

고밀도 탄소블럭 제조를 위한 코크스와 바인더피치의 젖음성에 미치는 불소화의 영향

김경훈 · 안동해 · 김지욱 · 이영석[†]

충남대학교 응용화학공학과
(2018년 7월 11일 접수, 2018년 7월 31일 심사, 2018년 8월 13일 채택)

The Effect of Fluorination on Wettability between Cokes and Binder Pitch for Carbon Block with High Density

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

Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea
(Received July 11, 2018; Revised July 31, 2018; Accepted August 13, 2018)

초 록

본 연구에서는 탄소블럭의 고밀도화를 위하여 불소화 표면처리된 코크스와 바인더피치를 압축성형으로 탄소블럭을 제조하였다. 불소화 표면처리 후 코크스 표면에 불소원소는 XPS 분석을 통하여 최대 24.14 at%가 도입된 것을 확인하였다. 불소화된 코크스와 바인더피치의 젖음성을 반응온도에 따라 평가하였다. 접촉각 측정 결과로부터 불소원소가 코크스 표면에 도입될수록 바인더피치와의 젖음성이 약 64.7% 향상됨을 알 수 있었다. 또한, 불소가 가장 많이 도입된 탄소블럭의 밀도는 미처리된 코크스로부터 제조된 탄소블럭의 밀도 대비 최대 6.8% 증가하였다.

Abstract

In this study, the carbon block was prepared using the fluorinated coke and binder pitch by molding compression to increase its density. After fluorination, it is confirmed that the fluorine element on the coke surface was introduced up to 24.14 at% using XPS analysis. The wettability between the fluorinated coke and binder pitch was evaluated according to the reaction temperature. From the result of contact-angle tests, it can be found that the wettability was improved up to 64.7% as more fluorine atoms were introduced on the surface of cokes. Also, the density of the carbon block with the highest amount of fluorine increased with 6.8% compared to that of using the carbon block prepared by the untreated cokes.

Keywords: pitch, cokes, carbon block, wettability, fluorination

1. 서 론

탄소 재료는 일반적으로 열 전도성과 전기 전도성, 내열성, 내마모성 및 기계적 특성이 우수하여 전자, 전기, 우주항공 및 기계 분야에서 다양한 용도로 사용된다. 대표적인 탄소 재료인 흑연은 이차 전지용 음극재, 우주항공기용 브레이크 패드, 철강 생산 및 알루미늄 제련용 전극봉 등으로 여러 분야의 산업에서 사용되며, 보다 우수한 특성을 갖도록 고밀도화, 고강도화 및 고결정성화 연구가 활발히 진행 중이다[1-8].

일반적으로 흑연은 천연흑연과 인조흑연으로 크게 나뉘는데, 천연흑연은 내부 결정구조가 불규칙하여 균일한 특성을 갖기 힘들기 때문에 그 활용성을 높이기 위하여 인조흑연을 제조하는 많은 연구가 진행되어 오고 있다. 인조흑연은 내부 결정구조의 균일성이 높아 전기 제강용, 알루미늄 제련용, 전해로용 및 방전가공용 전극, 실리콘 반도체

체 및 광섬유 등의 제조용 및 이차전지용 음극재로 활발히 사용되고 있으며, 대부분 형상을 갖는 입체구조로 사용된다. 이러한 인조흑연은 전구체인 코크스와 바인더피치로부터 제조되며, 주재료인 코크스 입자들을 바인더피치로 결합하여 형상을 갖는 탄소블럭으로 제조하고 고온열처리를 통하여 결정성을 향상시켜 균일성이 높은 고결정성 흑연을 제조할 수 있다[9-14]. 인조흑연의 고결정성 및 고강도화를 구현하기 위해서는 반드시 고온 열처리 전단계인 탄소블럭의 밀도를 증가시켜야 한다. 이러한 탄소블럭은 코크스와 바인더피치를 일정비율로 혼합한 후 바인더피치의 연화점 이상의 온도에서 니딩(반죽) 공정을 거쳐 압출, 정수압 또는 몰드 성형법을 통하여 제조된다. 이때, 고밀도 탄소블럭을 제조하기 위하여 니딩공정에서 코크스 입자 표면에 바인더피치가 고르게 결합되어야만 한다. 바인더피치는 연화점 이상 온도의 니딩공정에서 연화되어 코크스의 표면 또는 기공에 젖어 들어서 제조되는 탄소블럭의 공극률을 감소시켜 고밀도 탄소블럭을 제조할 수 있어야 하며, 이를 위해서는 바인더피치와 코크스와의 우수한 표면 상호작용으로부터 젖음성이 향상되어야 하는 것으로 알려져 있다[14-21].

