

석유계 바인더 피치의 β -resin이 탄소블럭의 밀도에 미치는 영향

김경훈 · 이상민 · 안동해 · 이영석[†]

충남대학교 응용화학공학과
(2017년 4월 25일 접수, 2017년 5월 22일 심사, 2017년 6월 8일 채택)

Effect of β -Resin of Petroleum-based Binder Pitch on Density of Carbon Block

Kyung Hoon Kim, Sangmin Lee, Donghae An, and Young-Seak Lee[†]

Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea
(Received April 25, 2017; Revised May 22, 2017; Accepted June 8, 2017)

초 록

석유 잔사유로부터 제조된 β -resin 함량이 각각 다른 바인더 피치와 등방코크스를 혼합 후 압축성형을 거쳐 탄소블럭을 제조하였다. 원소분석, FT-IR 및 열중량 분석을 통하여 바인더 피치의 물리적, 화학적 특성 및 열적 거동을 각각 고찰하였다. 또한, 주사전자현미경을 이용하여 측정된 탄소블럭의 파단면으로부터 등방코크스 입자와 바인더 피치의 결합성을 평가하였다. 실험 결과로부터 바인더 피치의 β -resin 함량이 높을수록 코크스와 바인더의 결합성이 향상됨을 알 수 있었다. 또한, 탄소블럭의 탄화 후 밀도는 β -resin 함량이 1.4%에서 20.1%로 증가함으로 인하여 1.325 g/cm³에서 1.383 g/cm³으로 증가하였다.

Abstract

Carbon blocks were prepared by compression molding process using the mixture of isotropic cokes and binder pitches, which were reformed with different β -resin contents from pyrolysis fuel oil. Physical and chemical properties and also thermal behavior of binder pitches were investigated through elemental analysis, FT-IR and thermogravimetric analysis, respectively. The adhesion of binder pitches to isotropic coke particles was evaluated from SEM images of the fracture surface of carbon blocks. From these results, it is shown that the adhesion between the cokes and binder was enhanced by increasing the β -resin content of binder pitches. The density of the carbon block after carbonization also increased from 1.325 to 1.383 g/cm³ by increasing the β -resin content of binder pitches from 1.4 to 20.1%.

Keywords: carbon block, binder pitch, β -resin, pyrolysis fuel oil

1. 서 론

일반적으로 탄소재료는 높은 전기 전도성, 열전도성, 내열성 및 내마모성 등과 같은 우수한 특성을 갖기 때문에 전기, 전자, 기계 및 우주항공 등의 분야에서 다양한 용도로 사용되고 있다. 대표적인 탄소재료로서 흑연은 철강 생산 및 알루미늄 제련을 위한 흑연 전극봉, 이차전지용 음극재, 우주·항공기용 브레이크 패드 등의 형태로 많은 산업에서 사용되며, 최근 고순도 및 고결정성을 갖는 인조흑연 개발에 관한 많은 연구가 진행 중이다[1-5].

인조흑연은 전기제강용 인조흑연 전극과 알루미늄 제련용과 기타 전해로용 전극, 방전가공용 전극, 실리콘 반도체 및 광섬유 등의 제조용, 고순도 도가니, 리튬이온 2차전지 음극재용 분말 등 매우 다양하

게 응용되며, 대부분 형상을 갖는 입체구조로 사용된다[6-11]. 코크스 및 바인더는 인조흑연 제조 시의 주재료이며 이들의 물성 변화에 따라 제조된 인조흑연의 물성을 좌우하는 것으로 알려져 있다. 또한 주재료 이외에도 제조 공정에 의하여 그 물성이 크게 영향을 받는다[4,5,12,13].

