착에너지가 3 kV만큼 줄어들기 때문에 새로 흡착이 일어나기 때문이며 흡착평형 후에는 점점 농도가 증가하고 16 kV에서의 정상상태 분해에 도달한다. 25 °C에서의 정상상태 톨루엔 분해율은 19 kV인가시 67%였으며, 16 kV에서는 34.6%로 나타났다.

Fig. 4는 60 °C에서의 톨루엔 분해반응 결과인데 25 °C때와 거의 같은 모양을 보인다. 다만 19 kV인가시 순간탈착되는 농도가 520 ppm으로 25 °C때보다 낮았는데 이것은 높은 온도에서는 흡착이 덜 되어 있기 때문으로 판단된다. 또한 19 kV에서 16 kV로 인가전압을 낮추었을 때, 25 °C와 달리 일시적인 흡착현상은 나타나지 않는다. 60 °C에서의 정상상태 톨루엔 분해율은 19 kV인가시 73.7%였으며, 16 kV에서는 51.4%로 나타났다.

Fig. 5는 100 °C에서의 톨루엔 분해반응 결과인데 60 °C때와 거의 같은 모양을 보인다. 다만 19 kV인가시 100 °C가 앞의 두 경우 온도보다 가장 흡착이 덜 되기 때문에 순간 탈착농도가 340 ppm으로 가장 낮았

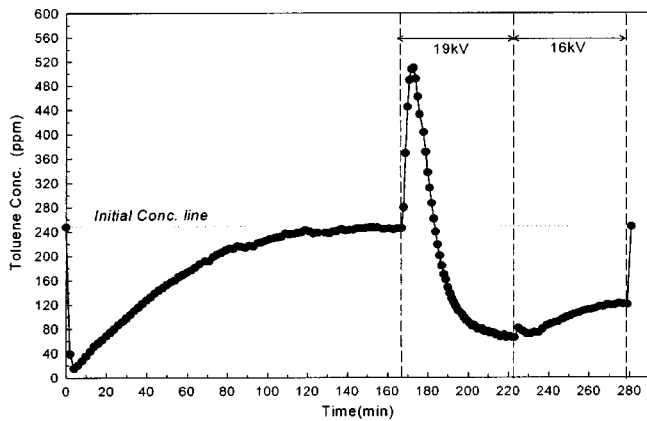


Fig. 4. C_7H_8 decomposition by barrier discharge plasma; 60 °C, 10.2 LPM, $\gamma-Al_2O_3$ packed.

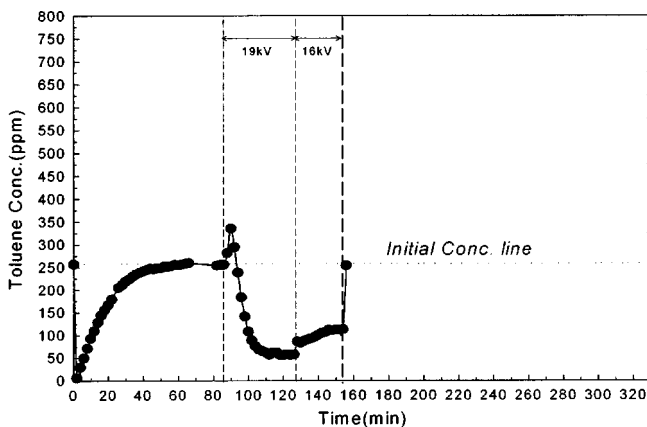


Fig. 5. C_7H_8 decomposition by barrier discharge plasma; 100 °C, 10.2 LPM, $\gamma-Al_2O_3$ packed.

다. 100 °C에서의 정상상태 톨루엔 분해율은 19 kV인까지 78%였으며, 16 kV에서는 56%로 나타났다.

Fig. 6은 온도변화에 따른 최종분해율을 인가전압별로 나타낸 것으로서, 톨루엔의 전기방전 분해반응에서의 온도의 영향을 알 수 있다.

