

탄소나노튜브의 합성에 대한 아세틸렌 혼합 비율의 영향

김재현* · 이주희** · 최재혁***†

* (사)한국선급, ** 한국항공우주연구원, *** 한국해양대학교 기관시스템공학부

Effect of Acetylene Mixing Rate on Synthesis of Carbon Nanotube

Jae-Hyun Kim* · Joo-Hee Lee** · Jae-Hyuk Choi***†

* Korean Register of shipping, Busan 618-814, Korea

** Korea Aerospace Research Institute, Daejeon 305-806, Korea

*** Division of Marine System Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Dongsam 2-dong, Yeongdo-gu, Busan 606-791, Korea

요 약 : 본 연구에서는 메탄 대향류 확산 화염내 탄소나노튜브의 합성에 대하여 실험 및 수치적 연구를 수행하였다. 아세틸렌을 일정 비율로 메탄에 혼합하여 연료 가스로 사용하였으며, 탄소나노튜브의 합성을 위한 촉매로서 페로센이 이용되었다. 주요 인자로는 메탄 연료에 대한 아세틸렌의 혼합비율이며, 2%, 6%, 10%로 혼합하였다. 탄소나노튜브를 채취한 그리드 위의 탄소나노튜브 합성 특성은 SEM 이미지로 분석되었다. 수치해석에서 화학반응 메카니즘으로는 GRI-Mech 3.0 이 적용되었다. 수치결과로는 아세틸렌 혼합 비율이 증가할 수록 화염 온도도 증가하며 CO 몰분율도 증가하는 것을 알 수 있다. 실험결과로는 2% 아세틸렌 혼합 화염이 6% 및 10% 혼합 화염과 비교해 탄소나노튜브 합성이 잘 이루어졌음을 알 수 있었다. 이것은 6% 및 10% 아세틸렌 혼합화염의 경우 과도한 카본 소스의 생성이 발생해 오히려 화염 내 카본소스가 촉매입자로의 공급을 방해하기 때문이라 생각한다. 이 결과로부터 양호한 질의 탄소나노튜브 생성을 위해서는 적절한 양의 카본소스가 생성되어야 한다는 것을 알 수 있었다.

핵심용어 : 대향류, 확산 화염, 탄소나노튜브, 합성, 아세틸렌, GRI-Mech 3.0

Abstract : In this study, experimental and numerical studies for the synthesis of carbon nanotube(CNT) in methane counterflow diffusion flame have been performed. Methane mixed with acetylene(C₂H₂) was used as a fuel gas and ferrocene was used as a catalyst for synthesis of CNT. The major parameters was C₂H₂ mixing rate and mixing rates were 2%, 6%, and 10%. Characteristics of CNT formation on grid were analyzed from SEM images. the chemical reaction mechanism adopted is GRI-MECH 3.0. Numerical results showed that flame temperature and CO mole fraction were increased with increasing acetylene mixing rate. Experimental results showed that the CNT synthesis in 2% acetylene mixture flame better than that of 6% and 10% acetylene mixture flames. It can be considered that 6% and 10% acetylene mixture flames generated the excessive carbon source and then it interrupted the supplement of the carbon source into ferrocene catalyst. It can be found that the supply of appropriate quantity of carbon source can make effect to synthesis of high purity of CNT.

Key Words : Counterflow, Diffusion flame, Carbon Nanotube(CNT), Synthesis, Acetylene, GRI-Mech 3.0

1. 서 론

최근 들어 친환경 선박 개발 등의 해양분야 및 우주 산업분야 등을 비롯한 새로운 산업분야의 기술개발과 관심으로 특수한 환경에 적합한 높은 수준의 물성치를 가지는 신소재에 대한 요구가 증가하고 있다. 특히 해양 산업에서도 신기술 적용이 필요한 분야와 해양플랜트 등의 극한 환경

산업분야에서는 일반적인 환경보다 높은 수준의 성능을 가지는 신소재들을 더욱더 필요시하고 요구하고 있다. 이에 최근 각광받고 있는 소재들 중 하나가 탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNTs)이다. 탄소나노튜브는 튜브의 직경과 구조에 따라 도체 또는 반도체의 특성을 보이며, 도체의 탄소나노튜브는 매우 우수한 전기전도도 및 매우 강한 기계적 강도를 갖고 있다(Park, 2006).

