

열분해잔사유로부터 불균일계 불소화공정에 의해 제조된 메조페이스 피치의 특성

김도영 · 김지현 · 이형익* · 이영석[†]

충남대학교 응용화학공학과, *국방과학연구소 제4연구본부
(2016년 9월 13일 접수, 2016년 9월 23일 심사, 2016년 9월 24일 채택)

The Characteristics of Mesophase Pitch Prepared by Heterogeneous Fluorination Process from Pyrolysis Fuel Oil

Do Young Kim, Ji-Hyun Kim, Hyung-Ik Lee*, and Young-Seak Lee[†]

Department of Chemical engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea
*The 4th R&D Institute-4, Agency for Defense Development, Daejeon 34186, Korea
(Received September 13, 2016; Revised September 23, 2016; Accepted September 24, 2016)

초 록

본 연구에서는 불균일계 불소화 개질 공정을 이용하여 열분해잔사유(PFO)로부터 메조페이스 피치를 제조하였다. 이 공정은 다양한 온도의 직접 불소화 공정과 390 °C의 열처리 공정을 통하여 진행하였다. 제조된 피치는 연화점, 원소분석, 푸리에 변환 적외선 분광 분석, 고분해능 X-ray 회절 분석 그리고 편광 현미경 분석을 실시하였다. 제조된 피치의 탄소 함량은 직접 불소화 공정의 반응 온도 증가에 따라 함께 상승하였으며, 그 산소, 질소 그리고 황 성분은 완전하게 제거되었다. 불소화 온도가 증가함에 따라서, 메조페이스 소구체의 생성, 성장, 합체, 정렬이 관찰되었다. 탄소 육각망면의 층간간격이 감소하였고 결정자 크기가 증가하였다. 또한, 지방족 화합물의 축·중합으로 인한 방향족 화합물의 함량 증가가 관찰되었다. 이러한 결과는 반응 온도의 증가에 따라 증가된 불소 라디칼의 반응성에 기인한다. 불소화 반응은 열분해잔사유가 라디칼 반응에 의한 중합반응의 촉진으로, 방향족 화합물의 생성을 돕는 것으로 판단된다.

Abstract

In this study, we have prepared mesophase pitch from pyrolysis fuel oil (PFO) by heterogeneous reforming process. This process was conducted by direct fluorination at various temperature and followed by the heat treatment at 390 °C. The reformed pitch was then investigated by softening point analysis, elemental analysis, fourier-transform infrared spectroscopy, high resolution X-ray diffraction and polarization microscope analysis. Carbon contents of reformed pitch increased according to increasing the reaction temperature of fluorination, while oxygen, nitrogen and sulfur contents were completely eliminated. As the fluorination temperature increased, the creation, growth, coalescence and alignment process of mesophase spheres were observed. Also the interlayer spacing of carbon hexagonal planar structure decreased, while its crystalline size increased. In addition, aromatic ring compound contents increased by the condensation polymerization of aliphatic compound. These results can be attributed to the radical reactivity of the fluorine increased as the reaction temperature increased. It was considered that the fluorination reaction could help PFO to generate aromatic compounds, via promoting polymerization by radical reaction.

Keywords: mesophase pitch, heterogeneous reaction, fluorination, pyrolysis fuel oil

1. 서 론

석유계 및 석탄계 분해 잔사물을 400 °C 전후에서 열처리하여 생성되는 광학적 이방성 조직인 메조페이스 피치는 다환 방향족(polycondensed aromatics)으로 구성되어 있으며, 등방성 피치에 비하여 분자

간 배향성과 흑연화도가 우수하고 열적, 전기적 특성이 우수하기 때문에 고성능 탄소섬유, 탄소/탄소 복합재, 흑연 폼, 흑연 전극봉, 흑연 블록, 리튬 2차전지 등의 주요 재료로서 널리 이용되고 있다. Brooks와 Taylor는 열처리한 석탄의 조직을 편광 현미경으로 관찰하여 광학적으로 이방성인 소구체를 발견하였고, 열처리에 의하여 이러한 소구체가 생성, 성장, 합체하여 벌크 메조페이스가 된다는 것을 보고하였다[1-2]. 이후 메조페이스의 중요성이 인식되면서 수많은 연구가 진행되고 보고되었으며, 초기에는 순수한 열처리를 이용한 메조페이스 제조 공정이 고안되었으나 400 °C 이상의 고온에서 14~32 h 동안 열처리를 진행해야 하는 문제점이 있었다. 이에 따라 반응 온도와 시간을 줄이면서도 고품질의 메조페이스 피치를 얻는 연구가 진행되었으며,