본 연구에서는 탄소블럭 제조 시 밀도 향상을 위하여 개질 방법 및 공정이 비교적 용이한 불소화 표면처리법을 이용하여 코크스 표면에

[†] 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. XPS Surface Elemental Analysis Parameters of the Prepared Cokes

Samples	Elemental content (at%)			Elemental mole ratio (mole %)	
	C	O	F	F/C	O/C
RC	91.58	8.42	0.00	0.00	9.19
FC-3	82.39	7.84	9.78	11.87	9.52
FC-6	67.76	8.11	24.14	35.63	11.97

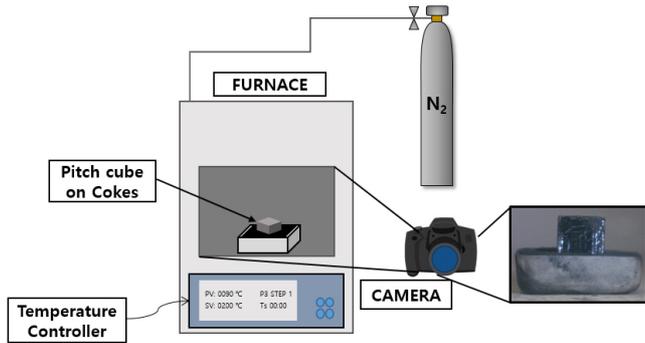


Figure 1. The schematic of apparatus for wettability test between cokes and binder pitch.

불소 관능기를 도입하였다. 또한, 표면 개질된 코크스와 바인더피치의 젖음성을 평가하고 탄소블럭을 제조하여 밀도를 평가함으로써 불소 관능기의 도입 효과가 코크스와 바인더피치와의 젖음성에 미치는 영향과 탄소블럭의 밀도에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

본 실험에서 탄소블럭 제조를 위한 필러로 사용된 등방 코크스는 1,300 °C에서 열처리된 석유계 코크스로 (주)피엠씨텍으로부터 공급 받았고 결합제로 사용된 바인더피치는 연화점 107 °C인 석탄계 피치로 Baoshun Technology Co., Ltd.에서 공급받았으며, 코크스와 바인더 피치 모두 75 μm 이하의 입자 크기로 체분급하여 사용하였다. 코크스는 불소가스(99.8% F₂, Messer Griesheim GmbH, Germany)와 질소가스(99.99% N₂)의 혼합가스를 이용하여 표면처리 하였다.

2.2. 불소화 표면처리

불소화 표면처리를 위하여 코크스 분말을 각각 5 g씩 1.6 L 부피의 회분식 반응기 내부에 넣고, 반응기 내부와 코크스 분말에 존재하는 수분을 포함한 휘발성 불순물 등을 제거하기 위하여 120 °C에서 아르곤 가스를 이용하여 전처리를 진행한 후, 표면처리를 하였다. 이때 반응기를 감압하면서 질소가스로 수회 퍼징시켜 내부를 비활성 분위기로 유지한 후 반응기 압력이 상압이 되도록 질소가스 분위기에서 불소가스의 부분압력을 0.3 및 0.6으로 조절하였다. 본 실험에서는, 미처리된 코크스의 경우를 RC, 불소가스의 부분압력을 0.3 및 0.6으로 불소화 표면처리 된 코크스의 경우를 각각 FC-3 및 FC-6으로 명명하였으며, 해당 코크스를 이용하여 제조된 탄소블럭 또한 동일하게 명명하였다.

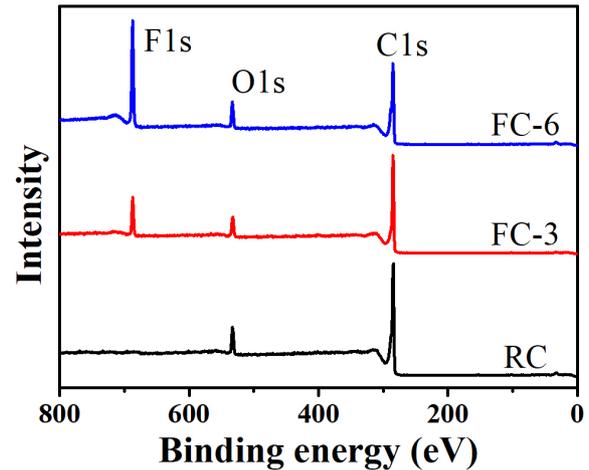


Figure 2. XPS survey spectra of the prepared cokes.