탄소나노튜브는 1985년 Kroto와 Smalley가 탄소동소체(allo trope)중 하나인 풀러렌(fullerene, C₆₀)을 처음 발견한 이

* First Author : kimjh@krs.co.kr, 051-410-4257

† Corresponding Author : choi_jh@kmou.ac.kr, 051-410-4257

후, 1991년 Iijima 박사가 전기 방전법으로 처음 합성하게 되었다. 이후 많은 연구자들에 의하여 다양한 합성 방법들이 등장하면서 탄소나노튜브를 상용화하려는 노력이 이루어지고 있다. 현재까지 개발된 탄소나노튜브 합성 방법으로는 전기 방전법, 레이저 증착법, 화학기상증착법, 기상합성법, HiPCO법 등(Lyu et al., 2009; Mamalis et al., 2004)이 있다.

그러나 이러한 방법들은 합성에 필요한 고온의 열원을 얻는데 많은 에너지를 필요로 하고 합성 후 복잡한 별도의 공정을 거쳐야 하는 문제들로 인하여 탄소나노튜브의 가격이 매우 고가가 되어 아직까지는 상용화가 어려운 실정이다. 이런 문제점을 개선할 수 있는 방법으로 최근 화염합성법(flame synthesis method)이 새롭게 주목받고 있다.

화염합성법은 현재 탄소나노튜브의 합성법으로 가장 각광받고 있는 화학기상증착법(chemical vapor deposition, CVD)과 비교하였을 때 합성에 필요한 고온의 열원을 화염을 통해 손쉽게 형성하고, 매우 간단한 장치의 구성으로 탄소나노튜브를 대량 합성할 수 있는 장점이 있다. 특히 화염 중에서도 대향류 확산화염을 사용할 경우 동축류 확산화염과 비교하여 넓은 화염의 면적을 활용할 수 있어 균일한 열전달을 통해 고순도의 탄소나노튜브 합성이 가능하다(Choi, 2012).

화염합성에 관한 연구는 2000년대에 들어서야 시작되었는데, 2000년에 Vander Wal이 메탈로센 촉매와 아세틸렌을 연료로 한 역확산화염내에서 TEM 그리드 샘플링을 통해 성공적인 단일벽 탄소나노튜브(single-wall carbon nanotube, SWCNT)를 합성하였다. 또한 이를 시작으로 Hu et al.(2001)이 동축류 화염과 나노템플릿 기판을 통해 양질의 탄소나노튜브를 합성하였으며, Saveliev et al.(2003) 등이 대향류 화염을 활용하여 다중벽 탄소나노튜브(multi-wall carbon nanotube, MWCNT)를 합성하였고, 최근 Ito et al.(2007)이 마이크로중력 하에서의 탄소나노튜브 합성실험을 수행하고 있다.

국내에서는 Lee et al.(2004)에 의해 화염합성 연구가 시작되었으며 역확산화염을 이용한 탄소나노튜브 생성에 대한 연구를 수행하였다.

탄소 나노튜브 생성 메커니즘과 관련해서는 2002년 이후 Gorbunov의 SLS 모델과(Gorbunov et al., 2002) Gavillet의 VLS 모델(Gavillet et al., 2002)에 대한 논쟁이 활발히 이루어지고 있으며 이러한 토론 및 논쟁을 통하여 탄소나노튜브의 생성 메커니즘이 많은 발전을 이루어 왔다.

그러나 아직까지 탄소나노튜브의 생성 및 합성 메커니즘에 대해서는 많은 연구가 필요하며, 대향류 화염을 열원으로 하는 화염 합성법에 의한 탄소나노튜브 합성에 대해서는 극히 제한적인 연구만이 수행 중으로 보다 많은 연구가 필요하다.

이에 본 연구에서는 메탄 대향류 확산화염을 이용하여 탄소나노튜브의 합성에 관한 실험 및 수치해석을 수행하였다. 특히 메탄 연료에 아세틸렌을 혼합함으로써 혼합 비율에 따른 확산 화염 내 탄소나노튜브의 합성 특성에 대하여 조사하였다.