인조흑연은 주재료인 코크스와 바인더 피치를 특성에 맞는 혼합비로 하여 혼합 후, 압출 성형, 정수압 성형 또는 몰드 성형을 통하여 탄소블럭으로 제조하고 이를 열처리 및 함침 공정을 반복하여 제조된다. 인조흑연의 주원료인 코크스는 자기점결력이 거의 없기 때문에 입체 구조를 갖는 성형체 제조를 위하여 점결력이 우수한 결합재를 첨가하여 결합력을 높인다. 이러한 결합재 중 하나인 바인더 피치는 낮은 연화점과 높은 비중, 높은 방향족화도 그리고 높은 탄화 수율이 요구된다. 하지만 이러한 낮은 연화점의 요구 조건 때문에 바인더 피치는 저분자량 화합물이 다량 존재하여 고정탄소 및 탄화수율이 낮은 문제가 있으며 이를 보완한 바인더 피치를 사용하여 제조된 탄소블럭의 고밀도화 연구가 많이 진행되고 있다[14-17].

피치는 목재 및 석탄의 건류 과정에서 생기는 타르 또는 석유 잔사유 등을 열처리를 통하여 중축합된 것으로 상온에서 고체상태인 물질

[†] Corresponding Author: Chungnam National University,
Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Daejeon 34134,
Korea
Tel: +82-42-821-7007 e-mail: youngslee@cnu.ac.kr

Table 1. Properties of Different Petroleum-based Binder Pitches

	β -resin (%)	SP ^a (°C)	QI ^b (%)	TI ^c (%)
BP-1	1.4	102	12.9	14.3
BP-2	10.4	115	11.4	21.8
BP-3	13.2	113	8.1	21.3
BP-4	20.1	135	11.8	31.9

^aSoftening point, ^bQuinoline-insoluble content, ^cToluene-insoluble content

이다. 일반적으로 수많은 탄화수소 화합물로 구성되어 있어 정확한 분자량의 측정이 어려운 것으로 알려져 있다. 피치는 톨루엔 및 퀴놀린을 사용한 용매추출법(solvent extraction)을 통하여 분자량 분포를 감응하고, 이로부터 피치의 특성을 판단하며, α -resin (퀴놀린 불용분), β -resin (톨루엔 불용분이자 퀴놀린 가용분) 및 γ -resin (톨루엔 가용분)으로 분류된다. α -resin의 경우에는 바인더 피치의 고정탄소분율 향상 및 고온 열처리 시 저분자량화합물의 휘발 경로를 제공해주는 역할을 하는 고체상 물질이고, β -resin의 경우에는 바인더 피치의 점결성 향상에 영향을 주는 것으로 알려져 있으며, γ -resin의 경우에는 저분자량화합물이 주를 이루며 피치의 연화점에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[18-23].

본 연구에서는 바인더 피치의 β -resin 함량이 바인더 피치의 열적 거동 및 이를 이용하여 제조된 탄소블럭의 탄화 후 밀도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 석유 잔사유로부터 연화점 및 퀴놀린 불용분 함량이 유사하며 β -resin 함량이 서로 다른 바인더 피치를 제조 후 이를 이용하여 탄소블럭을 제조하여 평가하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

본 실험에서는 1.2 L급 열중합 피치 개질기를 이용하여 질소 가스 유량(0.1~1.0 L/min), 열중합 개질 온도(360~400 °C) 및 퀴놀린 불용분 함량 조절을 위하여 퀴놀린 불용분의 성장핵으로써 첨가된 카본블럭의 양(0~1.5 wt%; Chezacarb AC-60, Unipetrol RPA, Litvinov, Czech Republic)을 변화시켜 해당 온도에서 4 h 동안 열처리 후 자연 냉각하여 석유잔사유로부터(pyrolysis fuel oil; PFO, Yeochun NCC Co., LTD.) 바인더 피치를 제조하였다[24,25]. 이때, 연화점 및 퀴놀린 불용분 함량은 유사하고 β -resin이 서로 다른 바인더 피치를 선정하여 β -resin 함량이 낮은 순서대로 BP-1, BP-2, BP-3 그리고 BP-4로 명명하였다. 피치의 특성 분석을 위하여 톨루엔(99.5%, Samchun Chemical, Republic of Korea) 그리고 퀴놀린(96.0%, Samchun Chemical)을 사용하였다. 탄소블럭 제조를 위한 필러로 사용된 등방 코크스는 1,300 °C에서 열처리된 석유계 코크스로 (주)피엠펜텍으로부터 공급받았다.

