

화염 가수분해 증착공정에서 온도 및 OH 분포 측정

황준영* · 길용석** · 김정익*** · 최만수**** · 정석호****
(2000년 3월 24일 접수)

Measurements of Temperature and OH Radical Distributions in Flame Hydrolysis Deposition Process

Jun Young Hwang, Yong Suhk Gil, Jung Ik Kim, Mansoo Choi, Suk Ho Chung

Key Words : Flame Hydrolysis Deposition (화염 가수분해 증착), Coflow Diffusion Flames (동축류 확산 화염), Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy (CARS), Planar Laser Induced Fluorescence (PLIF)

Abstract

The effects of SiCl₄ addition on flame structures have been studied in flame hydrolysis deposition (FHD) processes using Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS) and planar laser induced fluorescence (PLIF) to measure temperatures and OH concentrations, respectively. The results demonstrate that even a small amount of SiCl₄ addition can change thermal and chemical structures of H₂/O₂ diffusion flames. When SiCl₄ is added to a flame, flame temperature decreases in non-reacting zone due to the increases in both specific heat and density of the gas mixture, while flame temperature increases in particle formation zone due to the heat release through hydrolysis and oxidation reactions of SiCl₄. It is also found that OH concentration decreases dramatically in particle formation zone where temperatures increase. This can be attributed to consumption of oxidative species and generation of HCl during silica formation.

1. 서론

화염 가수분해 증착 (flame hydrolysis deposition, FHD) 공정은 평면 광도파용 (planar waveguide) 세라믹 박막 소자의 제조 등에 적용되고 있다.⁽¹⁾ FHD 공정과 같은 화염 에어로졸 공정에 있어서 고품질의 세라믹 재료를 얻기 위해서는 화염 내에 생성되는 입자의 크기 및 형상 등의 제어가 중요하며, 이를 위해서는 화염의 구조적 특성과 입자 생성/성장 메커니즘에 관한 이해 및 제어 능력이 절실히 요구된다.

화염 제어는 버너의 형상이나 반응 물질의 중

류, 유량 및 농도의 제어를 통해 이루어 지며, 이로써 온도장, 유동장 및 주요 화학종의 농도장을 제어할 수 있다. 특히, 입자 생성/성장 및 부착 지역의 온도는 입자 및 박막 소자의 특성을 결정 짓는 가장 중요한 인자로서, 입자의 생성, 입자의 거동, 입자의 표면 반응, 입자 응집, 입자 형상 및 부착 효율 등 공정의 전반에 커다란 영향을 미친다.

일반적으로 FHD 를 비롯한 화염 입자 생성 공정에서는 동축류 확산화염 버너를 기본 모델로 하여 입자 생성을 제어하기 위한 목적에 부합하도록 특수하게 설계된 버너가 주로 사용되며, 따라서 버너의 형상과 화염 구조가 다소 복잡하다. 이 경우, 모델링을 이용한 화염 온도 예측은 아직까지 많은 시간과 노력이 요구되는 작업일 수 밖에 없으며, 뿐만 아니라, 화염 입자 생성과정을 지배하는 열화학적 (thermo-chemical) 메커니즘에 관해서는 아직도 극히 제한된 정보에 의존하고 있는 실정이다. 이러한 상황을 고려할 때, 화염 입자

* 회원, 서울대학교 정밀기계설계공동연 나노입자제어연구단

** 서울대학교 정밀기계설계공동연 나노입자제어연구단,

(現)송도테크노파크

*** 서울대학교 대학원

**** 회원, 서울대학교 기계항공공학부

E-mail : mchoi@plaza.snu.ac.kr

TEL : (02) 880-7128 FAX : (02) 878-2465

생성 공정에서 입자 생성/성장 지역의 정확한 온도 계측은 좀더 정밀하고 체계적인 입자 제어를 위한 결정적인 정보를 제공할 뿐만 아니라 입자 생성 및 성장과 관련된 화학 반응 메커니즘을 이해하기 위한 중요한 단서가 될 수 있다.