플라스마에 의한 톨루엔의 분해는 Fig. 3-5에서 톨루엔의 흡착과 탈착을 제외한 부분이므로 이 결과를 Fig. 7-9에 나타내었다. 반응물의 농도

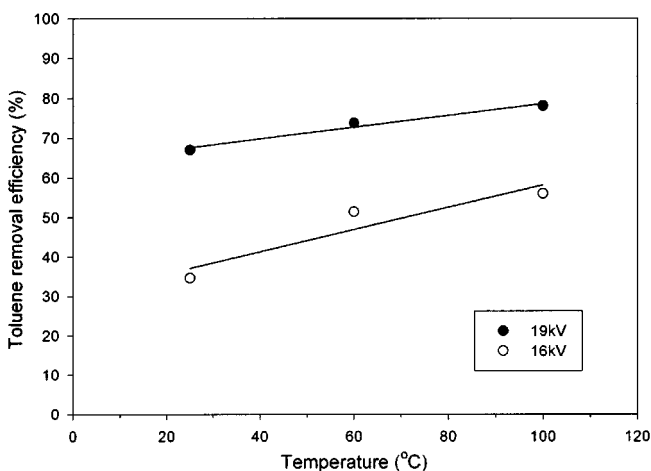


Fig. 6. C_7H_8 decomposition efficiency dielectric: $\gamma-Al_2O_3$.

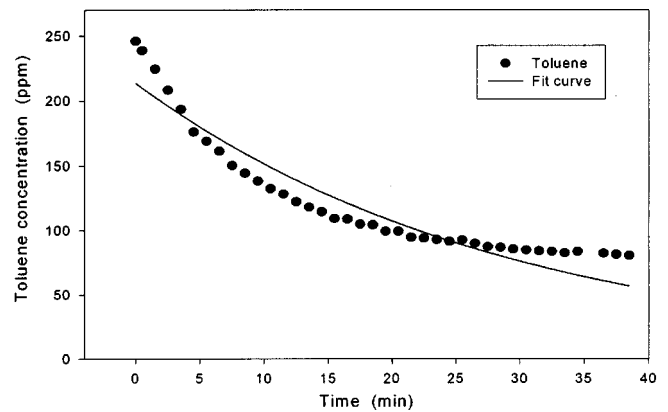


Fig. 7. C_7H_8 decomposition vs. time at 25 °C.

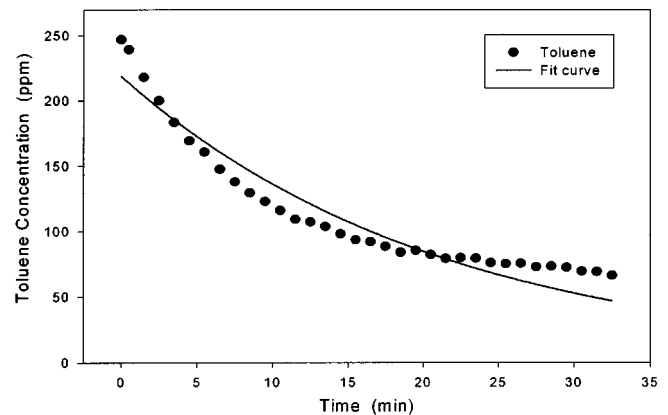


Fig. 8. C_7H_8 decomposition vs. time at 60 °C.

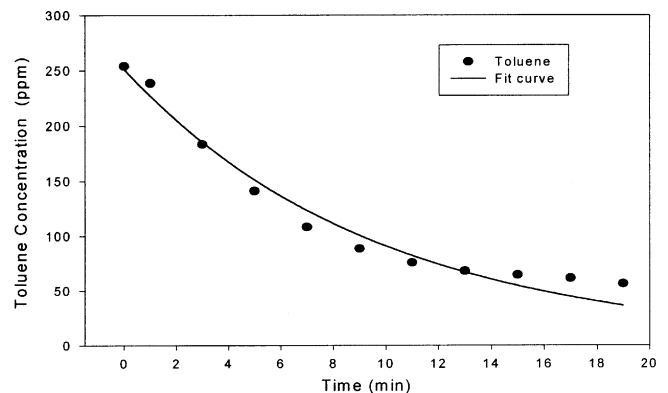
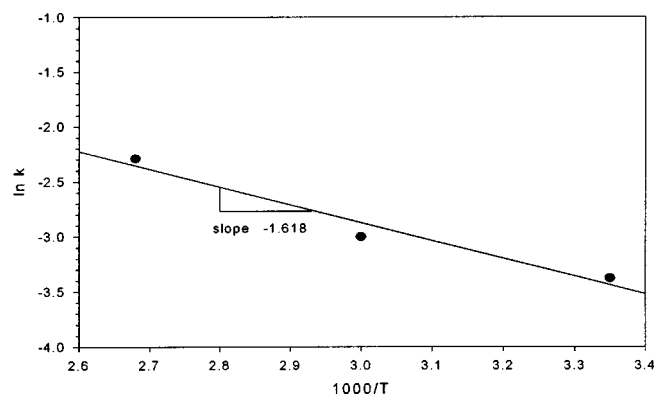