2.2. 탄소블럭의 제조

바인더 피치와 코크스는 75 μ m 이하의 크기로 체분급 후 바인더 피치 20 wt%, 코크스 80 wt%의 무게비로 상온에서 1 h 교반하여 혼합하였다. 혼합된 분말을 직경 20 mm의 원통형 금형 몰드에 주입하였으며, 사용된 바인더 피치의 연화점 보다 50 °C 높은 온도에서 고온 고압 성형기(hot press)를 이용하여 단방향으로 3,000 kgf의 힘을 가하고 15 min 동안 유지한 후 자연 냉각시켜 탄소블럭을 제조하였다.

2.3. 바인더 피치 및 탄소블럭 특성 분석

제조된 바인더 피치를 구성하는 탄소 및 수소 원소의 조성을 확인하기 위하여 원소분석기(EA; EA1112, CE Instrument, Italy)를 이용하여 원소 분석을 실시하였고, 제조된 바인더 피치에 존재하는 화학 결합 구조를 조사하기 위하여 푸리에 변환 적외선 분광기(FT-IR; Nicolet 6700, Thermo Fisher Scientific Inc., USA)를 이용하여 분석을 실시하였다. 바인더 피치의 연화점은 ASTM D3104 기준으로 제작된 연화점 측정기기(FP90, Mettler Toledo International Inc., Switzerland)를 이용하여 측정하였으며, 이때 고리 형태의 몰드에 피치를 채워 넣은 후 해당 피치가 녹아 흘러 내릴 때까지 2 °C/min으로 승온하여 연화점을 측정하였다. β -resin (TI-QS)은 톨루엔 불용분과 퀴놀린 가용분의 성분이므로, 톨루엔과 퀴놀린의 용매추출법을 이용하여 계산하였다. 톨루엔 불용분 및 퀴놀린 불용분은 각각 ASTM D4312-95 및 ASTM D4746-14에 준하여 톨루엔 및 퀴놀린 25 mL에 피치 1 g을 70 °C에서 1 h 동안 교반하여 용해시킨 후 20 μ m의 기공을 갖는 자재 도가니를 사용하여 감압 하에 용제분별하여 잔류량 비율을 계산하여 측정하였다. 제조된 바인더 피치와 탄소블럭의 열적 거동을 확인하기 위하여 열중량분석기(TGA; SDT Q600, TA Instruments Ltd., USA)를 이용하였고, 승온 속도는 5 °C/min, 최종 온도는 1,000 °C 그리고 질소 가스 분위기에서 진행을 하였다. 바인더 피치의 coking value는 ASTM D 2416에 준하여 열처리 후 피치의 잔류량 비율을 계산하여 측정하였고, 탄화 수율은 바인더 피치를 비활성 가스 분위기에서 10 °C/min으로 1,000 °C까지 승온하여 1 h 유지한 후 자연 냉각하여 얻어진 잔류량을 계산하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 바인더 피치의 물리 화학적 특성

바인더 피치 BP-1, BP-2, BP-3 그리고 BP-4의 퀴놀린 불용분과 톨루엔 불용분은 해당 용매를 사용하여 용해 후 잔류량으로부터 식 (1)을 사용하여 계산하였고[26], 연화점, 퀴놀린 불용분, 톨루엔 불용분 및 β -resin 함량을 Table 1에 나타내었다.

$$wt\%(QI, TI) = \frac{(m_2 - m_1)}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

여기서, m_0 는 취해준 바인더 피치의 양, m_1 은 필터도가니의 무게 그리고 m_2 는 용매추출법을 이용하여 여과 후의 잔류 피치를 포함한 필터도가니의 무게다.