[†] 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

전구체의 수소화를 이용한 Kyukoshi법, 전구체를 용제 추출하여 고순도 전구체를 제조하여 사용하는 Exxon 및 Gundai법 등이 도입되었다 [3-4]. 이후 나프탈렌, 안트라센 등의 순수 방향족 탄화수소에 알칼리 금속(K) 또는 루이스(Lewis) 산($AlCl_3$, HF/BF_3)을 촉매로 사용하여 메조페이즈 피치를 제조하는 연구가 진행되었다[5-8]. 양이온 중합을 사용하는 $AlCl_3$ 촉매 개질법은 반응 중에 중간물질이 생성되기 때문에 용융범위가 증가하며 이방성 조직의 형성이 다른 공정에 비하여 비교적 유리한 장점이 있다. 반면에, 촉매의 회수가 어렵고 촉매 자체가 메조페이즈 피치의 불순물로 작용하기 때문에 별도의 촉매 제거 공정이 필요한 단점이 있다. 또한 촉매 반응 중 발생하는 염소 가스로 인하여 반응기 내부의 부식이 심각한 편이다[8-9]. Friedel-craft 반응을 이용하는 HF/BF_3 촉매 개질법은 반응 후 촉매 회수가 가능하고 높은 수율의 메조페이즈 피치를 제조할 수 있으나, 피치 전구체로 고도로 정제된 나프탈렌이나 안트라센이 필요하고 고온/고압의 반응기가 필요한 문제점이 있다[10-11]. 현재까지 알려진 대부분의 촉매 개질 연구는 고도로 정제된 전구체를 사용하고 있으며, 석유계 잔사유를 직접적으로 사용하는 연구는 거의 이루어지지 않고 있다.

이에 따라 저온, 저압에서 운용가능하고 반응기의 부식이 적으며, 석유계 잔사유를 직접적으로 사용할 수 있는 새로운 메조페이즈 피치 제조 방법이 필요한 시점이다. 불소 가스를 이용한 직접 불소화법은 탄소재료 및 무기재료의 표면 처리를 위한 방법으로 주로 이용되고 있는데, 기존의 열 개질기 이외에 별도의 반응 장치가 필요하지 않으며, 반응의 개시에 필요한 촉매나 추가적인 에너지가 필요하지 않아 경제적인 것으로 기대된다. 또한 불소 가스는 탄소-탄소 결합에 직접적으로 반응하여 탄소 라디칼을 생성시킴으로써 열증합에 필요한 개시 반응을 직접적으로 일으킬 수 있는 장점이 있다[12-16].

따라서, 본 연구에서는 직접 불소화 공정과 열처리 공정이 포함된 불균일계 개질 공정을 이용하여 석유계 열분해잔사유(pyrolysis fuel oil, PFO)로부터 메조페이즈 피치를 제조하고자 하였으며, 이 과정에서 직접 불소화법의 반응 온도를 제어함으로써 메조페이즈의 생성 및 성장 거동에 대하여 고찰하였다. 또한 원소 분석, 연화점, FT-IR, XRD, 편광현미경 분석을 통하여 제조된 피치의 물리·화학적 특성을 평가하였으며, 이를 기반으로 불균일계 개질 공정의 응용 가능성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

본 연구에서는 여천NCC(주)에서 제조한 PFO를 사용하였으며, 기초 성분 분석을 위하여 원소 분석(elemental analyzer, EA, 1112series, Thermo Electron S.P.A.)을 실시하였다. 그 결과, 열분해잔사유는 탄소 : 91.94 wt%, 수소 : 6.81 wt%, 산소 : 1.01 wt%, 질소 : 0.10 wt%, 황 : 0.14 wt%의 성분으로 이루어져 있음을 확인하였다. 또한, 불소 개질 공정을 위하여 Messer Griesheim GmbH사에서 제조한 순도 99.8%의 불소 가스를 사용하였다.

2.2. 불균일계 공정을 이용한 메조페이즈 피치 제조

불균일계 개질 공정은 직접 불소화 공정과 열처리 공정으로 나누어 진행하였으며, 직접 불소화 공정의 온도를 조절하여 메조페이즈 피치의 특성 변화를 관찰하고자 하였다. 먼저 반응기 내부에 PFO를 넣은 뒤 500 rpm의 속도로 교반하며 내부 분위기를 진공으로 유지하였다. 이어서 불소 가스를 주입하며 40, 80, 120, 160, 200 °C 까지 승온하였