2.3. 탄소블럭 제조

탄소블럭 제조를 위하여 필러인 코크스와 결합제인 바인더피치를 기초 실험을 통하여 8 : 2의 무게비로 혼합한 후, 사용된 바인더피치의 연화점 보다 약 50 °C 높은 온도인 157 ± 1 °C에서 20 min간 300 rpm으로 교반하는 니딩 공정을 거쳐 바인더피치가 코크스 코팅된 코크스를 얻었다. 니딩 공정을 통하여 얻어진 분말은 150 μm 이하로 체분급 후 10 × 10 × 10 mm³의 규격의 금형 몰드에 주입하여 고온고압 성형기(hot press)를 이용해 157 ± 1 °C의 온도에서 5,000 kgf의 힘을 단방향으로 5 min 동안 유지한 후 자연 냉각시켜 탄소블럭을 제조하였다.

2.4. 코크스 및 탄소블럭 특성 분석

불소화 표면처리 된 코크스의 표면 원소 분석은 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, MultiLab 2000 spectrometer, England) 분석을 통하여 확인하였으며, 접촉각은 증류수(DI water)와 디아이오메탄(diiodomethane)을 이용하여 각 5회 측정하여 산술 평균하였다. 제조된 탄소블럭의 코크스와 피치의 형상을 관찰하고자 주사전자현미경(SEM; scanning electron microscopy, Hitachi, SU-8230)을 이용하였다. 탄소블럭의 진밀도는 헬륨 분위기하에서 진밀도 측정기(gas pycnometer, Micromeritics, AccuPyc 1340)를 이용하여 측정하였다.

2.5. 코크스/바인더피치의 젖음성 평가

불소화 표면처리된 코크스와 바인더피치와의 젖음성을 평가하기 위하여 바인더피치를 10 × 10 × 10 mm³의 규격의 금형 몰드에 주입하여 고온고압 성형기(hot press)를 이용해 100 ± 1 °C의 온도에서 5,000 kgf의 힘을 단방향으로 5 min 동안 유지한 후 자연 냉각시켜 정육면체 상의 바인더피치 성형체를 제조하였다. 이렇게 제조된 바인더 피치 성형체를 불소화 된 코크스 분말이 주입된 알루미늄 보트에 위

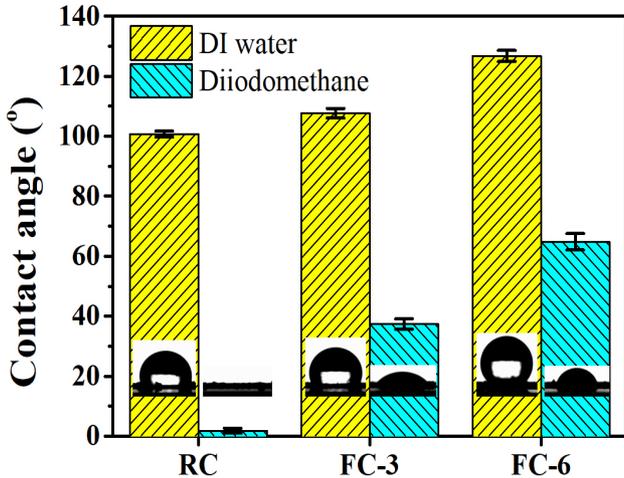


Figure 3. The contact angle of the DI water and diiodomethane on the prepared cokes.