제조된 바인더 피치는 연화점 및 퀴놀린 불용분 함량이 유사하지만 β -resin 함량이 1.4, 10.4 13.2 그리고 20.1로 서로 다른 값을 갖는 것을 확인하였다. 특히, β -resin 함량이 증가함에 따라 연화점은 그 값

Table 2. Carbon and Hydrogen Content in the Binder Pitches

	C (wt%)	H (wt%)	H/C (atomic ratio)
BP-1	93.02	6.11	0.788
BP-2	93.19	5.94	0.765
BP-3	93.39	5.94	0.763
BP-4	93.53	5.69	0.730

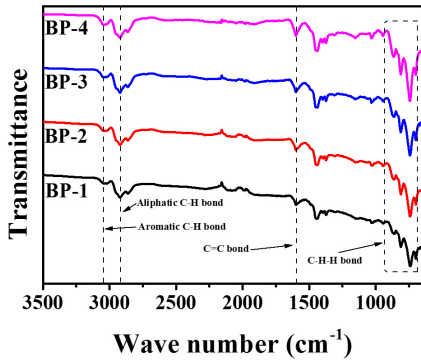


Figure 1. FT-IR spectra of binder pitches.

에 비례하여 상승하는 경향을 보이나 그 값의 변화는 상대적으로 낮은 것으로 판단된다. 키펴린 불용분 값은 연화점에는 큰 영향을 못 미치는 것으로 사료된다.

바인더 피치의 FT-IR 분석 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1에서 3030 cm⁻¹에서 측정된 피크는 방향족 C-H 결합, 2920 cm⁻¹에서 측정된 피크는 지방족 C-H 결합, 1600 cm⁻¹에서 측정된 피크는 C=C 결합 그리고 700-900 cm⁻¹에서 측정된 피크는 C-H-H 결합이다. 제조된 바인더 피치의 β -resin이 증가할수록 지방족 C-H 결합의 피크 강도는 감소하고, 방향족 C-H 결합의 피크 강도는 증가하였다. 개질 공정 중 PFO 내 상대적으로 약한 결합을 갖는 지방족 사슬이 크래킹 되었으므로 지방족 C-H 결합의 피크 강도가 감소하고, 탄화수소화합물이 열중합을 통하여 방향족화합물로 중축합되어 방향족 C-H 결합의 피크 강도가 증가한 것으로 판단된다.

바인더 피치의 원소 분석 결과를 Table 2에 나타내었다. β -resin 함량이 증가할수록 탄소 원소 중량 비율은 작아지고 수소 원소의 중량 비율은 커지는 것을 확인하였다. 또한, 수소 원소와 탄소 원소의 몰 비율을 계산한 H/C 값은 β -resin 함량이 증가할수록 낮은 값을 갖는 것을 확인하였다. 이는 β -resin 함량이 증가함에 따라 피치 내 지방족 탄화수소화합물 보다 방향족 탄화수소화합물이 많이 존재하며, 다축 환방향족 탄화수소화합물이 많이 형성된 것을 의미한다.

바인더 피치의 방향족화도는 수소 원소와 탄소 원소의 몰 비(H/C)와 푸리에 변환 적외선 분광 분석 결과를 이용하여 다음 식 (2), (3)로부터 계산하였다[14,27].

$$F_a = 1 - \frac{H/C}{X'(1 + (H_a/H_s))} \quad (2)$$

$$H_a/H_s = \frac{D_{3030}}{D_{2920}} \times \frac{1}{\epsilon_A/\epsilon_S} \quad (3)$$

X'은 비방향족화 탄소와 결합된 수소 원소의 평균 수를 뜻하며, 일

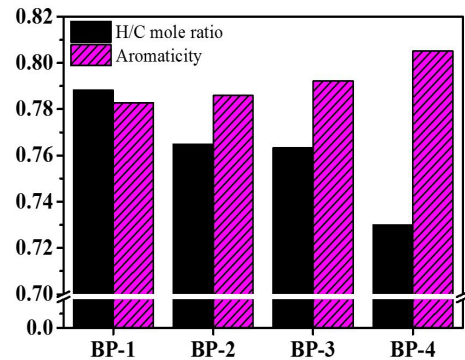


Figure 2. H/C mole ratio and aromaticity of binder pitches.