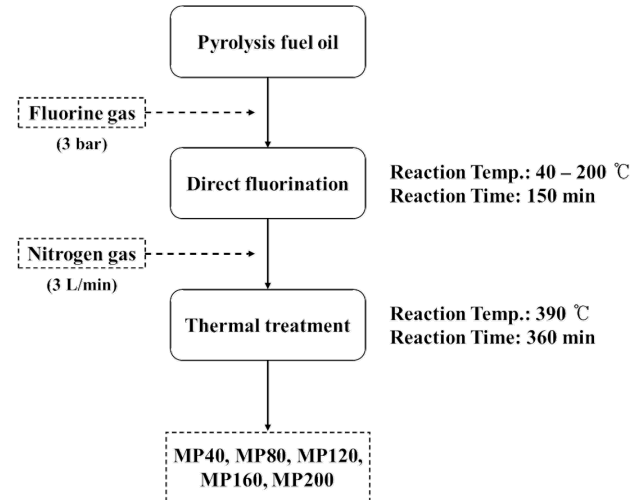


Figure 1. Schematic diagram of heterogeneous reforming process.

다. 이때 반응기 내부 압력을 최대 3 bar로 유지하면서 150 min간 개질 공정을 진행하였다. 직접 불소화 공정이 끝난 뒤 반응기 내부의 불소를 모두 배출하고 분당 3 L의 속도로 질소 가스를 주입하여 비활성 가스 분위기를 조성한 뒤, 반응 온도를 390 °C로 승온시켜 360 min간 열처리 공정을 진행하였다. 제조된 피치는 직접 불소화 공정의 반응 온도에 따라 각각 MP40, MP80, MP120, MP160, MP200으로 명명하였다. 이 메조페이즈 피치의 제조 공정을 Figure 1에 나타내었다.

2.3. 제조된 메조페이즈 피치의 특성 분석

상기 2.2절에서 제조된 피치의 메조페이즈 형성 및 성장 거동을 확인하고자 ASTM D 4616에 따라 편광현미경(polarization microscope, POM, BX43, Olympus) 분석을 실시하였으며, 직접 불소화 공정의 반응 온도 변화에 따른 피치의 물리·화학적 특성을 확인하고자 연화점(softening point apparatus, SPA, FP90, Mettler Toledo international Inc.), 원소분석(elemental analyzer, EA, 1112series, Thermo Electron S.P.A.), 푸리에 변환 적외선 분광 분석(fourier-transform infrared spectrometer, FT-IR, Nicolet 6700, Thermo Electron Company), 고분해능 X선 회절 분석(high resolution X-ray diffraction, HRXRD, D8 DISCOVER, Bruker AXS)을 실시하였다. 연화점의 분석은 ASTM D 3104에 따라 실시되었으며, 피치 내의 원소 조성 변화는 원소분석기를 사용하여 확인하였다. 또한 FT-IR 결과와 EA 결과를 바탕으로 방향족화도(aromaticity, f_a)를 계산하였으며, XRD 분석을 이용하여 결정자 크기(stack height, L_c)와 층간 간격(interlayer spacing, d_{002})을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제조된 메조페이즈 피치의 광학적 특성

불균일계 개질 공정으로부터 메조페이즈 피치의 형성 및 성장 거동을 확인하고자 편광현미경 분석을 실시하였으며, 분석 결과를 Figure 2에 나타내었다. 편광현미경 분석으로부터 직접 불소화 공정의 반응 온도 증가에 따른 메조페이즈 소구체의 생성, 성장, 합체 거동이 명확하게 확인되었다. MP40에서 이방성을 나타내는 메조페이즈 소구체가 모자이크 형태로 형성된 것이 관찰되었으며, MP80에서는 소구체가 성장 및 합체하여 생성되는 도메인 형태의 메조페이즈 영역이 관찰되

Table 1. Physical and Chemical Properties of Reformed Pitch Depending on the Heterogeneous Reforming Process

Properties		PFO	MP40	MP80	MP120	MP160	MP200
Elemental analysis (wt%)	C	91.94	94.40	95.00	95.10	95.20	95.23
	H	6.81	5.60	5.00	4.90	4.80	4.77
	O	1.01	-	-	-	-	-
	N	0.10	-	-	-	-	-
	S	0.14	-	-	-	-	-
Softening point (°C)		-	180	240	≥ 330	≥ 330	≥ 330

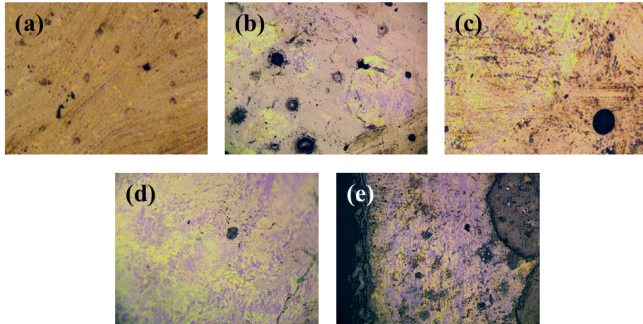


Figure 2. Polarization microscope images of reformed pitch; (a) MP40, (b) MP80, (c) MP120, (d) MP160, and (e) MP200.