화염온도 및 화학종의 물분율을 조사하기 위한 수치해석은 1차원 대향류 확산혼합 화염에 대하여 OPPDIF code(Lutz et al., 1997)를 이용하여 수행되었다. 양쪽 노즐에서 연료와 산화제가 각각 공급되고, Fig. 1과 같이 평면 비예혼합화염이 형성된다. 초기온도 및 초기 압력은 각각 298.15 K 및 1기압으로 하여 수치해석을 수행하였다. 화학반응 메커니즘으로는 GRI-Mech 3.0(Smith et al., 2000)을 이용하였다. GRI-Mech 3.0은 53개의 화학종에 대하여 총 325개의 반응 단계로 이루어져 있다. 열역학적 물성치와 전달 물성치는 각각 CHEMKINIII(Kee et al., 1996)와 TRANSPORT package(Kee et al., 1983)를 이용하여 계산되었다.

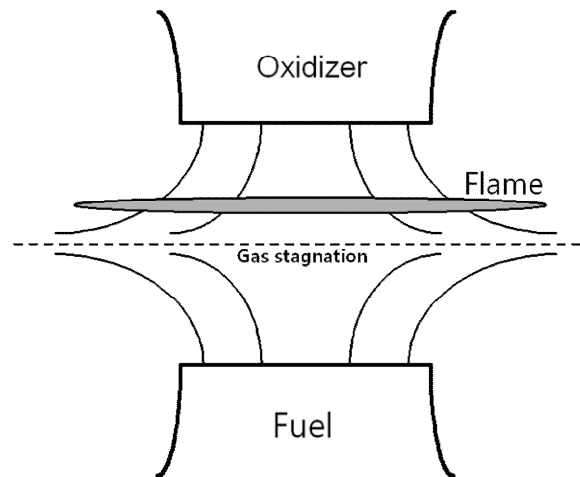


Fig. 1. Schematic of counterflow non-premixed flame.

2. 실험 장치 및 방법

본 연구에서 사용된 실험장치의 구성은 Fig. 2에 나타냈다. 실험 장치는 화염 형성을 위한 대향류 버너와 가스 유량 조절을 위한 유량계와 가스공급 및 탄소나노튜브 채취를 위한 채취 장치 부분으로 구성되어 있다. 먼저 화염 형성을 위한 대향류 버너는 상부 버너와 하부 버너로 구분되어 있다. 상부 버너에서는 산화제(N_2 70%, O_2 30%)가 공급되고 하부버너에서는 연료가스인 메탄과 아세틸렌이 혼합되어 공급된다. 각 버너의 주위로는 대기 산화제를 차단하기 위해 질소 쉴드(nitrogen shield)가 분사되고, 상부 버너는 냉각수가 노즐 주위로 순환하도록 구성하였다.

Fig. 2는 실험에 사용된 대향류 버너의 실제사진으로 상·하부 버너의 노즐 내경은 10 mm로 연료와 산화제가 20 cm/s의 속도로 균일하게 분사되며, 노즐의 외경은 12 mm로 내경과 외경 사이로 질소 쉴드가 분사된다. 노즐간의 간격은 12 mm로 이 사이에서 시료 채취 및 열전대 측정 등의 활동이 가능하다. 연료와 산화제 및 질소 쉴드의 유량 조절은 별도의 보정을 거친 MFC(mass flow controllers, MKS Co.)를 통해 이루어졌다.

샘플링에 사용되는 에어실린더는 화염 내 샘플링 위치의 변화를 위하여 X-Z 스테이지 위에 설치하여 사용하였으며 촉매로는 페로센(ferrocene)을 그리고 합성물의 증착을 위한 기관으로는 구리 재질의 TEM grid(300mesh, TED PELLA)를 사용하였다.

탄소나노튜브의 샘플링은 연료측에서 5.0 mm 떨어진 지점에서 수행하였다.