FHD 과정에서 입자의 생성, 성장 및 부착은 주로 1000 K 이상의 고온지역에서 이루어 진다. 고전적인 계측 방법인 열전대를 이용한 온도 측정법을 이용하면 약 2000 K 이하의 온도 측정이 가능하며, 따라서 많은 연구자들이 열전대 법을 이용한 측정 및 해석 결과를 발표하였다.⁽²⁻⁴⁾ 그러나 열전대 법은 2000 K 이상의 초고온 지역의 온도 측정이 어려울 뿐 아니라, 특히, 입자가 존재하는 지역에서는 입자의 부착에 의한 열전대 접점의 방사율 (emissivity)과 직경의 변화를 고려하여야 한다.⁽⁵⁾ 이러한 측정상의 한계로 인하여, 기존의 연구는 입자가 생성되지 않는 경우의 온도 측정에 제한되어 있으며, 입자 생성에 의한 변화는 무시하였다.⁽²⁻⁴⁾

그러나, FHD 공정에서 입자 생성은 화염 구조에 무시할 수 없는 영향을 미칠 수 있다. 일반적으로 입자 입자 생성을 위해 첨가된 반응물질 (precursor)의 분자량이 연료 및 산화제에 비하여 매우 큼을 고려할 때, 소량의 이전 물질 첨가에 의해서도 혼합 기체의 열역학적 물성치와 전달 물성치가 변화할 수 있다. 또한, 입자 생성 반응에 의한 열 방출 및 입자의 열 복사도 고려되어야 한다.

최근, Allendorf 등⁽⁶⁾은 질소와 산소의 라만 (spontaneous Raman) 분광법을 이용하여 SiCl_4 가 공급되는 동축류 확산화염 버너에서 온도를 측정하였으며, 그 결과, 입자 생성이 화염 구조에 미치는 영향을 무시할 수 없으며 고해상도의 분해능과 고효율의 신호를 갖는 측정기법이 필요함을 보여주었다.

이러한 배경에서, 본 연구에서는 광학적 측정법인 코헤런트 반스톡스 라만 분광법 (Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy, CARS)⁽⁷⁾을 이용하여 입자가 생성되는 화염의 온도 측정을 시도하였다. CARS 기법은, 비록 측정 방법이 까다롭고 고가의 장비가 요구되는 단점이 있으나, 열전대 측정시 피할 수 없는 유동장, 농도장 및 온도장의 교란이나 내외부 환경에서 비롯되는 영향을 최소화할 수 있으며 spontaneous Raman 분광법에 비하여 월등한 분해능과 신호 크기를 얻을 수 있으므로 입자가 생성되는 화염의 온도 측정시 발생하는 문제를 극복할 수 있다.

본 연구에서는 이러한 CARS 기법을 이용하여

입자가 생성되는 수소/산소 확산 화염의 온도 분포 변화를 측정하였다. 아울러, 평면 레이저 유도형광법 (planar laser induced fluorescence, PLIF)⁽⁸⁾을 이용하여 OH 라디칼의 농도 분포를 측정하였으며, 평면 광 산란법⁽⁹⁾을 이용하여 입자의 생성을 가시화 하였다. 본 연구의 목적은 실리카 입자의 제조공정에 널리 쓰이는 동축류 확산화염 버너에서 반응물질의 첨가 및 입자 생성이 화염의 온도분포 및 농도장에 미치는 영향을 파악하는데 있다.

2. 실험 장치 및 방법

본 연구에서 사용한 버너는 스테인리스 스틸로 제작되었으며 그 구조는 Fig. 1에 나타난 바와 같다. 직경 2.0 mm의 중앙 노즐을 통하여 질소와 SiCl_4 의 혼합기체가 분출된다. 이때, SiCl_4 를 첨가하지 않은 경우 질소가 223.5 ml/min로 공급되며, SiCl_4 를 첨가한 경우는 SiCl_4 와 질소가 각각 70.3 ml/min과 153.2 ml/min로 공급된다. 중앙 출구 주위에 있는 8개의 원형 분사구로부터 불활성 차단가스의 역할을 하는 질소가 400 ml/min로 분출되며, 이처럼 화염 안쪽에서 분사되는 차단가스는 입자 생성 지역 온도와 입자 생성 시기를 조절하는 역할을 한다. 역시 입자 생성을 제어하기 위하여 중앙 노즐과 8개의 원형 분사구의 출구를 연료 및 산화제가 분출되는 외부 노즐보다 5 mm 낮게 설치하였다. 외부 노즐에서는 수소/질소 혼