었다. 이어서, MP120에서는 도메인의 거대화가 관찰되었으며, MP160에서부터 벌크 메조페이즈화가 진행된 것을 확인하였다. MP200은 벌크 메조페이즈에서 더 나아가 단일 방향으로 정렬된 벌크 메조페이즈가 형성된 것을 확인하였다.

3.2. 제조된 메조페이즈 피치의 물리·화학적 특성

일반적으로 등방성 피치와 같은 복잡한 조성을 갖는 혼합·화합물은 화학적인 변화를 추적하기가 매우 어려우므로 용제 추출법과 C/H 물비의 변화를 조사하고 중·축합도를 비교하여 그 변화를 추정하는 방법을 사용한다[17]. 메조페이즈 피치는 용해력이 가장 강력한 유기계 용매인 퀴놀린에서도 용해되지 않는 성질을 지니고 있으므로, 본 연구에서는 연화점, 원소분석 및 FT-IR 분석을 이용하여 피치의 성장 거동을 간접적으로 분석하고자 하였다. PFO 및 불균일계 개질 공정으로부터 제조된 피치의 구성 원소 종류와 함량을 확인하고자 원소 분석을 실시하였으며, 이를 Table 1에 정리하였다. PFO를 구성하는 원소의 대부분은 탄소와 수소인 것으로 확인되었으며, 미량의 산소, 질소, 황이 포함되어 있는 것으로 확인되었다. 반면, 불균일계 개질 공정으로부터 제조된 피치는 모든 조건에서 탄소와 수소만 관찰되었고, PFO에서 측정되었던 미량의 산소, 질소, 황은 측정되지 않았다. 게다가 불균일계 개질 공정으로부터 제조된 피치는 PFO에 비하여 탄소의 함량은 증가하고 수소의 함량은 감소하였다. 이러한 현상은 불소 가스에 의한 반응 및 열에너지에 의하여 저분자량의 PFO가 탈수소화 반응과 축·중합 과정을 거치면서 고분자화 되는 과정에서 나타난 현상으로 판단된다[18]. 또한 PFO에서 검출된 미량의 산소, 질소, 황은 불소 가스와의 반응으로 제거된 것으로 판단된다.

ASTM D 3104 규격에 따라 연화점 분석을 실시하였으며, MP40과 MP80은 각각 180, 240 °C의 연화점을 갖는 것을 확인하였다. 반면 MP120, MP160, MP200은 분석 장비의 한계로 330 °C 이상의 연화점을 갖는 것으로만 확인되었다. 일반적으로 연화점의 증가는 구성 재

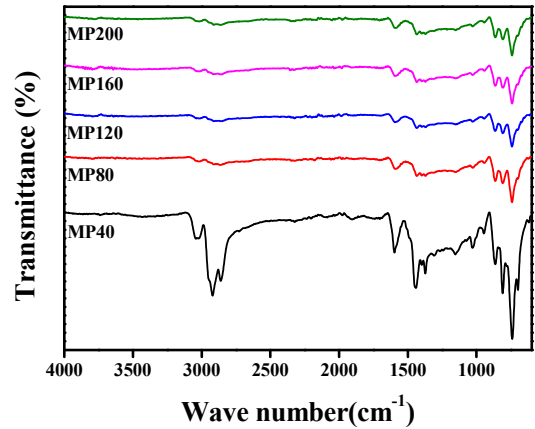


Figure 3. Surface functional groups of reformed pitch by heterogeneous reforming process.

료의 고분자화와 일치하는 경향을 보이므로 불균일계 개질 공정의 반응 온도가 증가함에 따라 피치의 고분자화가 함께 진행되었다는 사실을 유추할 수 있다[19]. 또한, 등방성 피치 내의 메조페이즈 함량이 증가함에 따라 연화점이 상승하고 벌크 메조페이즈 피치에서는 최고치의 연화점을 갖는다는 연구 결과를 비추어 볼 때[20], 불균일계 개질 공정으로부터 제조된 피치의 연화점 상승은 상기 3.1.절에서 확인된 메조페이즈 소구체의 성장 및 합체 거동과 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다.

