

Morphology control of glassy carbon coating layer to additive ethylene glycol and phenolic resin

Sang Hyun Joo*, Young Jun Joo*, Hyuk Jun Lee^{*,**}, Young Jin Sim^{*,**}, Dong Jin Park^{***} and Kwang Youn Cho^{*,†}

*Convergence Transport Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

**Graduate School of Convergence Science, Pusan National University, Busan 46241, Korea

***GTI, Hwaseong 18255, Korea

(Received June 3, 2022)

(Revised June 9, 2022)

(Accepted June 15, 2022)

Abstract In this study, glassy carbon coating was performed on the graphite using a phenolic resin and a curing agent was mixed with ethylene glycol as an additive to form the uniform surface. The phenolic resin was dried and cured under the environments of hot air, then converted into a glassy carbon layer by pyrolysis at 500~1,500°C. FTIR, XRD, SEM analysis, and density/porosity/contact angle measurement were performed for characterization of glassy carbon. The pyrolysis temperature for high-quality glassy carbon was optimized to be about 1,000°C. As the content of the additive increased, the effect of reducing surface defects on the coated surface, reduction of porosity, increase of contact angle, and increase of density were investigated in this study. The method of forming a glassy carbon coating layer through an additive is expected to be applicable to graphite coating and other fields.

Key words Glassy carbon, Graphite coating, Phenol resin, Additive, Impregnation

페놀수지 및 에틸렌 글리콜을 첨가한 유리질 카본 코팅층의 물성 제어

주상현*, 주영준*, 이혁준^{*,**}, 심영진^{*,**}, 박동진^{***}, 조광연^{*,†}

*한국세라믹기술원 융복합수송소재센터, 진주, 52851

**부산대학교 융합학부, 부산, 46241

***(주)지티아이, 화성, 18255

(2022년 6월 3일 접수)

(2022년 6월 9일 심사완료)

(2022년 6월 15일 게재확정)

요약 본 연구에서는 페놀수지를 사용하여 흑연표면에 유리질 카본 코팅을 진행하였다. 코팅액은 균일한 표면을 가지는 유리질 카본 코팅층 형성을 위해 페놀수지와 경화제, 희석제, 첨가제 등을 혼합하였다. 코팅된 페놀수지는 25~60°C에서 건조 100~200°C에서 경화 500~1,500°C에서 열처리하여 유리질 카본으로 전환하였다. 유리질 카본의 특성 분석을 위해 FTIR, XRD, SEM 분석, 밀도/기공율/접촉각 측정을 진행하였다. 유리질 카본 형성에 있어 최적 온도는 약 1,000°C로 확인되었다. 그리고 첨가제의 함량이 높아질수록 코팅 표면의 결함감소, 기공율 감소, 접촉각 증가, 밀도 증가 등의 효과를 보였다. 첨가제를 통한 유리질 카본 코팅층 형성 방법은 흑연 코팅 및 다른 분야에 적용이 가능할 것으로 기대된다.

1. 서론

최근 전기, 배터리, 그리고 디스플레이 산업 등이 발전함에 따라 제조용 흑연 치공구의 수요와 연구가 증가하고 있다. 특히, 흑연(graphite)은 열전도성, 전기전도성이

우수하고 내약품성이 뛰어나 발열체, 박막, 전지 및 디스플레이의 제조산업에 적합한 소재로 평가되고 있다[1-4]. 그러나 흑연은 화학적으로 단일 구조인 sp² 구조체의 형상을 가지고 있어, 물리적 자극에 약하기 때문에 충격에도 물질이 쉽게 깨지거나 갈라져 가공이 어렵고 작은 자극에도 표면에 탄소 입자와 비산 먼지가 발생하여 공정 내부의 오염을 유발한다는 문제가 있다[5,6].

흑연 재료의 내구성 및 오염 문제점을 개선하고 흑연

[†]Corresponding author

E-mail: kycho@kicet.re.kr

고유의 특성을 유지하기 위해 탄화규소(silicon carbide) 또는 유리질 카본(Glassy carbon)을 코팅하는 방법이 제시되고 있다[7-10]. 고강도, 고 내열성, 그리고 우수한 전기전도도를 가지는 탄화규소는 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD)법 [11]과 졸-겔(Sol-Gel)법 [12]을 사용하여 주로 코팅하고 있다. 그러나 탄화규소 코팅의 경우 흑연 모재와 열팽창계수 차이로 인해 수명이 짧고, 실란(silane)계열 고분자를 원료로 코팅을 진행하는데 원료 자체가 매우 고가이며 탄화규소로 전환 시 많은 에너지가 소비되는 문제점을 가지고 있다[13].