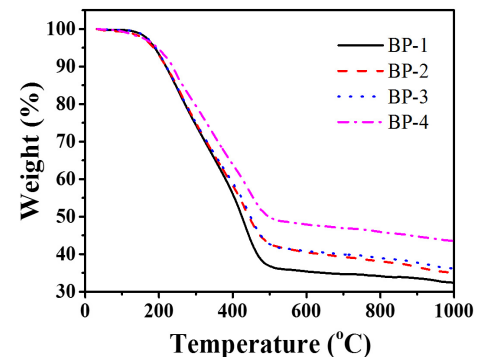


Figure 3. Thermogravimetric analysis results of the prepared binder pitches.

반적으로 2로 가정한다. H/C는 탄소 대비 수소 원소의 몰 비이며, H_a/H_s는 각각 방향족 탄화수소 및 지방족 탄화수소에 결합된 수소 원소 비율이다. ϵ_A/ϵ_S 는 흡수 계수이며, D₃₀₃₀/D₂₉₂₀은 FT-IR 분석으로부터 측정된 3030 cm⁻¹에서의 방향족 C-H 결합, 2920 cm⁻¹에서의 지방족 C-H 결합 피크의 강도이다.

Figure 2에 제조된 바인더 피치의 H/C 몰비와 방향족화도(f_a)를 나타내었다. 바인더 피치의 β -resin 함량이 1.4, 10.4, 13.2 그리고 20.1로 증가할수록 방향족화도는 각각 0.7828, 0.7859, 0.7922 그리고 0.8052로 증가하였다. 이는 β -resin에 속하는 탄화수소화합물 중 방향족 탄화수소화합물이 일정 부분 존재하고 이로 인하여 β -resin 함량이 증가할수록 방향족화도 또한 증가된 것으로 사료된다.

3.2. 바인더 피치의 열적 특성

바인더 피치의 열적 거동을 확인하기 위하여 TG 분석을 질소분위기에서 5 °C/min으로 승온하여 1,000 °C까지 실시하였고, 이를 Figure 3에 나타내었다. 제조된 바인더 피치는 약 180 °C에서 중량 감소가 일어나 해당 온도 구간에서 바인더 피치의 열분해가 개시되는 것으로

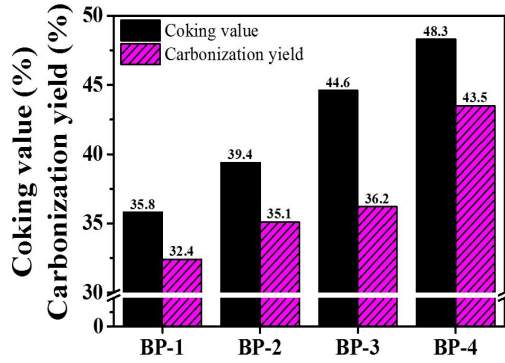


Figure 4. Coking value and carbonization yield of the prepared binder pitches.

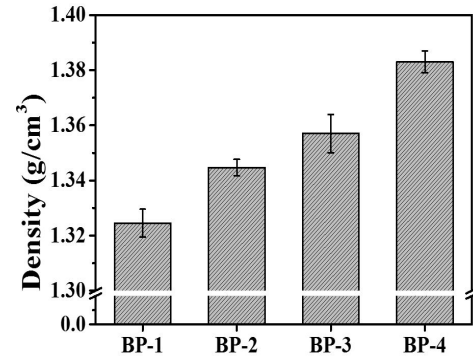


Figure 6. Density of carbon block after carbonization using BP-1, BP-2, BP-3 and BP-4.