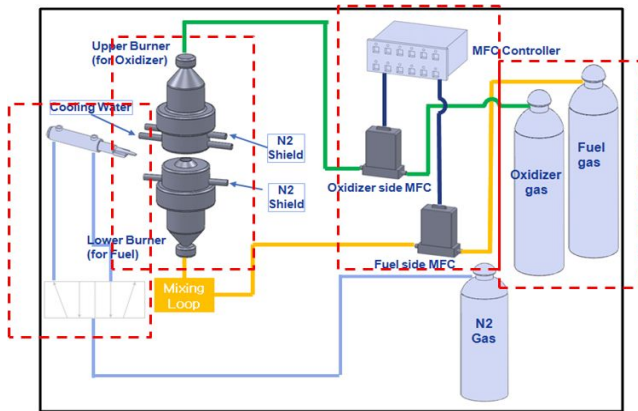


Fig. 2. Experimental setup for carbon nanotube synthesis.

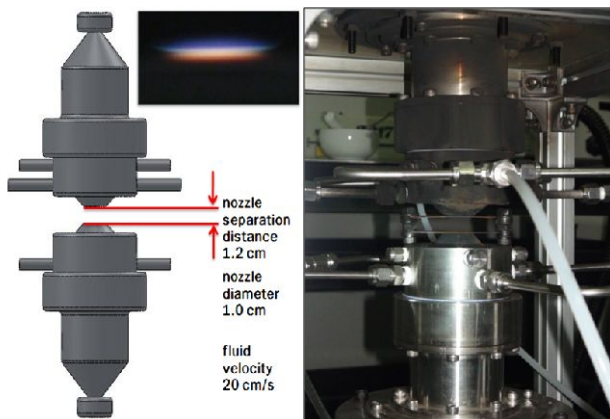


Fig. 3. Burner for experiment.

Fig. 3의 가운데 사진은 실제 화염 이미지를 나타낸다. 산화제측인 위쪽에 청염이 보이고 아래로 매연이 생성되어 있는 형상을 보이고 있다.

그리드에 채워진 탄소나노튜브 및 나노물질들의 구조 및 형상 특성을 파악하기 위해서는 전자현미경을 활용하였으며, 특히 탄소나노튜브의 형성 여부 및 전체적인 구조를 파악하기 위해서는 50,000배 이하 촬영이 가능한 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 사용하였다. 탄소나노튜브의 성분분석에는 전자현미경에 부착된 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석을 활용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 메탄-아세틸렌 혼합화염에서의 탄소나노튜브 합성 특성

메탄(CH_4)/아세틸렌(C_2H_2)/질소(N_2)를 연료로 하는 대향류 확산화염은 화염합성 실험에서 일반적으로 널리 사용된다. 아세틸렌은 C2 화학종을 포함하고 있고 이는 고온 영역에서 매연 생성에 주요 역할을 하는 화학종이기 때문이다. 따라서 아세틸렌 혼합비율을 변경함으로써 화염 내 카본소스의 생성량의 차이를 만들어 탄소나노튜브의 합성 특성을 조사할 수 있다.

Fig. 4는 메탄 대향류 확산화염에 아세틸렌을 2%, 6%, 10% 혼합했을 때의 직접 사진을 나타낸다. 앞서 서술한 바와 같이 일반적인 대향류 확산화염에서 위쪽은 청염(blue flame)을 그 아래로 황염(yellow flame)이 형성된다. Fig. 4은 전형적인 대향류 확산화염의 형상을 보이고 있으며 아세틸렌의 비율이 늘어날수록 황염이 눈에 띄게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 아세틸렌 비율이 증가할수록 화염 내 매연 생성량이 많이 발생 한다는 것을 의미하며, 이러한 매연 생성량은 매연과 촉매와의 반응에 의해 만들어지는 탄소나노튜브의 생성에도 영향을 미친다.

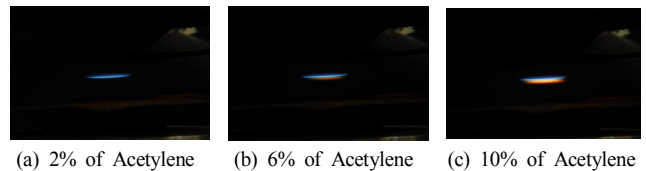


Fig. 4. Pictures of $CH_4-C_2H_2$ mixture flames.