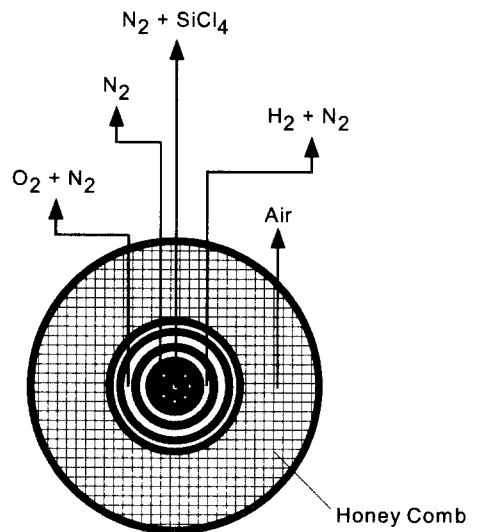


Fig. 1 Schematic of coflow burner

합기체 (내경 10.5 mm, 외경 13.4 mm)와 산소/질소 혼합기체 (내경 15.8 mm, 외경 19.3 mm)가 차례로 분사된다. 이때, 공급된 수소와 산소의 유량은 각각 1000 ml/min 과 2000 ml/min 이며, 모두 같은 양의 질소로 희석하였다. 버너의 과열 방지와 안정된 화염의 형성을 위하여 외부 노즐 (내경 25.4 mm, 외경 53.1 mm)에 1 mm 간격의 메쉬 (mesh)로 이루어진 세라믹 허니콤 (honey comb)을 장착하였으며, 이로부터 공기가 80 l/min 으로 분사된다. 외부 노즐과 산화제 노즐 사이에는 외부 노즐로부터 공급되는 공기와 화염 간의 화학적 간섭을 방지하기 위하여 차단 가스를 분사할 수 있는 별도의 노즐이 존재하나 본 연구에서는 사용하지 않았다.

온도 측정을 위하여 상자형 CARS 위상 접합법 (Box CARS phase matching)을 이용한 광대역 CARS 기법⁽⁷⁾을 적용하였다. 이를 위해 고출력 Nd:YAG 레이저의 2 차 고조파 (532 nm)와 무모드 색소 레이저의 출력을 각각 펌프 광과 스톱스 광으로 사용하였으며, 단색기 (monochrometer; Acton, AM510; 1200 grooves/mm)와 다채널 광 검출기 (optical multi-channel analyzer, OMA; Princeton Instrument, IRY-700G/RB)를 이용하여 분광 신호를 검출하였다. 검출된 신호는 FTCARSM (KRISS)⁽⁷⁾를 사용하여 이론적으로 계산된 분광선과 비교하여 온도를 결정하였으며, 이때, 이론 분광선은 CARSPFIT (version 03-30-92, Sandia National Lab., USA)을 사용하여 계산하였다.

화염 구조를 자세히 파악하기 위하여 PLIF 기법⁽⁸⁾을 이용하여 OH 라디칼의 분포를 측정하였다. OH 라디칼을 여기시키기 위하여 $Q_1(6)$ 라인 (283.0 nm)을 채택하였으며, 이를 위하여 Nd:YAG 레이저 (Continuum, PL8000)와 색소 레이저 (Continuum, ND6000) 및 KDP 결정에 의한 주파수 배가기 (frequency doubler)로 구성된 광원을 사용하였다. 형광 신호의 검출을 위해서는 576×384 화소를 장착한 ICCD 카메라 (intensified charge coupled device; Princeton Instrument, ICCD - 576)를 사용하였으며, 잡음을 차단하기 위하여 카메라 전면 에 WG305 와 UG11 필터를 부착하였다.

또한, 화염내 입자 생성을 가시화하기 위하여 평면 광 산란법⁽⁹⁾을 이용하였으며, 이때 Nd:YAG 레이저 (532.0 nm; Continuum, PL8000)와 ICCD 카메라 (Princeton Instrument, ICCD - 576)를 각각 광원 및 수광부로 사용하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 입자 생성에 의한 온도 변화

실리카 입자의 생성이 화염에 미치는 영향을 알아보기 위하여 중심 노즐로부터 분사되는 질소에 $SiCl_4$ 를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의 중심축 온도를 비교하여 Fig. 2 에 나타내었다. 중심 노즐에 $SiCl_4$ 를 첨가하지 않은 경우, 버너출구에서 하류로 갈수록 온도가 상승하다가 $Z \approx 32$ mm 에서 온도가 최고 정점에 이르고, 후류로 갈수록 주변 공기의 이입과 열손실에 의하여 온도가 완만하게 감소한다.