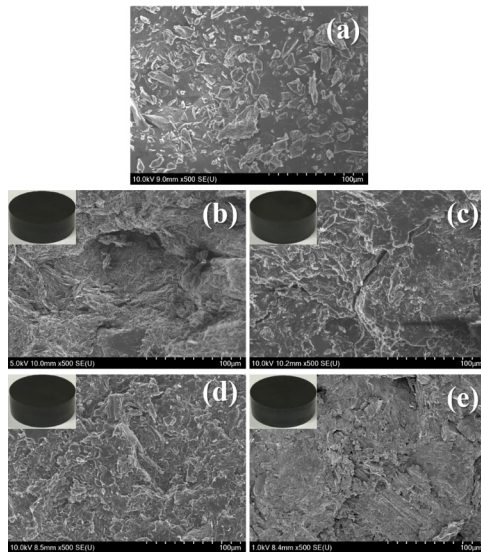


Figure 5. SEM images of (a) isotropic coke particles and fracture surface of carbon block using (b) BP-1, (c) BP-2, (d) BP-3 and (e) BP-4.

관찰되었다. 이후 약 500 °C까지 중량 감소가 지속적으로 일어나는데, 200~300 °C의 온도 구간에서는 바인더 피치 내 저분자량 화합물들이 열분해가 진행되는 것이고, 열분해가 활발히 일어나는 300~500 °C의 온도 구간에서는 바인더 피치가 연화 및 용융상을 거치면서 육각망면이 층상구조를 이루는 흑연구조로 전환됨에 따라 바인더 피치 내에 존재하는 일부 방향족 및 지방족 화합물이 분해 및 중축합 반응이 진행된 것이다. 이러한 바인더 피치의 열적 거동으로 보아 탄소블럭의 탄화 후 밀도는 이와 유사한 경향을 보일 것으로 사료된다. 또한 바인더 피치의 열적 거동으로부터 탄소블럭의 열처리 시 바인더 피치의 중량 감소 변화가 큰 온도 구간에서의 승온 속도를 조절하여 탄소블럭의 부피 팽창을 제어할 수 있을 것으로 판단된다. Figure 4는 바인더 피치의 coking value와 탄화 수율을 나타낸 것이다. 바인더 피치의 β -resin 함량이 증가할수록 coking value는 35.8, 39.4, 44.6 그리고 48.3%로 최대 34.9% 증가하고, 탄화수율 또한 32.4, 35.1, 36.2 그리고 43.5%로 최대 34.3% 증가하는 것을 확인하였다. β -resin 성분이 증가할수록 평균분자량이 상승하고 방향족화도가 높아져 고온 열처리 시 저분자량 화합물의 휘발분이 낮고 방향족 화합물 간의 중축합이 이루어져 열처리 후 잔류량이 증가한 것으로 사료된다.

3.3. 탄소블럭의 특성

탄소블럭 제조 시 필러로 사용된 등방코크스와 제조된 탄소블럭의 파단면을 Figure 5에 나타내었으며, 바인더 피치 조건에 따라 제조된 탄소블럭의 형상을 Figure 5(b)~(e) 내부에 삽입하여 나타내었다. Figure 5(a)는 등방코크스의 입자를 보여주고 있으며 등방코크스 입자 간 연결이 없는 것을 보여준다. Figure 5(b)~(e)는 바인더 피치가 녹아 코크스입자를 둘러싸아 코크스 입자가 서로 연결되어 있는 것을 확인할 수 있다. 하지만 바인더 피치의 β -resin 함량이 낮을수록 탄소블럭의 파단 표면에는 바인더 피치와 등방코크스 간의 접착이 낮은 형상을 확인할 수 있고, β -resin 함량이 증가할수록 바인더 피치와의 접착이 잘되어 있는 형상을 확인할 수 있다. 이는 탄소블럭 제조 시 바인더 피치의 β -resin 성분이 필러와의 접착성 향상에 영향을 주었기 때문으로 판단된다.