Fig. 5는 35% $CH_4 + 2%$ $C_2H_2 + 63%$ N_2 , 35% $CH_4 + 6%$ $C_2H_2 + 59%$ N_2 , 35% $CH_4 + 10%$ $C_2H_2 + 55%$ N_2 의 혼합 화염에 대한 온도 분포와 주요 화학종 몰분율을 나타낸다. 특히수치 결과에서는 온도 및 CO 몰분율의 변화를 중점으로 살펴볼도록 한다. 그 이유는 탄소나노튜브의 생성에 있어서는 적

탄소나노튜브의 합성에 대한 아세틸렌 혼합 비율의 영향

정한 온도와 매연의 생성량이 중요한 역할을 하기 때문이다. 특히 CO 몰분율로는 매연의 생성 정도를 파악할 수 있는데 이것은 매연 및 CO는 화염 내 불완전연소에 의한 발생물로서 일반적으로 CO의 몰분율이 높은 위치에서 매연생성량도 많아지기 때문이다.

그림에서 아세틸렌 비율이 증가할수록 온도도 증가하며 CO 비율도 증가하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 아세틸렌은 C₂ 화학종을 포함하기에 메탄의 C화합종 보다 생성되는 CO가스의 양이 많다. 이 때문에 연료비율 중 소량의 변화로도 확연한 카본소스 생성량의 차이를 만들 수 있다. 이것은 아세틸렌의 혼합 비율의 증가가 페로센 촉매 금속 주위에 카본소스의 과포화환경을 조성하여 탄소나노튜브의 합성에 긍정적 영향을 미칠 것이다. 따라서 탄소나노튜브 샘플링 지점은 탄소나노튜브 합성을 위한 적정한 온도인 1500K 전후이며, CO 몰분율이 적정한 정체면(stagnation plane)근처의 5.0 mm 지점을 선택하였다. Fig. 6은 35% CH₄ + 2% C₂H₂ + 63% N₂, 35% CH₄ + 6% C₂H₂ + 59% N₂, 35% CH₄ + 10% C₂H₂ + 55% N₂의 혼합 화염에 대하여 SEM으로 10,000배와 50,000배로 촬영한 탄소나노튜브의 사진이다. Fig. 6(a)와 (b)는 아세틸렌 2%, (c)와 (d)는 6%, (e)와 (f)는 10% 혼합화염 사진을 나타낸다. 사진으로부터 아세틸렌의 혼합 비율에 따른 탄소나노튜브의 형상 차이를 확실히 알 수 있다.

가장 합성이 활성화된 것은 아세틸렌을 2% 첨가한 경우로 (a)(b)사진에서 볼 수 있듯 10 nm 이상의 매우 다양한 굵기로 수십 마이크로미터에 이르는 성장을 보인다. 하지만 일반적인 경우 아세틸렌의 첨가로 카본소스의 생성량이 증가하여 합성이 촉진될 것으로 생각할 수 있으나, 아세틸렌을 6% 첨가한 (c)(d)나 10% 첨가한 (e)(f)에서 볼 수 있듯이 아세틸렌이 일정 이상 첨가되었을 경우, 합성물의 굵기는 더 굵어졌으나 길이는 매우 짧아졌고 형상 또한 고르지 못함을 확인할 수 있다.

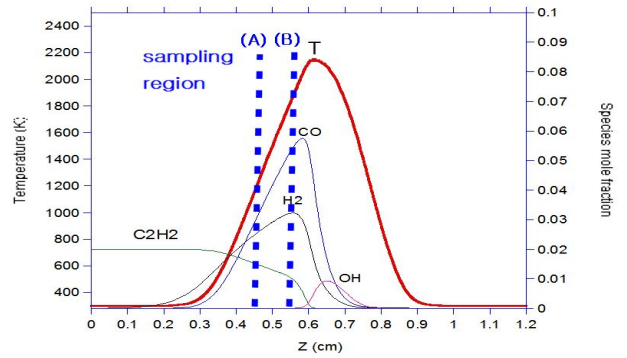
아세틸렌 2% 첨가의 경우와 비교하여 6%와 10%에서 탄소나노튜브의 직경이 굵어짐을 확인할 수 있는데 이것은 화염온도의 상승으로 인해 이전에 활성화될 수 없었던 굵은 촉매들이 반응하였다고 볼 수 있다. 합성의 길이를 볼 때 아세틸렌의 첨가량이 증가할수록 탄소나노튜브의 길이가 짧아지면서 오히려 탄소나노튜브 합성의 저해요인으로 작용한 것으로 보인다. 이것은 탄소나노튜브의 메커니즘을 통해 볼 때, 과도한 카본소스가 매염으로 성장하면서 촉매 입자를 오염시켜 촉매로의 탄소 공급을 중단시키는 효과를 가져왔기 때문이다(Yuan et al., 2003).