치시킨 후 박스형 전기로에 넣어서 질소분위기 하에 5 °C/min의 속도로 200 °C까지 승온한다. 이때 코크스 분말 위에 놓여진 바인더피치 성형체의 거동을 확인하여 젖음성을 평가하였다. Figure 1에 젖음성 평가장비의 모식도를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 불소화 표면처리에 따른 코크스의 표면화학적 특성

미처리 및 불소화 표면처리 조건에 따른 코크스의 표면화학적 특성을 XPS를 통하여 분석하였고, 이를 Figure 2 및 Table 1에 나타내었다. Figure 2의 XPS survey 그래프에 나타난 바와 같이 코크스는 284.5 eV의 결합에너지에서 C1s 피크가, 531.0 eV의 결합에너지에서 O1s 피크가 관찰되며, 불소화 표면처리 된 코크스의 경우 C1s 피크 및 O1s 피크 외에도 687.7 eV의 결합에너지에서 F1s 피크가 추가적으로 관찰되는 것을 확인할 수 있다[22,23]. 또한, 불소화 표면처리 시 불소가스의 부분압이 증가할수록 F1s 피크의 강도가 증가함을 확인할 수 있다.

도입된 원소의 함량을 보다 자세히 알아보기 위하여, XPS 원소분석으로부터 탄소, 산소 및 불소 원소의 표면 함량값을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서도 알 수 있듯이, 불소화 처리로 인하여 표면에 불소 원소가 발견되는 것을 확인할 수 있으며, 불소가스의 부분압(N₂ : F₂ 비율)이 7 : 3에서 4 : 6으로 증가할수록 코크스 표면에서의 불소원소의 함량이 9.78에서 24.14 at%로 증가함을 보였다. 이때, 산소 원소의 함량은 불소화 표면처리 전후에 큰 차이를 보이지 않았으며, 탄소 원소의 함량은 불소 가스의 부분압이 감소할수록 감소함을 보였다. 이는 불소화 표면처리 시 불소 가스가 코크스 표면에 존재하는 산소 보다 탄소와 주로 결합하였기 때문으로 판단된다.

이렇게 불소화 표면처리된 코크스의 표면특성을 알아보기 위하여 증류수와 다이아이드메탄 2종의 용매를 이용해 접촉각을 측정하였으며, 이를 Figure 3에 나타내었다. 증류수를 이용하여 각각 측정된 RC, FC-3 및 FC-6의 접촉각은 각각 100.7° (± 0.97), 107.6° (± 1.61) 그리고 126.7° (± 1.85)로 코크스 표면에 불소원소의 도입량이 많을수록 그 값이 커짐을 보였으며, 미처리된 코크스의 접촉각 대비 최대 25.8% 증가하였다. 또한, 다이아이드메탄을 이용하여 측정된 RC,

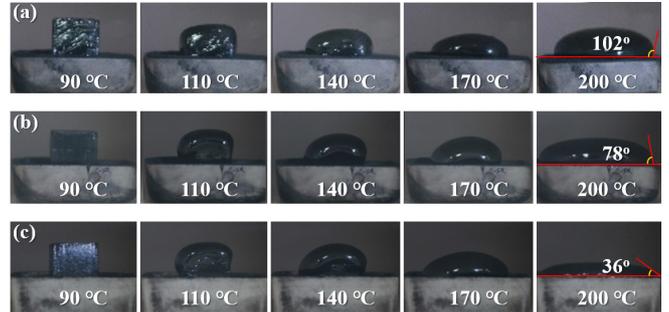


Figure 4. The wettability test of cube-typed binder pitch onto the (a) RC, (b) FC-3 and (c) FC-6.

FC-3 그리고 FC-6의 접촉각은 각각 1.8° (± 0.84), 22.0° (± 1.41) 그리고 64.8° (± 2.73)로 코크스 표면에 불소원소 도입량이 많을수록 증류수를 이용하여 측정된 접촉각 결과 보다 가파르게 증가하였다. 이러한 결과로부터 불소원소가 도입된 코크스는 소수성을 갖는 동시에 소수성을 갖는 것이며, 이러한 성질은 소수성인 바인더피치와의 젖음성에 영향을 줄 수 있을 것으로 판단된다[24-26].