또한, 제조된 피치의 화학적 결합 구조 확인을 위하여 FT-IR 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. FT-IR 분석 결과, 모든 반응 조건에서 동일한 영역의 피크(peak)를 나타내는 것을 확인하였다. 이 결과로부터, 불균일계 개질 공정으로부터 제조된 모든 시료가 동일한 성상의 화학구조를 공유하는 것을 확인하였다. 지방족 및 방향족 고리 화합물을 포함한 5개 종류의 피크를 확인하였으며, 방향족 고리 화합물 구조를 갖는 피크(3030 cm⁻¹ : C-H 신축진동, 1600 cm⁻¹ : C=C 신축진동, 700-950 cm⁻¹ : H-C-C 굽힘진동)와 지방족 화합물 구조(2920-2860 cm⁻¹ : C-H 신축진동, 1450-1375 cm⁻¹ : CH₃ 굽힘진동)의 피크가 관찰되었다[21-23]. 이를 통하여 불균일계 개질 공정으로 제조된 피치 내에 상당량의 방향족 화합물과 지방족 화합물을 함유하고 있는 것으로 판단되며, 직접 불소화 공정의 반응 온도 증가에 따라 지방족 화합물이 급격하게 감소하는 것을 확인하였다. 또한 반응 온도가 증가함에 따라 방향족 화합물의 함량도 감소하는 것으로 확인되었다. 상기 3.1.절의 편광현미경 분석 결과에서 반응 온도가 증가함에 따라 메조페이즈 함량이 함께 증가하는 것을 보아 지방족 화합물이 방향족 화합물로 전환되는 과정에서 관능기의 수가 적은 다환 방향족 화합물이 생성되기 때문인 것으로 판단된다[24].

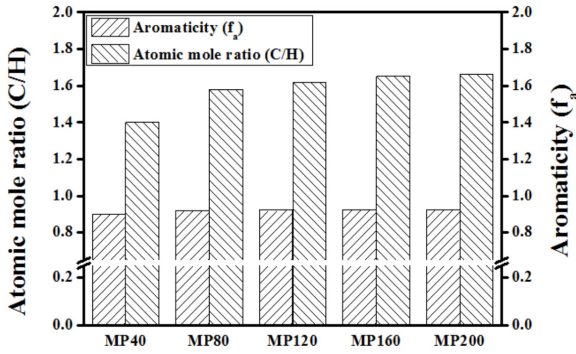


Figure 4. Aromaticity and aromatic mole ratio of reformed pitch.

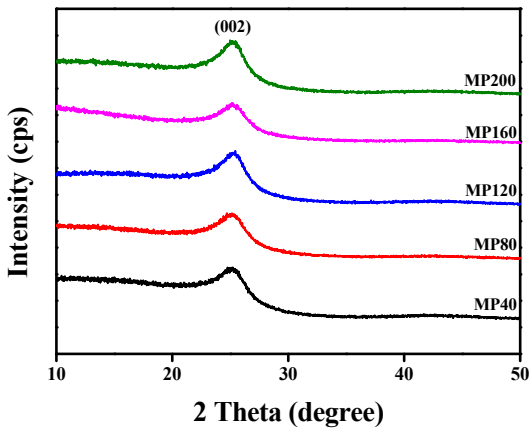


Figure 5. XRD patterns of reformed pitch by heterogeneous reforming process.

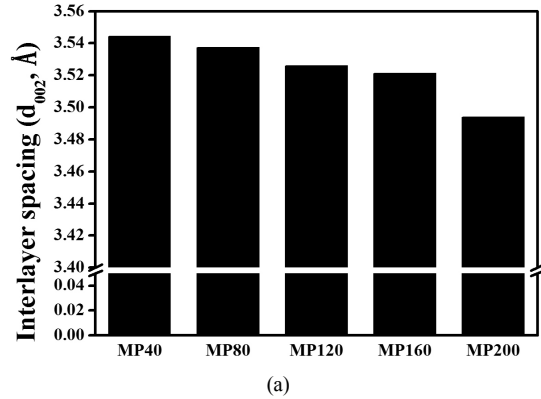
Figure 4에 각 조건별 C/H 몰 비와 방향족화도를 계산하여 나타내었으며, 불균일계 개질 공정의 반응 온도에 따른 피치의 방향족화도 (f_a)는 적외선 스펙트럼의 흡광계수비를 이용하여 식 (1)과 (2)를 사용하여 계산하였다.