따라서, 고수율의 탄소나노튜브 합성을 위해서는 적정한 카본소스의 공급이 중요하게 작용함을 확인할 수 있었다.

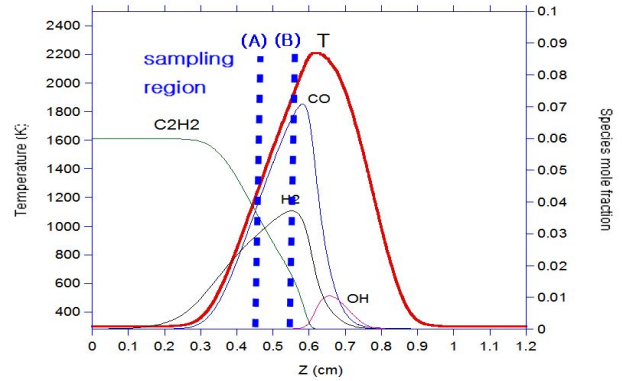
Fig. 7은 그리드상에 채취된 탄소나노튜브의 사진과 EDS 성분 분석 결과를 나타낸다. EDS 분석은 그 측정 위치에

따라 성분들이 조금씩 차이가 있는데 본 결과에서는 탄소나노튜브 SEM 사진 상 C1 부근에서 분석하였다.

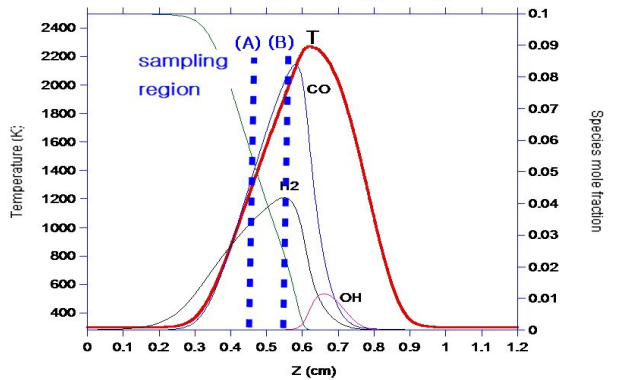
이 부분은 나노튜브와 연결된 부분으로 생각된다. 결과로부터 나온 성분들 중 Cu는 그리드의 성분이며, Al은 EDS 기계 표면에 나타나는 성분으로 판단된다. 따라서 대부분의 성분은 C와 Fe로 이루어져 있다. 이 결과는 본 연구에 있어 탄소나노튜브의 합성에 있어 화염에서 생성된 카본 소스와 촉매 성분인 Fe 두 성분이 중요한 역할을 한다고 할 수 있다.



(a) CH₄ : 35%, C₂H₂: 2%, N₂ : 63%



(b) CH₄ : 35%, C₂H₂: 6%, N₂ : 59%



(c) CH₄ : 35%, C₂H₂: 10%, N₂ : 55%

Fig. 5. Calculated Temperature and species mole fraction for acetylene mixing rate.