3.2. 코크스/바인더피치의 젖음성

불소화 표면처리에 따른 코크스와 바인더피치의 젖음성을 Figure 1과 같이 전기로를 이용하여 온도에 따라 코크스 분말 위에 놓여진 정육면체 바인더피치 성형체가 녹는 것을 촬영하여 Figure 4에 나타내었다. 바인더피치 성형체는 사용된 바인더피치의 연화점인 107 °C보다 높은 110 ± 1 °C에서 녹기 시작하여 그 온도가 높아짐에 따라 바인더피치의 녹는양이 많아짐을 확인할 수 있었다. Figure 4에서 보는 것처럼, 동일한 바인더피치를 사용하였으므로 약 170 °C 이전의 온도에서 코크스 표면과의 거동이 모든 샘플에서 유사함을 보여주고 있다 [27]. 그러나, 170 °C 이상의 온도에서 바인더피치 성형체의 하단부분이 녹아서 유동성을 갖는 바인더 피치가 불소화 여부에 따른 코크스 표면과 맞닿았기 때문에, 불소화 표면처리 정도에 따라 코크스와 바인더피치 간의 거동 차이를 확인할 수 있었다. 170 °C에서 불소원소가 많이 도입된 FC-6의 경우, 바인더피치와 코크스의 경계면에서 생긴 접촉각 각도가 RC와 FC-3에 비하여 매우 낮은 각도를 갖는 것으로 확인되었다. 또한, 200 °C에서 측정된 결과에서는 미처리된 코크스 위의 바인더피치는 모두 녹았음에도 불구하고 코크스 표면에 전반적으로 펼쳐지지 못하고 바인더피치끼리 응집되어 있는 형태를 보였으며, 이때의 코크스 표면과 바인더피치와의 접촉각은 102°로 관찰되었다. 한편, 불소화 표면처리된 FC-3과 FC-6의 경우 불소화된 코크스 표면 전체에 유동성을 갖는 바인더피치가 펼쳐진 형상을 보였으며, 불소원소가 많이 도입된 FC-6 코크스 표면에서는 바인더피치가 코크스 분말 사이로 침투하여서 피치성형체의 높이가 낮아진 것을 보였으며, 이때 FC-3과 FC-6의 접촉각은 각각 78° 그리고 36°로 200 °C에서 측정된 RC의 접촉각보다 각각 23.5, 64.7% 감소하여 젖음성이 최대 64.7% 증가했음을 확인하였다. 이는 접촉각 측정 결과로부터 확인된 소수성으로 표면 개질된 코크스가 소수성인 바인더피치와의 젖음성을 향상시켜 코크스 입자 사이로 침투가 잘 된 것으로 판단된다[16-19].

3.3. 탄소블럭의 형상 및 밀도

제조된 탄소블럭의 파단면(Figure 5(a-1), (a-2), (b-1), (b-2), (c-1), (c-2))과 육각성형체로 제조된 탄소블럭의 한 면(Figure 5(a-3), (b-3),

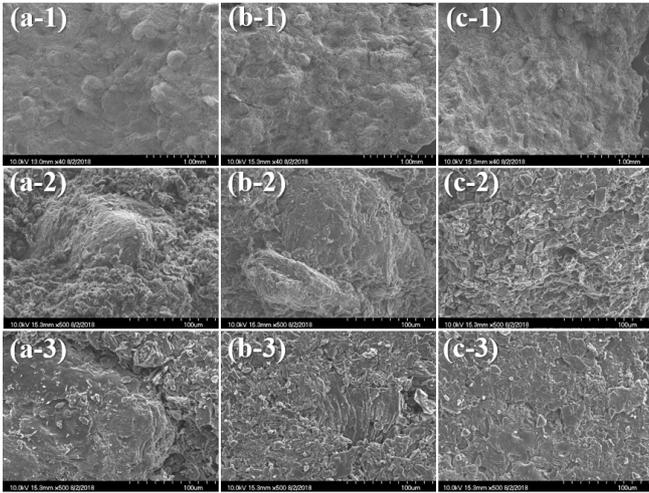


Figure 5. SEM images of (a) RC, (b) FC-3 and (c) FC-6; (x-1) and (x-2) are fracture surface on $\times 40$ and $\times 500$, respectively; (x-3) is a smooth face on $\times 500$.

(c-3)을 주사전자현미경으로 측정하여 Figure 5에 나타내었다. 측정된 주사전자현미경 사진 모두 바인더피치가 녹아서 코크스 입자를 둘러싸는 형상을 확인할 수 있다. 코크스 입자와 바인더피치의 젖음성이 낮은 RC의 경우 Figure 5의 (a-1), (a-2), (a-3)와 같이 결합제인 바인더피치가 코크스 입자를 완전히 코팅하지 못하고 코크스 입자가 부분부분 노출되어 있는 것을 확인할 수 있다. Figure 5의 (b-1), (b-2), (b-3)에서 확인할 수 있듯이, 불소화 표면처리가 된 코크스를 이용하여 탄소블록을 제조할 경우 미처리 샘플인 RC보다 코크스입자와 바인더피치가 훨씬 더 융합되어 있는 형상을 확인할 수 있었다. 또한, 본 실험에서 불소원소가 가장 많이 도입된 코크스를 이용하여 제조된 FC-6의 경우에는 탄소블록의 파단면과 육각성형체 면에서 모두 코크스 입자를 관찰하기가 어려웠다. 이는 도입된 불소원소에 의하여 젖음성이 향상되어 니딩 공정 시 코크스 입자 표면에 바인더피치가 온전히 코팅되었으며, 또한 제조된 탄소블록의 표면에서도 코크스 입자와 바인더피치가 분리되지 않은 것으로 판단된다.