유리질 카본 코팅은 일반적으로 레졸 타입의 열경화성 수지 전구체를 함침 및 침지법을 사용하여 흑연 모재에 코팅한 후 고온 열분해하여 얻을 수 있다. 이러한 유리질 카본은 탄소로 이루어진 구조를 가지고 있어 흑연과 유사한 전기전도도, 고온안정성, 화학 불활성, 그리고 방수 및 기밀성 등의 특성을 보인다. 하지만 흑연과 달리 sp^2 구조가 아닌 벤젠고리 형상으로 결합된 탄소원자들이 3 차원적으로 연결된 결합구조를 가질 뿐만 아니라 낮은 결정성으로 인해 높은 내구성과 기공이 존재하지 않는 특징 또한 갖는다[14,15].

페놀 수지는 상대적으로 탄화 수율이 높고, 액상으로 존재하는 레졸 형태가 존재하여 함침 공정에 적합할 뿐만 아니라 경제적이어서 유리질 카본 코팅을 위한 전구체로서 유리한 조건을 지니고 있다[16-18]. 하지만 페놀 수지는 경화반응과 열분해 반응을 통해 유리질 카본으로 전환되는 과정에서 저 분자량 화합물의 휘발로 인해 버블링(bubbling), 갈라짐, 코팅 층 소실 등이 일어나 균일한 표면을 이루기 어렵다[18]. 이러한 문제를 해결하기 위해 현 공정에서는 경화-탄화 공정을 수차례 반복하는 방법이 제시되고 있다[20,21].

본 연구에서는 페놀 수지를 통한 균일한 유리질 카본 코팅층 형성에 있어 에틸렌 글리콜(Ethylene glycol)의 영향을 연구하였다. 페놀 수지의 균일한 코팅을 위해 희석제인 메탄올(MeOH)을 첨가하여 점도를 제어하였으며, 크랙과 갈라짐 현상을 방지하기 위해 첨가제인 에틸렌 글리콜을 함께 혼합하여 다양한 함침액을 준비하였다. 흑연 모재는 함침액에 침지하여 코팅하고 불활성 분위기에서 500°C, 1,000°C, 그리고 1,500°C로 열처리하여

유리질 카본층으로 전환하였다.

다양한 함침 용액의 최적 배합비 및 열처리 조건을 확인하기 위하여 열중량분석(Thermogravimetric analysis, TGA), 푸리에 변환 적외선 분석(Fourier transform infrared, FTIR), 그리고 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석을 진행하였다. 그리고 흑연 모재에 형성된 코팅층의 미세구조 및 물리적 특성을 확인하기 위하여 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM), 밀도, 기공율, 그리고 접촉각 분석을 진행하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시료

흑연 블록은 IBIDEN Co., Ltd.(Japan)에서 Grade ET-10으로 구매하였으며, 40 × 40 mm으로 절단하여 준비했다. 함침 용액으로는 페놀수지(KC-4703, Gangnam Chemical Co., Ltd., Korea)를 선정하였다. 그리고 경화제(Methylbenzene sulfonic acid-C4, Gangnam Chemical Co., Ltd., Korea), 희석제(MeOH, Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd., Korea), 첨가제(Ethylene Glycol, Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd., Korea)는 각각 구매하였다.

2.2. 실험절차

함침 용액은 페놀수지를 기준으로 경화제, 희석제, 그리고 첨가제를 서로 다른 비율로 혼합하여 준비했으며, 자세한 혼합비는 Table 1에 요약하였다. 먼저 흑연 블록은 100°C에서 건조시킨 후 준비된 함침 용액에 5분간 침지하여 코팅된 흑연블록을 제조하였다. 코팅된 흑연 블록은 25~60°C에서 약 24시간 동안 건조하고, 버블링현상 및 크랙 방지를 위해 100~200°C에서 24시간 동안 경화 과정을 진행하였다. 최종적으로 경화된 탄소 블록은 아르곤 가스 분위기에서 분당 3.3°C으로 승온 한 후 500°C, 1,000°C, 그리고 1,500°C에서 1시간 동안 열처리하여 유리질 카본이 코팅된 탄소 블록을 각각 제조하였다.