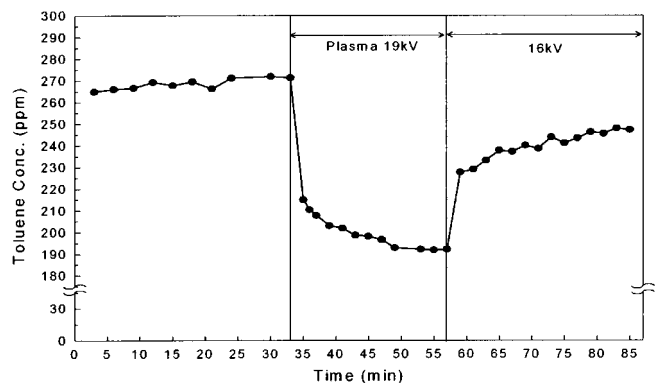
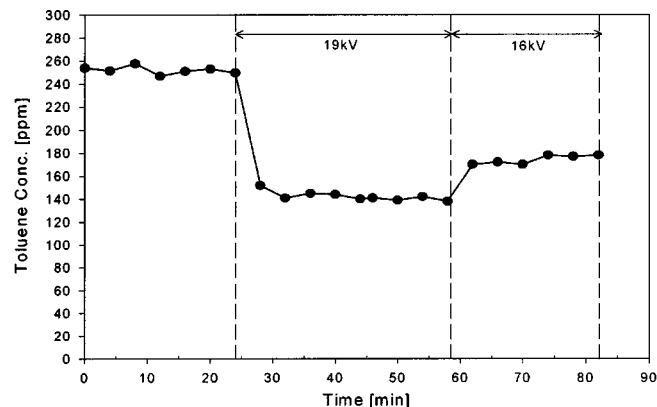
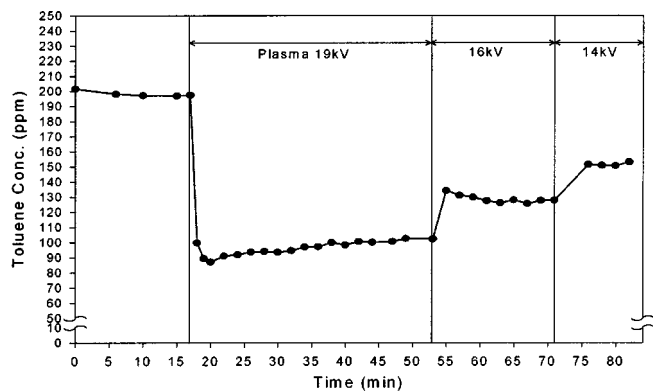
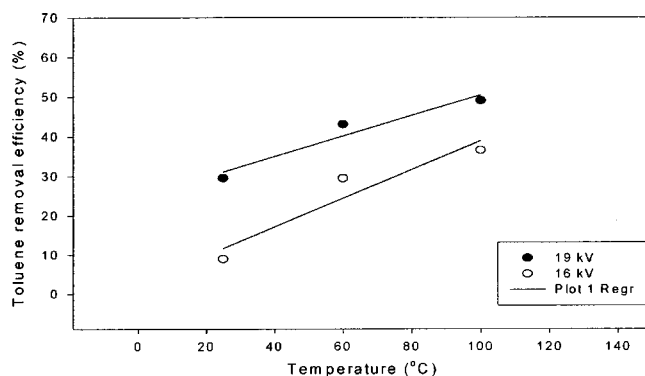
Fig. 9. C_7H_8 decomposition vs. time at 100 °C.