중심 노즐에 소량의 $SiCl_4$ 를 첨가한 경우도 전반적인 경향은 이와 유사하다. 그러나, $SiCl_4$ 를 첨가하지 않은 경우와 비교하면, $SiCl_4$ 첨가가 화염 중심축의 온도 분포에 영향을 미침을 인지할 수 있다.

첫째로, $SiCl_4$ 첨가에 의해 최고 온도의 위치 ($Z \approx 36$ mm)가 다소 후류로 후퇴하게 되며, 이에 따라 $Z < 36$ mm 에서는 온도가 감소한다. Fig. 2 에서 보듯이, $Z = 20$ mm 에서는 $SiCl_4$ 첨가에 의하여 약 250 K 의 온도 감소가 발생하며 이는 국부 온도의 약 20 %에 해당한다. 이러한 $SiCl_4$ 첨가에 의한 예열 지역의 온도 감소는 Allendorf 등⁽⁶⁾의 결과와도 일치한다. Allendorf 등은 메탄/산소 확산 화염에 $SiCl_4$ 를 첨가할 경우 예열 지역에서 온도가 크게 감소한다고 보고하였으며, 이는 $SiCl_4$ 공급에 의한 분출가스의 모멘텀 증가로 인하여 중

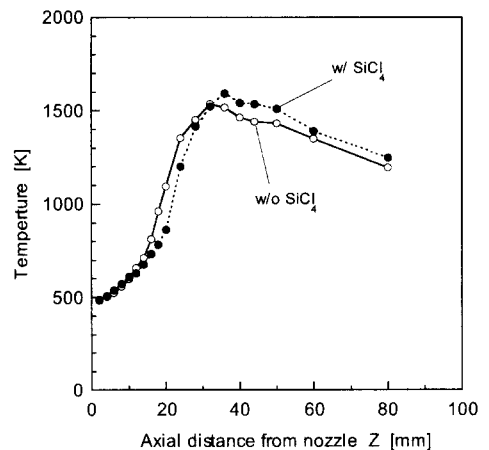


Fig. 2 Axial variations of temperature along the centerline from the nozzle exit

심측 고온 지역이 후류로 이동하게 된 결과라고 주장하였다.⁽⁶⁾ 그러나 측정상의 한계로 측정이 1000 K 미만의 예열 지역에만 국한되고 화염 지역의 온도를 측정하지 못함으로써 이러한 온도 변화에 대한 직접적인 증거를 충분히 제시하지 못하였다.

더욱 흥미로운 것은 화염 후류 ($Z > 35$ mm)에서 온도 분포가 역전된다는 점이다. Fig. 2로부터, SiCl_4 첨가에 의하여 화염 후류 지역 온도가 약 100 K 상승함을 알 수 있다. 첨가된 SiCl_4 의 양이 수소나 산소의 유량에 비하여 매우 소량이라는 점과 입자가 생성될 경우 입자의 열복사에 의한 화염 지역 열손실이 증대함을 고려할 때, 이러한 결과는 입자가 생성되는 지점에서 SiCl_4 첨가에 의한 화학반응의 영향으로 여겨진다. SiCl_4 첨가로 인한 화염 온도의 상승은 본 연구에서 최초로 측정된 흥미로운 결과이다. 이에 대해서는 3.2 절에서 좀더 자세히 언급하기로 한다.