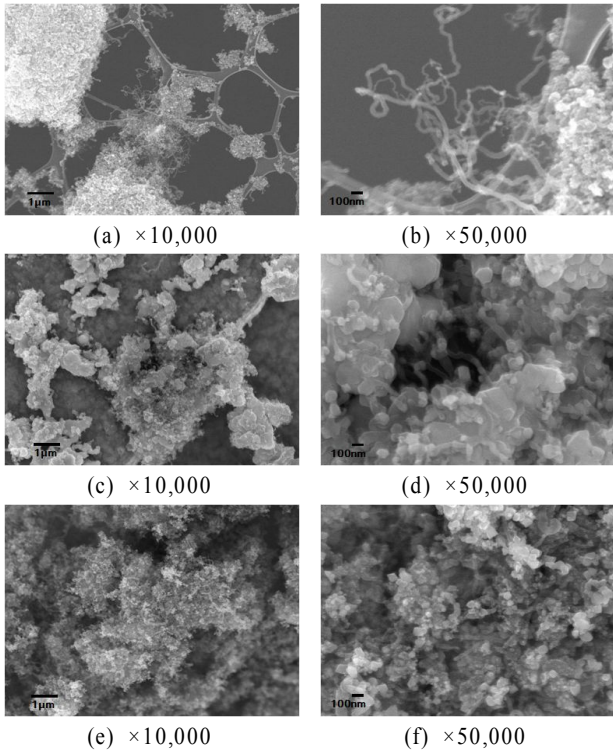


Fig. 6. SEM images of Synthesis materials added Acetylene into Fuel Gas. ((a) and (b) 2% of Acetylene, (c) and (d): 6% of Acetylene, (e) and (f) 10% of Acetylene, Sampling Position : 5.0 mm)

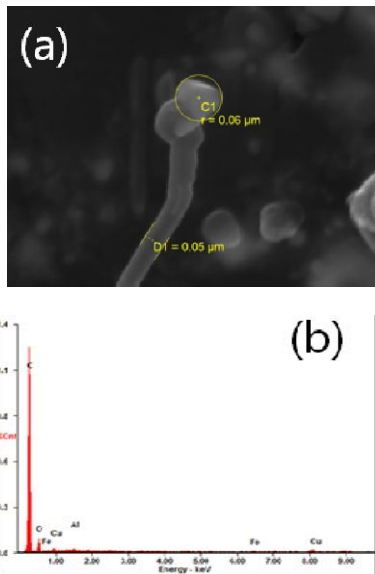


Fig. 7. SEM image (a) and EDS analysis (b) of formed carbon nanotube.

4. 결 론

본 연구에서는 메탄-아세틸렌 대향류 확산화염을 이용한 화염 합성법을 통하여 탄소나노튜브의 합성에 관한 실험 및 수치해석을 수행하였다. 주요 인자로는 메탄에 대한 아세틸렌의 혼합 비율이며, 비율에 따라 변화하는 화염 내 온도 및 화학종의 변화가 탄소나노튜브의 합성에 미치는 영향을 조사하였다.

수치결과로는 아세틸렌 혼합비율이 증가할수록 화염 온도도 증가하였으며, CO 물분율도 증가하는 것을 알 수 있었다. 따라서 이 결과를 기준으로 탄소나노튜브 생성을 위한 적절한 온도와 CO 물분율 값을 가지는 $z=5\text{ mm}$ 를 탄소나노튜브 샘플링 위치로 선정하였다.

실험 결과로는 화염 직접 사진으로부터 아세틸렌의 혼합비율이 증가할수록 대향류 확산화염 내 매연 생성량이 증가하는 것을 확인하였다. 이것은 연료로서 C_2 화학종을 포함한 아세틸렌을 첨가할 경우, 화염온도와 CO 물분율이 상승하기 때문이다. 이러한 확산 화염 내 조건은 일반적으로 페로센 촉매입자가 카본 소스와의 결합에 유리할 것으로 판단되었으나, 아세틸렌 6%와 10%의 혼합화염에서는 탄소나노튜브의 직경은 온도의 상승으로 인하여 굵어지나 길이는 짧아지고 양질의 탄소나노튜브의 생성이 보이지 않았다. 반면 아세틸렌 혼합 비율이 2%일 때는 다양한 길이와 굵기의 탄소나노튜브를 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 메탄 대향류 확산화염에 있어 적정량 이상의 아세틸렌의 혼합은 과도한 카본소스의 생성을 유발할 수 있고 이는 오히려 촉매입자를 오염시켜 카본소스가 촉매입자로 공급되는 것을 차단하여 합성을 저해하였기 때문이다. 따라서 메탄 대향류 확산화염을 열원으로 한 화염합성법에서 아세틸렌을 혼합하여 탄소나노튜브를 합성 하기 위해서는 2% 전후의 소량의 아세틸렌 혼합 비율이 적정하다는 것을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 한국항공우주연구원의 주요사업의 지원과 국토해양부의 해양안전 및 해양교통시설기술개발사업의 "선박 배출 대기오염원(PM,BC) 기후변화 영향평가 및 저감기술 개발"지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