Table 1
Compositions of phenol/ethylene glycol/MeOH

Name	Phenol/Ethylene glycol (Weight ratio)	Phenol/MeOH (Weight ratio)	Phenol/Methyl benzene sulfonic acid (Weight ratio)
P	100/0	100/50	100/10
PE-1	100/10		
PE-2	100/20		
PE-3	100/30		
PE-4	100/40		

2.3. 측정방법

페놀 수지의 열분해 거동은 열중량분석기(TGA, STA449 F3, Netzsch, Germany)를 사용하여 측정되었다. 알루미늄 도가니에 준비된 10 mg의 페놀 시료를 열중량 분석기에 장착한 후 30분 동안 안정화하였다. 그 다음, 열분해 거동은 불활성 분위기하에서 1500°C까지 분당 10°C의 승온 속도로 측정되었다.

푸리에 변환 적외선 분광분석법(FTIR, Spotlight 400, Perkinelmer, US)은 페놀 수지와 첨가제의 결합 및 열처리에 따른 구조 변화를 분석하기 위해 실시되었다. 다양한 혼합비의 함침액과 열처리 온도에 따른 유리질 카본은 알루미늄 유발에서 곱게 분쇄하여 준비하였으며, 450~4000 cm^{-1} 의 측정범위에서 감쇠전반사(Attenuated total reflection)모드를 통해 16회 반복 측정하여 분석하였다.

유리질 카본의 결정 구조는 Cu K α 소스(1.5406 Å)를 장착한 X선 회절 분석기(XRD, D8 ADVANCE, Bruker, US)를 사용하여 10~90° 범위에서 분석하였으며 곱게 분쇄된 분말 시료를 사용하여 측정하였다.

유리질 카본 코팅층의 미세구조는 주사전자현미경(SEM, EM-30AX, COXEM, Korea)분석을 진행하였다. 미세구조 분석 샘플은 10 × 10 mm로 절단하고 90초 동안 금(Au) 코팅을 진행하여 준비했다.

서로 다른 배합비 및 온도조건에서 제조된 유리질 카본이 코팅된 흑연 블록은 전자저울(BCE224I-1SKR, Sartorius, Germany)을 사용하여 측정되었다. 건조 무게는 100°C에서 1시간 건조 후 측정되었으며, 수중 무게는 21°C의 물 온도에서 측정되었다. 그리고 포수 무게는 수중 무게 측정 후 물기를 제거하여 측정되었다. 측정된 건조, 수중, 포수 무게를 사용하여 기공률 및 밀도는 계산되었다.

접촉각(PHOENIX-300 TOUCH, PHOENIX, Germany) 분석은 코팅층의 내습성을 확인하기 위하여 진행했다. 코팅된 흑연 블록의 수평을 유지한 뒤 미량의 증류수를

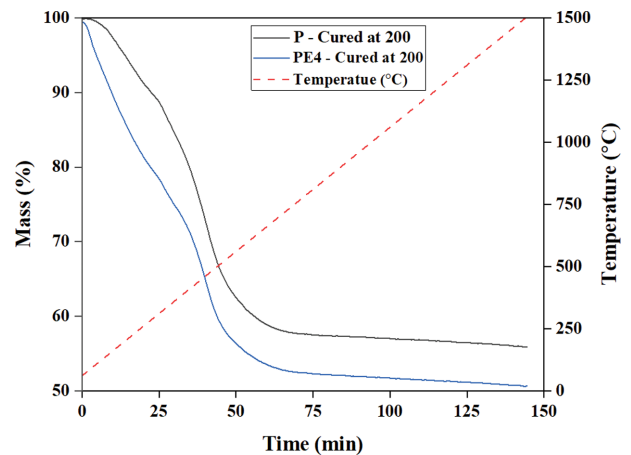


Fig. 1. TG curves of phenolic resin and cured phenolic resin in Ar atmosphere.

표면에 접촉시킨 후 장비를 통해 증류수와 표면 사이의 각도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 코팅용액의 특성

Figure 1은 아르곤 분위기 하에서 페놀 코팅 용액의 열중량 분석 결과를 나타낸 것이다. P와 PE-4의 페놀 수지 코팅 용액 200°C에서 약 12시간 동안 경화 공정을 거친 후 곱게 갈아서 분석을 진행하였다. 800°C까지 탈수소화반응(dehydrogenation)이 일어나 페놀의 작용기인 -OH, CH₂OH 작용기가 반응 및 소실되어 대부분의 중량 감소가 발생한다. 1,500°C까지의 중량 감소는 P 코팅 용액이 약 43% 그리고 PE-4 코팅 용액이 약 49%로 각각 나타났다. PE-4 코팅 용액의 경우, 총 중량 대비 20 wt%의 에틸렌 글리콜을 함유하지만 P 코팅 용액에