3.2 입자 생성이 화염 구조 및 OH 분포 변화에 미치는 영향

SiCl_4 첨가로 인한 화학반응이 화염 구조에 미치는 영향을 규명하기 위해서는, 열적 효과와 화학적 효과에 대한 좀더 엄밀한 해석이 요구된다. 이를 위하여 축방향 높이에 따른 OH 형광 신호 및 입자 광산란 신호의 반경방향 분포를 온도 분포와 비교하여 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3(a)는 $Z = 5$ mm에서 화염 온도, OH 형광 신호 및 실리카 입자에 의한 광산란 신호의 반경방향 분포이다. 화염면이 존재하는 $R \approx 8$ mm에서 온도 및 OH 분포가 높게 나타나고 있다. 이 지역에서는 아직 입자 생성이 시작되지 않고 있으며, 따라서, 실리카 입자에 의한 광산란 신호는 존재하지 않는다. 또한, SiCl_4 첨가에 의한 온도 및 OH 분포 변화 역시 미미하다.

그러나, 입자 생성이 활발히 진행되고 있는 $Z = 20$ mm에서는 SiCl_4 첨가에 의하여 온도 및 OH 분포가 영향을 받고 있음을 확인할 수 있다 (Fig. 3(b)). 먼저 OH 분포의 경우, 실리카 입자가 생성되는 지역 ($2 \text{ mm} < R < 4 \text{ mm}$)에서 그 농도가 크게 감소한다. 입자가 생성되는 지점은 SiO_2 의 산란 신호로부터 알 수 있다. 반면에, 온도의 경우는 입자 생성 지역에서 오히려 약 200 K 이상 증가하는 경향을 나타내며 중앙 부근 ($R = 0$ mm), 즉 입자가 생성되지 않는 지역에서는, 앞서 Fig. 2에서도 설명하였듯이, 온도가 약 250 K 감소한다.

입자 생성 지역의 온도 상승은 SiCl_4 의 산화 반응 및 가수분해 반응으로부터 발생하는 반응열에

기인한다. 연소 과정에서 SiCl_4 에 의한 실리카 입자 생성은 주로 산화 반응이나 가수분해 반응에 의하여 이루어지며, 이를 총체적인 화학반응식으로 표현하면 다음과 같다.

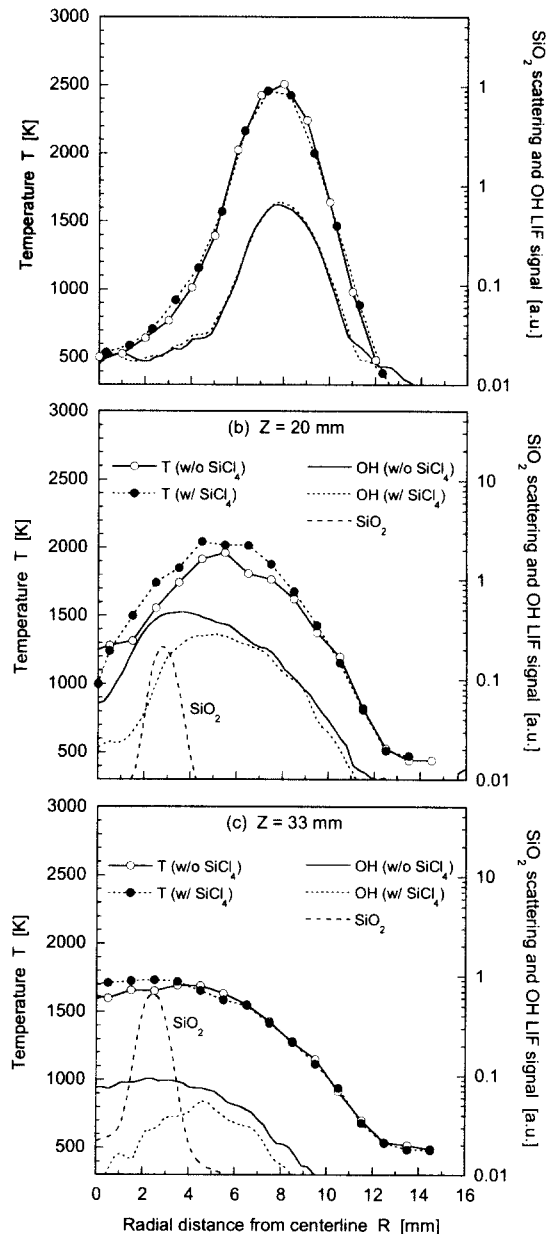
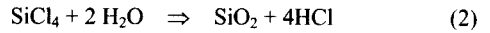
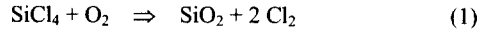