탄화 공정을 거친 탄소블럭의 밀도를 Figure 6에 나타내었으며, 탄화 공정은 5 °C/min로 1,000 °C까지 승온 후 1 h 유지하여 진행하였다. BP-1, BP-2, BP-3 그리고 BP-4를 이용하여 제조한 탄소블럭의 탄화 후 밀도는 각각 1.325, 1.345, 1.357 그리고 1.383 g/cm³으로 사용된 바인더 피치의 β -resin 함량이 증가할수록 탄화 후 밀도가 증가하는 것을 확인하였다. 이는 바인더 피치의 α -resin 함량이 유사할 경우 β -resin 함량이 증가할수록 저분자량 화합물이 감소하고 방향족화도가 높아져 고온 열처리 시 저분자량 화합물의 휘발분이 감소하고 방향족화합물 간 중축합이 활발히 일어나 분자량이 높아져 고온 열처리 후 잔류량이 증가하기 때문에 β -resin 함량이 높은 바인더 피치일수록 바인더 피치의 점결성이 향상되고, 이에 따라 제조된 탄소블럭의 밀도가 증가하는 것으로 사료된다. 따라서, 바인더 피치의 β -resin 성분은 벌크 인조흑연 제조용 탄소블럭의 고밀도화를 위한 중요한 요소로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 바인더 피치의 β -resin 성분이 탄소블럭의 밀도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 연화점 및 휘발분 불용분 함량이 유사하며 β -resin 함량이 서로 다른 바인더 피치를 이용하여 탄소블럭을 제조하였다. 바인더 피치의 β -resin 함량이 증가할수록 방향족화도, coking value 및 탄화수율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 점결성 향상에 영향을 주는 β -resin 성분의 특성 때문에 β -resin 함량이 높은 바인더 피치를 이용할 때 제조된 탄소블럭의 탄화 후 밀도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 바인더 피치의 β -resin 성분은 탄소블럭의 고밀도화에 영향을 주는 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부의 산업소재핵심기술개발사업(석유계 폐치 및 침상/등방 코크스 제조 기술 개발 : 10048941)의 지원에 의하여 수행하였으며 이에 감사드립니다.