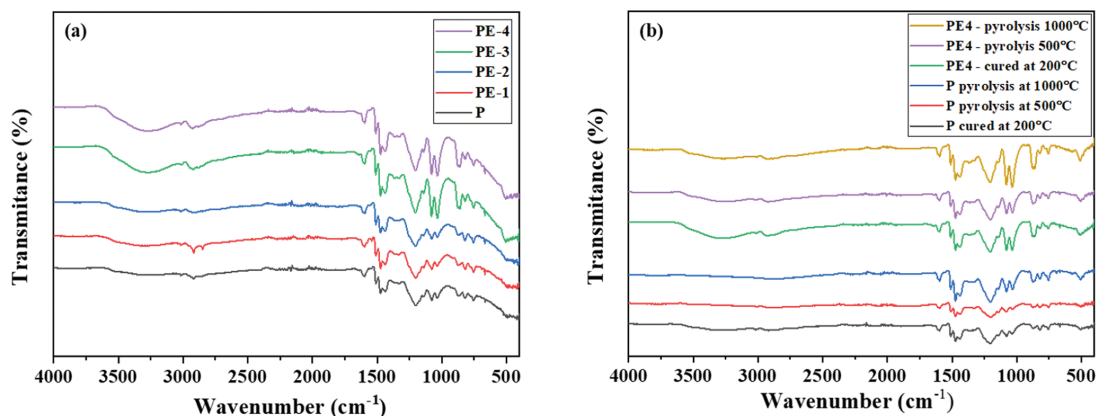


Fig. 2. FT-IR spectrum of (a) phenolic resin and (b) oxidation-cured/pyrolysis phenolic resin.

Table 2
FT-IR absorption bands of phenolic resin

Range of occurrence band (cm^{-1})	Assigned vibration bonding
3,600-3,400	-OH, Group Phenol
3,100-2,800	-CH ₂ or C-H bonding
1,750-1,650	C=O bonding
1,650-1,560	C=C aromatic ring stretching
1,470-1,400	C-H aliphatic stretching
1,250-1,100	C-O(C-O-C) bonding
1,050-1,000	Aliphatic hydroxyl e.g., C-OH

비해 7 wt%의 추가 중량 감소 결과로 인해 약 13 wt% 에틸렌 글리콜은 페놀 수지에 결합된 것을 알 수 있었다.

Figure 2(a)는 서로 다른 배합비를 가지는 코팅 용액의 FT-IR 스펙트럼을 보여준다. 경화 전 페놀 혼합 용액은 첨가제 함량과 관계없이 유사한 구조를 나타냈다. 그러나 경화 및 열처리 후 FT-IR 스펙트럼인 Fig. 2(b)에서는 첨가제 함량에 따라 스펙트럼의 구조 변화가 관찰되

었다. FT-IR 스펙트럼 분석을 위해 진동수에 따른 구조는 Table 2에 자세히 나타내었다. O-H 결합을 나타내는 3,300~3,400 cm^{-1} 의 범위의 피크는 에틸렌글리콜을 첨가한 후 증가하는 경향을 보였고, 열 분해 동안 감소하는 경향이 있음을 보였다. 또한, 1,100~1,150 cm^{-1} 의 범위인 C-O-C 결합은 에틸렌 글리콜의 첨가 후 증가하며 열처리 후에도 지속적으로 증가하는 했다. 이러한 결과는 Fig. 3에 제시된 예상 반응식과 유사한 결과로써, 열 경화 및 분해 과정에서 에틸렌글리콜이 페놀의 결합기와 추가적인 작용이 일어났다[8,9].

Figure 4는 페놀 혼합 용액의 경화 및 열처리 이후의 색 차이를 보여준다. 페놀 및 혼합된 코팅 용액을 산화 경화 및 500~1,500°C 구간에서 열처리 한 결과 구조 내 유기물이 분해되어 진한 노란색에서 흑연과 같은 검은색을 서서히 보였다.