이렇게 제조된 탄소블록은 헬륨가스를 이용하여 진밀도를 각 샘플당 5회씩 측정하였고, 평균값을 구하여 Figure 6에 나타내었다[28,29]. 미처리된 코크스 RC를 이용하여 제조된 탄소블록의 진밀도는 $1.85 \pm 0.0071 \text{ g/cm}^3$, 불소화 표면처리된 코크스 FC-3 및 FC-6을 이용하여 제조된 탄소블록의 진밀도는 각각 1.87 ± 0.0057 , $1.91 \pm 0.013 \text{ g/cm}^3$ 로, 불소화 표면처리된 코크스를 이용하여 제조된 탄소블록의 진밀도는 코크스를 이용하여 제조된 탄소블록의 진밀도 보다 최대 3.8% 증가하였다. 이는 불소화 표면처리법으로 코크스 표면에 도입된 불소원소가 소수성을 가져 유사한 성질을 갖는 바인더피치와의 젖음성을 향상시켜 니딩 공정 시 코크스 입자에 바인더피치 코팅이 균일하게 되어 최종 탄소블록 제조 시에 폐공극 및 폐기공이 적은 탄소블록을 제조할 수 있었기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 코크스 표면에 도입된 불소원소가 바인더피치와의 젖음성과 탄소블록의 밀도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 코크스에 불소화 표면처리하여 불소원소를 도입시킨 후 바인더피치와 니딩

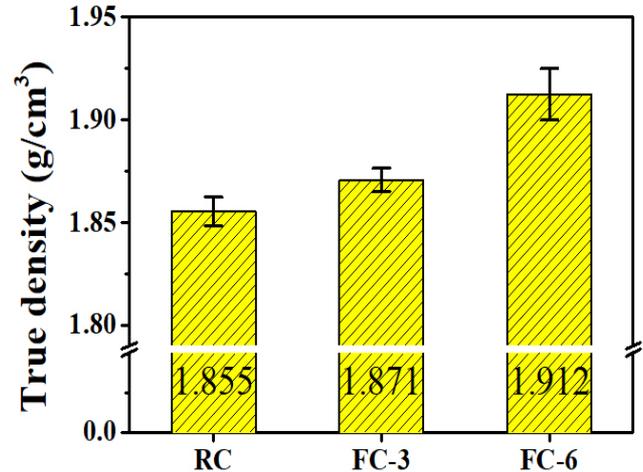


Figure 6. True density of the prepared carbon blocks.

공정을 거쳐 탄소블록을 제조하였다. 코크스에 불소 표면처리 후 불소원소 도입량이 증가할수록 바인더피치와의 젖음성이 향상하는 것을 바인더 피치와 코크스 계면의 접촉각으로부터 확인을 하였으며 최대 64.7% 향상함을 확인하였다. 또한, 불소원소가 도입된 코크스와 바인더피치로부터 제조된 탄소블록은 향상된 젖음성 때문에 미처리된 코크스를 이용하여 제조된 탄소블록 보다 밀도가 최대 3.8% 증가하였다. 따라서 코크스 표면에 도입된 불소원소는 바인더피치와의 젖음성을 증진시키고, 최종 제조된 탄소블록의 기공 및 공극을 감소시켜 밀도를 향상시켜 탄소블록의 고밀도화에 영향을 주는 것으로 판단된다.

감 사

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

References

1. 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).
2. S.-M. Lee, D.-S. Kang, and J.-S. Roh, Bulk graphite: Materials and manufacturing process, *Carbon Lett.*, **16**, 135-146 (2015).
3. 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).
4. 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).
5. 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).
6. E. Savage, *Carbon-Carbon Composites*, 323-354, Springer, Netherlands (1993).