References

1. E. Savage, *Carbon-Carbon Composites*, 323-354, Chapman & Hall, London, UK (1993).
2. Y. Zhao, J. Shi, H. Wang, Z. Tao, Z. Liu, Q. Guo, and L. Liu, A sandwich structure graphite block with excellent thermal and mechanical properties reinforced by in-situ grown carbon nanotubes, *Carbon*, **51**, 427-430 (2013).
3. I. Mochida, R. Fujiura, T. Kojima, H. Sakamoto, and T. Yoshimura, Carbon disc of high density and strength prepared from heat-treated mesophase pitch grains, *Carbon*, **33**, 265-274 (1995).
4. S.-M. Lee, D.-S. Kang, and J.-S. Roh, Bulk graphite: materials and manufacturing process, *Carbon Lett.*, **16**, 135-146 (2015).
5. Y.-G. Wang, Y. Korai, and I. Mochida, Carbon disc of high density and strength prepared from synthetic pitch-derived mesocarbon microbeads, *Carbon*, **37**, 1049-1057 (1999).
6. M.-S. Park, S. Cho, E. Jeong, and Y.-S. Lee, Physico-chemical and electrochemical properties of pitch-based high crystallinity cokes used as electrode material for electric double layer capacitor, *J. Ind. Eng. Chem.*, **23**, 27-32 (2015).
7. S.-M. Lee, D.-S. Kang, W.-S. Kim, and J.-S. Roh, Fabrication of isotropic bulk graphite using artificial graphite scrap, *Carbon Lett.*, **15**, 142-145 (2014).
8. J.-H. Kim and Y.-S. Lee, Characteristics of a high compressive strength graphite foam prepared from pitches using a PVA-AAc solution, *J. Ind. Eng. Chem.*, **30**, 127-133 (2015).
9. L. Yingquan, Z. Zhengde, D. Chaoquan, and S. Yusheng, Investigation of brazing structure of bulk graphite to a W-Re substrate, *Mater. Charact.*, **44**, 425-429 (2000).
10. S. Ko, C. W. Lee, and J. S. Im, Petrochemical-waste-derived high-performance anode material for Li-ion batteries, *J. Ind. Eng. Chem.*, **36**, 125-131 (2016).
11. F. Chevarin, K. Azari, D. Ziegler, R. Gauvin, M. Fafard, and H. Alamdari, Substrate effect of coke particles on the structure and reactivity of coke/pitch mixtures in carbon anodes, *Fuel*, **183**, 123-131 (2016).
12. S. Hussain, A. Trzcinski, H. Asghar, H. Sattar, N. Brown, and E. Roberts, Disinfection performance of adsorption using graphite adsorbent coupled with electrochemical regeneration for various microorganisms present in water, *J. Ind. Eng. Chem.*, **44**, 216-225 (2016).
13. S.-M. Lee, D.-S. Kang, H.-S. Kim, and J.-S. Roh, Changes in the porosity of bulk graphite according to the viscosity of resin for impregnation, *Carbon Lett.*, **16**, 132-134 (2015).
14. H. Honda and T. Abe, Production of binder pitch from petroleum vacuum residue (Part 1): Relations between the properties of pitch obtained and heat-treatment conditions of vacuum residue, *J. Jpn. Pet. Inst.*, **18**, 758-763 (1975).
15. J.-Y. Yang, S.-H. Park, S.-J. Park, and M.-K. Seo, Preparation and characteristic of carbon/carbon composites with coal-tar and petroleum binder pitches, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 406-412 (2015).
16. T. Metzinger and K. Hüttinger, Investigations on the cross-linking of binder pitch matrix of carbon bodies with molecular oxygen-Part I. Chemistry of reactions between pitch and oxygen, *Carbon*, **35**, 885-892 (1997).
17. G. Yuan, X. Li, Z. Dong, X. Xiong, B. Rand, Z. Cui, Y. Cong, J. Zhang, Y. Li, and Z. Zhang, Pitch-based ribbon-shaped carbon-fiber-reinforced one-dimensional carbon/carbon composites with ultrahigh thermal conductivity, *Carbon*, **68**, 413-425 (2014).
18. D. R. Ball, The influence of the type of quinoline insolubles on the quality of coal tar binder pitch, *Carbon*, **16**, 205-209 (1978).
19. M.-J. Jung, Y. Ko, and Y.-S. Lee, Synthesis of pitch from PFO, byproduct of naphtha cracking process using UV irradiation and AlCl₃ Catalyst, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 224-228 (2015).
20. R. H. Wombles and M. D. Kiser, Developing coal tar/petroleum pitches. In: A. Tomsett and J. Johnson (eds.). *Essential Readings in Light Metals: Electrode Technology for Aluminum Production*, Volume 4, 246-250, Springer (2016).
21. J. T. Baron, S. A. McKinney, and R. H. Wombles, Coal tar pitch-past, present, and future. In: A. Tomsett and J. Johnson (eds.). *Essential Readings in Light Metals: Electrode Technology for Aluminum Production*, Volume 4, 177-181, Springer (2016).
22. J. Alcañiz-Monge, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, A. Oya, A. Sakamoto, and K. Hosm, Preparation of general purpose carbon fibers from coal tar pitches with low softening point, *Carbon*, **35**, 1079-1087 (1997).
23. W. Zhang, J. T. Andersson, H. J. Räder, and K. Müllen, Molecular characterization of large polycyclic aromatic hydrocarbons in solid petroleum pitch and coal tar pitch by high resolution MALDI ToF MS and insights from ion mobility separation, *Carbon*, **95**, 672-680 (2015).
24. K. Kanno, K. E. Yoon, J. J. Fernandez, I. Mochida, F. Fortin, and Y. Korai, Effects of carbon black addition on the carbonization of mesophase pitch, *Carbon*, **32**, 801-807 (1994).
25. J. Fernández, A. Figueiras, M. Granda, J. Bermejo, and R. Menéndez, Modification of coal-tar pitch by air-blowing: I. Variation of pitch composition and properties, *Carbon*, **33**, 295-307 (1995).
26. J.-Y. Jung, M.-S. Park, M. I. Kim, and Y.-S. Lee, Novel reforming of pyrolyzed fuel oil by electron beam radiation for pitch production, *Carbon Lett.*, **15**, 262-267 (2014).
27. Y. Yamada, Characterization of heavy oils and its application, (Part 4): Hydrodesulfurization of heavy oils, *J. Jpn. Pet. Inst.*, **24**, 71-80 (1981).