[1] Choi, J. H., J. H. Kim, W. J. Shin, J. S. Choi, K. B. Ryu, S. M. Lee, S. H. Park, J. H. Lee and T. W. Lim(2012), A

- Study on Synthesis of Carbon Nanomaterial as a Material for Eco-ship, The Korean Society of Marine Environment & Safety, Vol. 18, No. 5, pp. 468-474.
- [2] Gavillet, J., A. Loiseau, F. Ducastelle, S. Thair, P. Bernier and O. Stephan(2002), Microscopic mechanisms for the catalyst assisted growth of single-wall carbon nanotubes, Carbon, Vol. 40, pp. 1649-1663.
- [3] Gorbunov, A., O. Jost, W. Pompe and A. Graff(2002), Solid-liquid-solid growth mechanism of single-wall carbon nanotubes, Carbon, Vol. 40, pp. 113-118.
- [4] Hu, W., D. Gong, Z. Chen, L. Yuan, K. Saito, C. A. Grimes and P. Kichambare(2001), Growth of well-aligned carbon nanotube arrays on silicon substrates using porous alumina film as a nanotemplate, Appl. Phys. Lett., Vol. 79, pp. 3083-3085.
- [5] Ito, H., Y. Nakade, T. Uchiyama and O. Fujita(2007), DC Biasing Effects on Carbon Nanotube Formation in Microgravity Diffusion Flame, J. Jpn. Soc. Microgravity Appl., Vol. 24, pp. 220-224.
- [6] Kee, R. J., F. M. Rupley, E. Meeks and J. A. Miller(1996), Sandia National Laboratories Report No. SAND96-8216.
- [7] Kee, R. J., J. Warnatz and J. A. Miller, A FORTRAN Computer Code Package for the Evaluation of Gas-phase Viscosities, Conductivities and Diffusion Coefficients, Report No. SAND83-8209, Sandia National Laboratories, 1983.
- [8] Lee, G. W., J. Jurng and J. Hwang(2004), Effects of the Distribution of Nickel-Nitrate and the Substrate Temperature on the Synthesis of Multi-Walled Carbon Nanotubes, Trans. Korean Soc. Mech. Eng.(B), Vol. 28, pp. 215-222.
- [9] Lutz, A. E., R. J. Kee, J. F. Grcar, and F. M. Rupley, OPPDIF: A Fortran Program for Computing Opposed-Flow Diffusion Flames, Report No. SAND96-8243, Sandia National Laboratories, 1997.
- [10] Lyu, S. C., J. H. Sok and J. H. Han(2009), Technical trends of carbon nnotubes growth method, KIC News, Vol. 12, pp. 1-11.
- [11] Mamalis, A. G., L. O. G. Vogtländer and A. Markopoulos (2004), Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes, Precision Engineering, Vol. 28, pp. 16-30.
- [12] Park, S. J(2006), Principle and practical of carbon material, Daeyoung-sa, p. 137.
- [13] Saveliev, A. V., W. Merchan-Merchan and L. A. Kennedy (2003), Metal catalyzed synthesis of carbon nanostructures in an opposed flow methane oxygen flame, Combust. Flame, Vol. 135, pp. 27-33.
- [14] Smith, G. P., D. M. Golden, M. Frenklach, N. W. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. T. Bowman, R. K. Hanson, S. Song, W. C. Gardiner, V. V. Jr. Lissianski and Z. Qin(2000) GRI-Mech 3.0., http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
- [15] Yuan, L. T. Li, K. Saito(2003), Growth mechanism of carbon nanotubes in methane diffusion flames, Carbon, Vol. 41, pp. 1889-1896.

Received : 2014. 10. 15.

Revised : 2014. 12. 15.

Accepted : 2014. 12. 26.