7. J. G. Kim, J. H. Kim, J. S. Im, Y.-S. Lee, and T.-S. Bae, Empirical study of petroleum-based pitch production via pressure- and temperature-controlled thermal reactions, *J. Ind. Eng. Chem.*, **62**, 176-184 (2018).
8. B. C. Bai, J. G. Kim, J. H. Kim, C. W. Lee, Y.-S. Lee, and J. S. Im, Blending effect of pyrolyzed fuel oil and coal tar in pitch production for artificial graphite, *Carbon Lett.*, **25**, 78-83 (2018).
9. 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).
10. 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).
11. 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).
12. 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).
13. 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).
14. 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).
15. A. Sarkar, D. Kocaefe, Y. Kocaefe, D. Sarkar, D. Bhattacharyay, B. Morais, and J. Chabot, Coke - pitch interactions during anode preparation, *Fuel*, **117**, 598-607 (2014).
16. V. G. Rocha, C. Blanco, R. Santamaría, E. I. Diestre, R. Menéndez, and M. Granda, The effect of the substrate on pitch wetting behaviour, *Fuel Process. Technol.*, **91**, 1373-1377 (2010).
17. V. G. Rocha, C. Blanco, R. Santamaría, E. I. Diestre, R. Menéndez, and M. Granda, An insight into pitch/substrate wetting behaviour. The effect of the substrate processing temperature on pitch wetting capacity, *Fuel*, **86**, 1046-1052 (2007).
18. V. Rocha, C. Blanco, R. Santamaría, E. Diestre, R. Menendez, and M. Granda, Pitch/coke wetting behaviour, *Fuel*, **84**, 1550-1556 (2005).
19. B. Petrova, T. Budinova, E. Ekinici, N. Petrov, and F. Yardim, Influence of pitch composition and surface properties of petroleum coke on their interaction during the preparation of carbon/carbon composites, *Carbon*, **45**, 704-709 (2007).
20. K. Li, K. Shen, Z.-H. Huang, W. Shen, G. Yang, J. Yang, and F. Kang, Wettability of natural microcrystalline graphite filler with pitch in isotropic graphite preparation, *Fuel*, **180**, 743-748 (2016).
21. K. H. Kim, S. Lee, M.-I. Kim, and Y.-S. Lee, The effect of carbon black on reforming of pyrolysis fuel oil for a binder pitch, *Fuel*, **206**, 58-63 (2017).
22. M.-S. Park, K. H. Kim, and Y.-S. Lee, Fluorination of single-walled carbon nanotube: The effects of fluorine on structural and electrical properties, *J. Ind. Eng. Chem.*, **37**, 22-26 (2016).
23. M.-J. Jung, H.-R. Yu, and Y.-S. Lee, Preparation of fluorinated graphite with high fluorine content and high crystallinity, *Carbon Lett.*, **26**, 112-116 (2018).
24. E. Jeong, B. H. Lee, S. J. Doh, I. J. Park, and Y.-S. Lee, Multifunctional surface modification of an aramid fabric via direct fluorination, *J. Fluor. Chem.*, **141**, 69-75 (2012).
25. A. Almasian, G. C. Fard, M. Mirjalili, and M. P. Gashti, Fluorinated-PAN nanofibers: Preparation, optimization, characterization and fog harvesting property, *Carbon*, **62**, 146-155 (2018).
26. E. Jeong, T.-S. Bae, S.-M. Yun, S.-W. Woo, and Y.-S. Lee, Surface characteristics of low-density polyethylene films modified by oxyfluorination-assisted graft polymerization, *Colloids Surf. A*, **373**, 36-41 (2011).
27. J. H. Kim, J. G. Kim, C. W. Lee, K. B. Lee, and J. S. Im, Effect of added mesophase pitch during the pitch synthesis reaction of PFO, *Carbon Lett.*, **23**, 48-54 (2017).
28. J.-H. Kim, K. H. Kim, M.-S. Park, T.-S. Bae, and Y.-S. Lee, Cu nanoparticle-embedded carbon foams with improved compressive strength and thermal conductivity, *Carbon Lett.*, **17**, 65-69 (2016).
29. J.-H. Kim and Y.-S. Lee, The effects of carbon coating onto graphite filler on the structure and properties of carbon foams, *Carbon Lett.*, **21**, 111-115 (2017).