가 지수함수적으로 감소하였고 curve fitting을 한 결과 반응물농도의 1차반응식에 근사하게 나타났다. Smulders 등이 wire-cylinder형 반응기에서 펄스코로나방전으로 톨루엔을 제거한 실험에서도 반응물 농도의 1차반응으로 나타났다[9]. 25 °C, 60 °C, 100 °C에 대한 반응속도상수는 각각 $3.4 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$, $4.74 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$, $10.17 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ 였으며 온도가 높아짐에 따라 반응속도가 빨라지는 일반적인 경향과 일치함을 보여주고 있다. 또한 구해진 반응속도상수와 반응온도의 역수값으로 Fig. 10과 같이 Arrhenius plot을 하여 구한 활성화에너지는 3.2 kcal/mol로 나타났다. 이 값은 기체축매반응에서 일반적인 활성화에너지 3.5-11.9 kcal/mol범위의 낮은 값에 가까운 양호한 반응이므로[10], $\gamma-Al_2O_3$ 가 충전식 유전체 방전 플라스마반응기내에서 톨루엔을 분해할 수 있는 산화성 래디칼을 생성하는데 양호한 충전용 유전체가 될 수 있는 것으로 판단된다.


 Fig. 10. Arrhenius plot of C_7H_8 at $\gamma-Al_2O_3$ barrier discharge plasma.

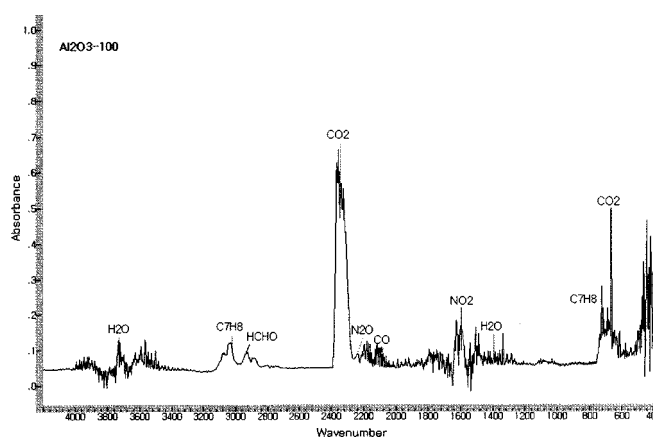
유전체방전 플라즈마의 특성에 관한 흡착의 영향을 살펴보기 위하여 세공이 없는 glass bead를 유전체로 하여 실험한 결과를 $\gamma-Al_2O_3$ 의 실험결과와 비교하였다. Fig. 11, 12 및 13은 25 °C, 60 °C 및 100 °C때의 톨루엔 분해실험결과이다. 전압이 인가되어도 탈착곡선이 나타나지 않으므로 흡착현상이 없는 것을 알 수 있다.

Fig. 14는 glass bead에서의 최종분해율을 나타낸 것으로 $\gamma-Al_2O_3$ 에 비해서 온도증가에 따른 분해율 기울기는 약간 크지만 분해율은 10-50% 범위의 낮은 값을 보이고 있다. 이것은 흡착력이 강한 $\gamma-Al_2O_3$ 에 비해 비흡착성인 glass bead가 흡착력이 작기 때문에 플라즈마 분위기 내에서 톨루엔의 체류시간이 감소하고 따라서 산화반응시간도 감소됨에


 Fig. 11. C_7H_8 decomposition by barrier discharge plasma; 25 °C, 10.2 LPM, glass bead packed.

 Fig. 12. C_7H_8 decomposition by barrier discharge plasma; 60 °C, 10.2 LPM, glass bead packed.

 Fig. 13. C_7H_8 decomposition by barrier discharge plasma; 100 °C, 10.2 LPM, glass bead packed.

 Fig. 14. C_7H_8 decomposition efficiency dielectric: glass bead.

따른 것으로 판단된다.