$$f_a = 1 - \frac{H/C}{X'(1 + (H_a/H_s))} \tag{1}$$

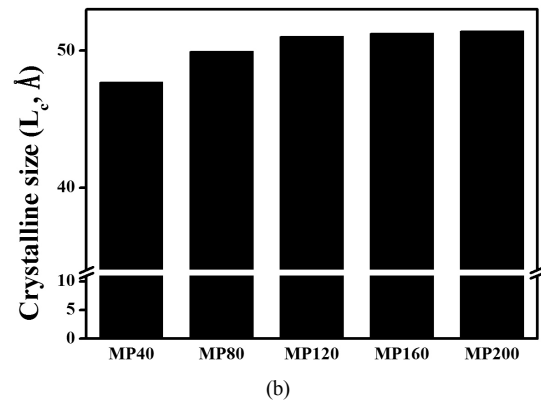
$$H_a/H_s = \frac{D_{3030}}{D_{2920}} \times \frac{1}{\epsilon_A/\epsilon_S} \tag{2}$$

식 (1)의 X' 은 방향족 탄소 이외의 탄소와 결합하는 수소의 평균 개수로서 일반적으로 2로 가정하며, H/C는 원소 분석 값을 토대로 계산하였다. H_a/H_s 는 방향족과 지방족이 결합하는 수소의 비로 식 (2)를 사용하여 계산하였다. 식 (2)의 ϵ_A/ϵ_S 는 방향족 3030 cm^{-1} 피크와 지방족 2920 cm^{-1} 피크의 흡광계수비 0.5이며, D_{3030}/D_{2920} 은 방향족 성분의 대표적인 피크와 지방족 성분의 대표적인 피크의 흡수비를 나타낸다.

각 조건에 따라 개질된 피치의 C/H 몰 비는 1.40~1.66으로 계산되었으며, PFO의 C/H 몰 비인 1.12에 비하여 최대 48%까지 증가된 값을 나타내었다. 또한 방향족화도는 0.89~0.92로 계산되었으며, 반응 온도에 따른 방향족화도의 변화는 C/H 몰 비가 나타내는 경향과 일치함을 확인하였다. MP40부터 MP120까지는 C/H 몰 비와 방향족화도 값이 뚜렷한 상승세를 나타내었으나, MP120부터 MP200까지는 상승세가 둔화되었다. Figure 3의 FT-IR 분석 결과와 비교하여 볼 때, 방향



(a)



(b)

Figure 6. Crystal structures of reformed pitch : (a) Interlayer spacing, (b) crystalline size.

족화도의 상승은 지방족 화합물의 축·중합을 통한 방향족 화합물로의 전환에 의한 것으로 판단된다. 또한 방향족화도의 상승이 뚜렷하게 관찰되는 것은 메조페이스 소구체가 생성 및 성장하는 과정에서 방향족의 화합물의 함량이 급격하게 증가하기 때문인 것으로 보이며, 메조페이스 소구체의 합체 및 정렬 단계에서는 지방족 화합물의 축·중합이 거의 완료되어 방향족화도의 상승이 둔화하는 것으로 판단된다.

3.3. 제조된 메조페이스 피치의 구조적 특성

불균일계 개질 공정의 반응 온도 변화에 따른 피치의 결정화도 변화를 관찰하기 위하여 XRD 분석을 실시하였으며, Figure 5에 그 결과를 나타내었다. XRD 분석에 사용된 광원은 Cu K α 선이며 광원의 파장은 1.54 Å으로 확인되었다. XRD 분석 결과를 바탕으로 식 (3)과 (4)에 나타난 Bragg 식과 Scherrer-Warren 식을 이용하여 층간 간격 및 결정자 크기를 계산하였다.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{3}$$

$$L_c = K\lambda / (\beta\cos\theta) \tag{4}$$

식 (3)과 (4)에 사용된 θ 는 입사각, λ 는 X-ray의 파장을 의미하며, β 는 half-maximum line width로 단위로 라디안을 사용한다. K 는 형상인자로서 결정자의 크기는 0.9이며, 식 (3)과 (4)로부터 계산된 층간 간격과 결정자 크기를 Figure 6에 나타내었다. MP40의 층간 간격 (d_{002}) 및 결정자 크기(L_c)는 각각 3.544 Å 및 47.7 Å으로 계산되었으

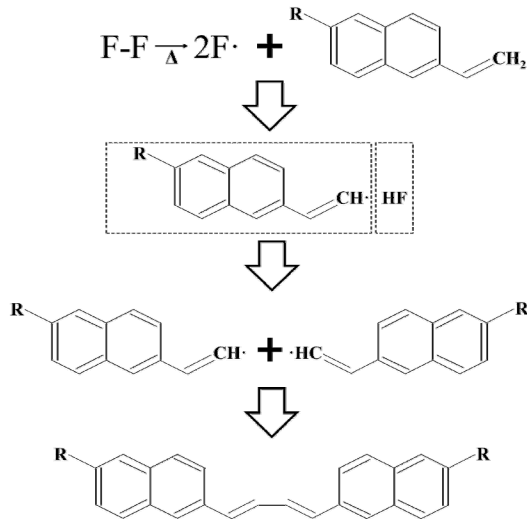


Figure 7. Heterogeneous reforming mechanism of carbon precursor by fluorination.