Fig. 3 Radial profiles of temperature, OH LIF signal and SiO_2 scattering signal at (a) $Z = 5$ mm, (b) $Z = 20$ mm, and (c) $Z = 33$ mm

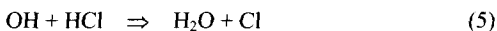
특히, 산화 반응 (1)의 경우, SiCl_4 1 mol의 반응열은 수소 1 mol의 반응열 (약 60 kcal/mol)에 필적한다. 뿐만 아니라 반응 (1)에 의해 생성된 Cl_2 는 주변의 수소와 추가 반응을 통하여 이보다 더 많은 열을 발생시킨다 (SiCl_4 1 mol 당 약 90 kcal). 이를 고려할 때, 비록 첨가된 SiCl_4 가 소량 (수소의 약 7%)이지만, 입자 생성 반응이 국부적인 온도에 상대적으로 큰 영향을 미칠 수 있다. 한편, 반응이 없는 중심부에서는 SiCl_4 가 첨가된 경우 오히려 온도가 감소한다. 중심부의 온도 상승이 반응 지역으로부터의 열전달에 의해 이루어짐을 고려할 때, 이는 첨가된 SiCl_4 에 의하여 중심 노즐에서 분사되는 혼합기의 비열이 약 70% 증가함에 따른 결과로 분석된다. 또한, 본 연구에서와 같이 중앙 노즐의 평균 출구 유속 (118.3 cm/s)이 연료 (30.6 cm/s)나 산화제 (34.6 cm/s)보다 큰 경우, 중앙 노즐에서 분출되는 혼합기 제트의 모멘텀 증대 (순수 질소의 약 2.6 배)로 인한 축방향 속도장 변화 역시 동일한 높이의 중심축 온도를 감소시킬 수 있다.⁽⁶⁾

더욱 흥미로운 것은 OH 분포의 변화이다. 수소/산소 확산 화염에서 OH 라디칼의 생성 및 소멸에 가장 큰 영향을 주는 반응은 다음과 같다.⁽¹⁰⁾



일반적으로 화염 온도가 증가하게 되면 온도에 민감한 반응 (3)의 순반응과 반응 (4)의 역반응이 활성화됨으로써 OH의 생성이 증대된다. 그러나, 연구 결과로부터 알 수 있듯이, SiCl_4 를 첨가한 경우 온도가 증가함에도 불구하고 입자 생성 지역의 OH 농도가 오히려 감소한다. 이는 입자 생성 과정에서 OH 라디칼 생성이 급격하게 감소한 결과로 해석된다.

반응 (1)과 (2)로부터 알 수 있듯이, 입자 생성 과정에서 산소 및 수증기가 소모된다. 또한, 반응 (3)과 (4)는 OH의 농도가 O_2 및 H_2O 의 농도와 밀접한 관계가 있음을 나타낸다. 결과적으로, 실리카 입자의 생성에 의한 O_2 및 H_2O 의 소모가 OH 생성을 억제하는 효과를 나타낼 수 있다. 또한, 화염중에 할로젠 화합물이 존재하는 경우 주로 다음과 같은 반응에 의하여 OH가 소모됨이 알려져 있다.⁽¹¹⁾



따라서 가수분해 반응 (2) 과정에서 부산물로 생

성되는 HCl에 의하여 입자 생성 지역의 OH 농도가 감소하게 된다.

Fig. 3(c)는 $Z = 33$ mm에서의 반경방향 분포이다. 부력과 확산에 의한 원뿔 형상의 화염 구조에 따라, 화염 끝단에 근접하면서 중심축의 온도가 상대적으로 높게 형성되고 있다. SiCl_4 를 공급한 경우, 실리카 입자에 의한 산란 신호는 $R \approx 2.5$ mm에서 최대값을 나타내고 있으며 중심축에서도 입자의 생성이 관측된다. 이러한 중심부에서의 실리카 입자 생성으로 인하여 $R < 4$ mm에서 온도가 증가하고 OH 분포가 감소한다.