한편, 플라즈마반응기내에서의 톨루엔의 분해에 관한 변수는 반응시간 즉, 체류시간외에 전계의 세기도 변수가 되며, 따라서 반응기의 기하학적 구조와 사용한 유전체의 유전율이 관계가 된다. 본 반응기에서는 동일한 크기의 $\gamma-Al_2O_3$ 와 glass bead를 사용하였으므로 흡착성능을 고려하지 않으면 기하학적 차이는 무시할 수 있고 따라서 유전체의 유전율을 변수로 생각할 수 있다. 유전율측정기(Hewlett Packard, 4194A)로 100 kHz에서 측정된 $\gamma-Al_2O_3$ 의 유전율은 214였고, glass bead는 9를 나타내었다. 따라서 식 (1)에서 $\gamma-Al_2O_3$ 를 충전한 경우가 glass bead를 충전한 경우보다 강한 전계가 형성되고 따라서 더 많은 산화성 래디칼이 생성되어 궁극적으로 톨루엔의 분해율이 높아진 것임을 알 수


 Fig. 15. FTIR spectrum($\gamma-Al_2O_3$, 100 °C).

있다. 그러나 흡착강도와 전계강도의 증가에 따른 각각의 톨루엔분해율에 관한 영향을 정량적으로 해석하기 위해서는 혼합된 유전체 재질과 복잡한 기하구조에 대한 전계강도의 세기와 산화성 래디칼의 생성에 관한 상세한 연구가 필요한 것으로 판단되었다. 아울러 Fig. 15는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 100 °C의 FTIR spectrum이며 유해한 HCHO의 peak(Wave No. 2897⁻¹) 이 나타났는데 환경적 측면에서 플라즈마에 의한 톨루엔의 분해반응으로 생성되는 생성물에 관한 정밀한 연구도 더 필요한 것으로 판단되었다.

5. 결 론

톨루엔을 유전체 방전 플라즈마로 분해할 때 인가된 전압과 반응온도 및 충전유전체의 흡착특성 및 유전율에 따른 분해결과는 다음과 같다.

(1) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 유전체로 사용했을 때 톨루엔은 인가전압 및 반응온도의 증가에 따라 분해율이 증가하였으며 19 kV, 100 °C에서 78% 및 16 kV, 25 °C에서는 34.6%의 분해율을 보였다.

(2) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 유전체로 사용했을 때 19 kV인가시 톨루엔의 25 °C, 60 °C, 100 °C에서 반응속도상수는 각각 $3.4 \times 10^{-2} \text{sec}^{-1}$, $4.74 \times 10^{-2} \text{sec}^{-1}$, $10.17 \times 10^{-2} \text{sec}^{-1}$ 였으며 활성화에너지는 3.2 kcal/mol이었다.

(3) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 glass bead를 유전체로 사용했을 때 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 더 높은 톨루엔 분해율을 나타내었다. 이것은 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 glass bead보다 흡착력이 좋으므로 반응시간이 길어지 며 아울러 유전율이 glass bead보다 크기 때문에 강한 전계를 유지해서 산화성 래디칼을 더욱 많이 생성하기 때문인 것으로 판단되었다.

사용기호

E : electric field intensity [V/cm]

V : electric voltage [V]

d : distance between emitting electrode and ground [cm]

t : dielectric thickness [cm]

그리이스 문자

ϵ_s : dielectric constant

참고문헌

1. Song, Y. H., Shin, W. H., Choi, Y. S. and Kim, S. J.: *J. Adv. Oxid. Technol.*, **2**(2), 268(1997).
2. Ham, S. W., Park, H. H. and Mok, Y. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **37**, 759(1999).
3. Jassal, A. S., Worth, W., Elrod, S. and Modrey, L.: Technology Transfer 97023244A-ENG, SEMATECH, 2(1997).
4. Hollahan, J. R. and Bell, A. T.: "Techniques and Applications of Plasma Chemistry," John Wiley & Sons, 1(1974).
5. Vercammen, K. L. L., Berezin, A. A., Lox, F. and Chang, J.: *J. Adv. Oxid. Technol.*, **2**(2), 312(1997).
6. Futamura, S. and Yamamoto, T.: *IEEE Transactions on Industry Applications*, **33**(2), 447(1997).
7. Yamamoto, T., Ben, W. and Jang, I.: *IEEE Transactions on Industry Applications*, **35**(4), 736(1999).
8. Yamamoto, T., Chang, J., Kohno, H., Honda, S. and Shibuya, A.: *J. Adv. Oxid. Technol.*, **1**(1), 67(1996).
9. Smulders, E., Heesch, B. and Paasen, S.: *IEEE Transactions on Plasma Science*, **26**(5), 1476(1998).
10. Chon, H.: "Catalysis Introduction," 3rd ed., Hanrimwon, 202(1995).