며, 반응 온도가 증가함에 따라 층간 간격은 점진적으로 감소하여 MP200에서는 3.494 Å 까지 감소하였으며, 결정자 크기는 점진적으로 증가하여 최대 51.4 Å 까지 증가하였다. 반응 온도가 증가함에 따라 층간 간격은 지속적으로 감소하지만 결정자 크기는 MP40부터 MP120 까지 지속적으로 증가하다가 MP120부터 MP200까지는 증가폭이 확연하게 감소하였다. 이러한 현상은 반응 온도의 증가에 따라 층간 간격이 감소함으로써 더 많은 탄소 육각 망면이 겹쳐지면서도 더 작은 결정자 크기를 나타내는 것으로 여겨진다[25].

3.4. 불균일계 개질 공정의 메조페이스 피치 합성 메커니즘

원소분석, 연화점, FT-IR, XRD, 편광현미경 분석으로부터, 직접 불소화 공정과 열처리 공정이 포함된 불균일계 개질 공정을 통하여 제조된 PFO기반 벌크 메조페이스 피치의 가능한 중합 메커니즘을 Figure 7에 나타내었다. 먼저, 반응기에 가해진 열에 의하여 불소 라디칼이 생성되고 지방족 혹은 방향족 C=C결합의 수소와 반응하여 $\cdot\text{CH}$ 을 생성한다. 생성된 라디칼 화합물의 중합 반응이 지속적으로 이루어지면서 메조페이스 소구체가 생성되는 것으로 판단된다. 메조페이스 소구체는 열처리 공정에 들어서면서 열확산에 의한 망면 간 접근 및 van der waals 힘으로 인한 배향 및 적층이 지속적으로 진행되는 것으로 판단된다[25].

4. 결 론

본 연구에서는 불소 가스를 이용한 불균일계 개질 공정과 고온 열처리 공정을 통하여 메조페이스 피치를 제조하였으며, 그 공정의 반응 온도를 조절함으로써 메조페이스의 성장 및 합체 거동을 고찰하였다. 원소 분석 결과, 메조페이스 제조 공정을 거치면서 PFO 내의 산소, 질소, 황과 같은 불순물은 제거되었으며, 탈수소화 및 중·축합 반응으로 탄소 함량이 증가하여 C/H 몰 비, 방향족화도, 연화점이 증가하였다. 반응 온도가 증가함에 따라 메조페이스 소구체의 생성, 성장, 합체, 정렬이 관찰되었으며, 탄소 망면 구조의 층간 간격이 감소하고 결정자의 크기가 증가하였다. 또한 FT-IR 분석을 통하여 반응 온도의 증가에 따라 지방족 화합물이 감소하고 방향족 고리 화합물이 증가하

는 것을 확인하였다. 반응 온도의 증가가 불소 가스의 반응 활성도를 증가시킴으로써 PFO 내의 라디칼 지방족 및 방향족 화합물 화합물을 형성하고 중합 반응을 촉진시켜 고분자량의 방향족 고리 화합물의 생성을 돕는 것으로 판단된다.

본 연구에서 제시한 직접 불소화법을 이용한 불균일계 개질 공정은 기존의 메조페이스 제조 방법이 갖는 반응 후 부산물, 피치 내 불순물을 최소화하면서도 고순도의 메조페이스 피치를 얻는 새로운 방법으로 사용될 수 있을 것으로 기대된다. 또한 반응 온도의 제어를 통하여 원하는 크기의 메조페이스 소구체를 선별적으로 얻을 수 있으며, 비교적 낮은 온도와 상압에서 불소화반응을 진행함으로써 높은 에너지 효율을 기대할 수 있다.