4. 결론

동축류 수소/산소 확산화염에 SiCl_4 를 첨가하였을 경우, 실리카 입자 생성이 화염에 미치는 영향을 알아보기 위하여, CARS 기법, OH PLIF 기법 및 입자 광산란 기법을 이용한 일련의 실험적 연구를 수행하였다. 소량의 SiCl_4 를 첨가한 경우, 혼합기의 비열 및 밀도 상승에 의하여 비반응 지역의 온도가 감소한 반면, 입자 생성 반응 지역에서는 SiCl_4 의 반응열에 의하여 온도가 증가한다. 또한, 입자 생성 지역에서 OH 농도가 크게 감소하며, 이로부터 입자 생성 과정에서의 화학 반응이 화염에 미치는 영향을 확인할 수 있다. 이러한 온도 및 OH 측정 결과로부터, SiCl_4 첨가가 화염 구조에 미치는 영향을 무시할 수 없으며, 따라서, 입자 생성을 정밀하게 제어하기 위해서는 SiCl_4 첨가에 의한 열화학적 효과에 대한 고려가 요구됨을 인식할 수 있다.

후 기

본 연구는 과학기술부의 창의적 연구 진흥 사업(나노 입자 제어 기술 연구단)의 지원 하에 수행된 결과이며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- (1) Kawachi, M., Yasu, M., and Eda, T., 1983, "Fabrication of SiO_2 - TiO_2 Glass Planar Optical Waveguides by Flame Hydrolysis Deposition," *Electronics Letters*, Vol. 19, No. 15, pp. 583-584.
- (2) Chung, S. L. and Katz, J. L., 1985, "The Counterflow Diffusion Flame Burner: A New Tool for the Study of the Nucleation of Refractory Compounds," *Combustion and Flame*, Vol. 61, pp. 271-284.

- (3) Zachariah, M. R., Chin, D., Semerjian, H. G., and Katz, J. L., 1989, "Dynamic Light Scattering and Angular Dissymmetry for the In Situ Measurement of Silicon Dioxide Particle Synthesis in Flames," *Applied Optics*, Vol. 28, No. 3, pp. 530~536.
- (4) Choi, M., Cho, J., Lee, J., and Kim, H. W., 1999, "Measurements of Silica Aggregate Particle Growth Using Light Scattering and Thermophoretic Sampling in a Coflow Diffusion Flame," *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 1, pp. 169~183.
- (5) Mcenally, C. S., Köylü, Ü. Ö., Pfefferle, L. D., and Rosner, D. E., 1997, "Soot Volume Fraction and Temperature Measurements in Laminar Nonpremixed Flames Using Thermocouples," *Combustion and Flame*, Vol. 109, pp. 701~720.
- (6) Allendorf, M. D., Bautista, J. R., and Potkay, E., 1989, "Temperature Measurements in a Vapor Axial Deposition Flame by Spontaneous Raman Spectroscopy," *Journal of Applied Physics*, Vol. 66, No. 1, pp. 5046~5051.
- (7) Park, S. N., Park, C. W., Hahn, J. W., Gil, Y. S., and Chung, S. H., 1996, "Precision and Accuracy of CARS Spectrometer for Instantaneous Temperature Measurement," *Journal of Optical Society of Korea*, Vol. 7, No. 4, pp. 348~356.
- (8) Alden, M., Edner, H., Hdmstedt, G., Svanberg, S., and Hoegberg, T., 1982, "Single-Pulse Laser-Induced OH Fluorescence in an Atmospheric Flame, Spatially Resolved with a Diode Array Detector," *Applied Optics*, Vol. 21, pp. 1236~1240.
- (9) Long, M. B., Webber, B. F., and Chang, R. K., 1979, "Instantaneous Two-Dimensional Concentration Measurements in a Jet Flow by Mie Scattering," *Applied Physics Letters*, Vol. 34, pp. 22~24.
- (10) Lee, S. R. and Chung, S. H., 1994, "On the Structure of Hydrogen Diffusion Flames with Reduced Kinetic Mechanisms," *Combustion Science and Technology*, Vol. 96, pp. 247~277.
- (11) Ho, W., Yu, Q.-R., and Bozzelli, J. W., 1992, Kinetic Study on Pyrolysis and Oxidation of CH₃Cl in Ar/H₂/O₂ Mixtures," *Combustion Science and Technology*, Vol. 85, pp. 23~63.