감 사

본 연구는 방위사업청과 국방과학연구소의 연구비지원(UD140046GD)에 의해 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

References

1. J. D. Brooks and G. H. Taylor, The formation of graphitizing carbons from the liquid phase, *Carbon*, **3**, 185-186 (1965).
2. J. D. Brooks and G. H. Taylor, The formation of some graphitizing carbons, In: P.L Walker (ed.), *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 4, p. 243-286, Marcel Dekker, USA (1968).
3. L. S. Singer, Process for producing high mesophase content pitch fibers, *U. S. Patent*, 3,919,387 (1975).
4. R. J. Diefendorf and D. M. Riggs, Forming optically anisotropic pitches, *U. S. Patent*, 4,208,267 (1980).
5. I. Mochida, E. I. Nakamura, K. Maeda, and K. Takeshida, Carbonization of aromatic hydrocarbon-III: Carbonization catalyzed by alkali metals, *Carbon*, **13**, 489-493 (1975).
6. M. Sakawa, T. Uno, and Y. Hara, Influence of aluminium chloride on carbonization of coal model compounds and coal derivatives, *Fuel*, **62**, 571 (1983).
7. I. Mochida, K. Shimizu, and Y. Korai, Preparation of mesophase pitch from aromatic hydrocarbons by the aid of HF/BF₃, *Carbon*, **28**, 311-319 (1990).
8. I. Mochida, K. Kudo, N. Fukkuda, K. Takeshita, and R. Takahashi, Carbonization of pitches-IV: Carbonization of polycyclic aromatic hydrocarbons under the presence of aluminum chloride catalyst, *Carbon*, **13**, 135-139 (1975).
9. I. Mochida, K. Shimizu, Y. Korai, Y. Sakai, S. Fujiyama, H. Toshima, and T. Hono, Mesophase pitch catalytically prepared from anthracene with HF/BF₃, *Carbon*, **30**, 55-61 (1992).
10. I. Mochida, K. Shimizu, and Y. Korai, Structure and carbonization properties of pitches produced catalytically from aromatic hydrocarbons with HF/BF₃, *Carbon*, **26**, 843-852 (1988).
11. Y. Korai, M. Nakamura, I. Mochida, Y. Sakai, and S. Fujiyama, Mesophase pitches prepared from methylnaphthalene by the aid of HF/BF₃, *Carbon*, **29**, 561-567 (1991).
12. M. J. Jung, J. W. Lim, I. J. Park, and Y. S. Lee, Fluorination of polymethylmethacrylate (PMMA) film and its surface characterization, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 317-322 (2010).
13. B. K. Lee, J. S. Rho, and H. G. Kim, Surface treatment of polymers using direct fluorination, *Polym. Sci. Technol.*, **13**, 751-758

- (2002).
14. H. Touhara and F. Okino, Property control of carbon materials by fluorination, *Carbon*, **38**, 241-267 (2000).
 15. A. Tressaud, E. Durand, and C. Labrugere, Surface modification of several carbon-based materials: comparison between CF_4 rf plasma and direct F_2 -gas fluorination routes, *J. Fluor. Chem.*, **125**, 1639-1648 (2004).
 16. Y. S. Lee and B. K. Lee, Surface properties of oxyfluorinated PAN-based carbon fibers, *Carbon*, **40**, 2461-2468 (2002).
 17. S. K. Ryu, S. J. In, J. Y. Kim, and B. S. Rhee, Mesophase pitch from hexane-insoluble coal tar pitch, *Korean J. Chem. Eng.*, **27**, 712-718 (1989).
 18. Y. Wang, Y. Korai, I. Mochida, K. Nagayama, H. Hatano, and N. Fukuda, Modification of synthetic mesophase pitch with iron oxide, Fe_2O_3 , *Carbon*, **39**, 1627-1634 (2011).
 19. M. I. Lomaev, V. S. Skakun, E. A. Sosnin, V. F. Tarasenko, D. V. Shitts, and M. V. Erofeev, Excilamps: efficient sources of spontaneous UV and VUV radiation, *Phys. Usp.*, **46**, 193-209 (2003).
 20. E. Mora, R. Santamaria, C. Blanco, M. Granda, and R. Menendez, Mesophase development in petroleum and coal-tar pitches and their blends, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **68-69**, 409-424 (2003).
 21. A. H. Wazir and L. Kakakhel, Preparation and characterization of pitch-based carbon fibers, *New Carbon Mater.*, **24**, 83-88 (2009).
 22. Y. Yamada, H. Honda, and T. Abe, Production of binder pitch from petroleum vacuum residue, *J. Jpn. Pet. Inst.*, **18**, 758-764 (1979).
 23. Y. Cheng, C. Fang, J. Su, R. Yu, and T. Li, Carbonization behavior and mesophase conversion kinetics of coal tar pitch using a low temperature molten salt method, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **109**, 90-97 (2014).
 24. S. Kumar and M. Srivastava, Catalyzing mesophase formation by transition metals, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **112**, 192-200 (2015).
 25. Z. S. Gui, W. B. Cheng, and S. Quan, Effect of physical disturbance on the structure of needle coke, *Chin. Phys. B*, **19**, 108101 (2010).