Figure 5는 PE-4의 배합비로 준비된 코팅 용액의 경화 및 열처리 온도에 따른 X-선 회절 패턴을 보여준다. 1,000°C까지 열처리된 코팅 용액은 매우 넓게 형성된 비

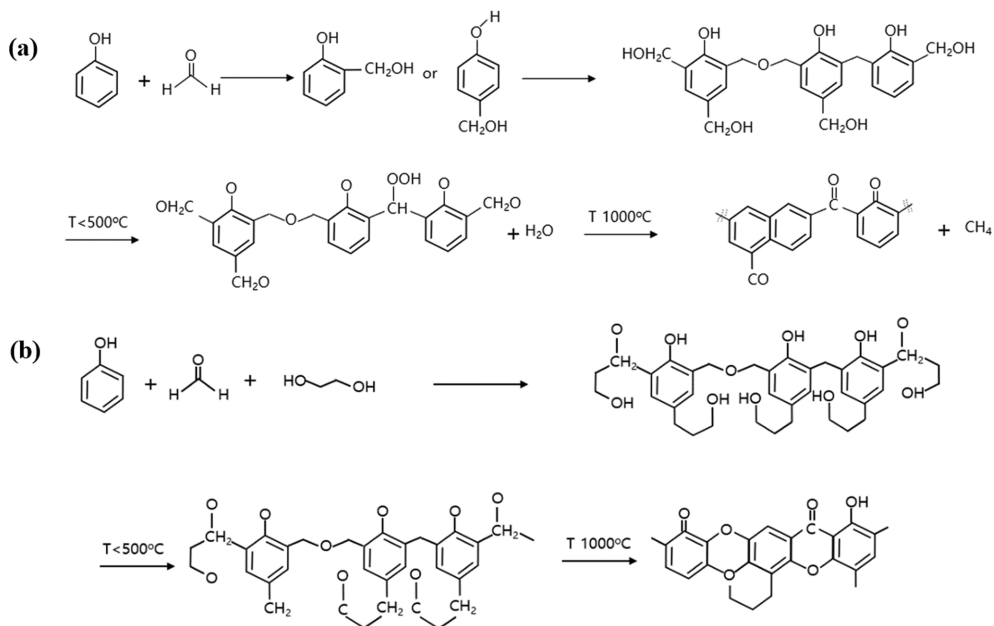


Fig. 3. Structural formula of (a) phenol and (b) phenol/ethylene glycol according to the curing and pyrolysis process [9,20].

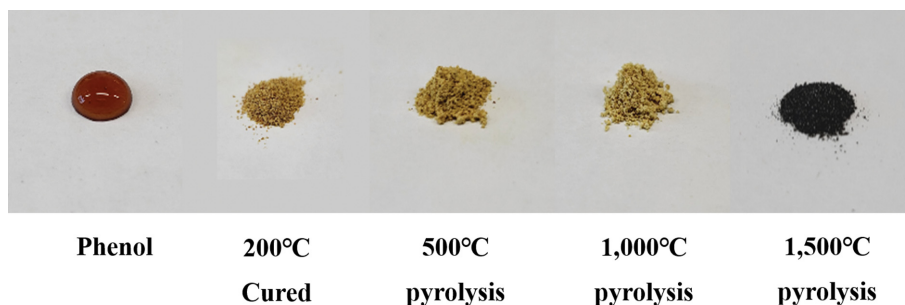


Fig. 4. Photographs of phenolic resin, cured phenol, and pyrolyzed phenol.

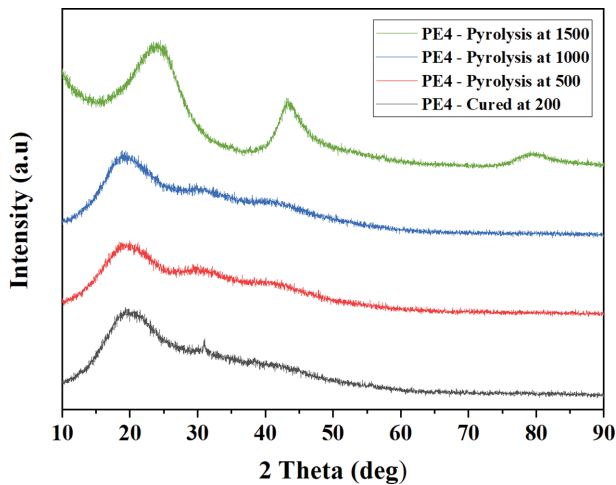


Fig. 5. XRD patterns of cured PE-4 and pyrolyzed PE-4 at different temperatures.

정질 결정 구조상 회절 피크를 보인다. 반면에 1,500°C에서 열처리된 코팅 용액은 20~30°와 40~50°에서 흑연 결정상 피크의 반치폭이 비교적 증가한 것으로 관찰되었다. Figure 4와 5의 결과는 비정질인 유리질 카본을 형성하기 위해 약 1,000°C 수준의 열처리 온도가 적절하다는 것을 보여준다.

3.2. 코팅층의 특성

Figure 6은 코팅 용액 P~PE4를 사용하여 흑연 블록에 유리질 카본 코팅층을 형성한 후 주사전자현미경으로 표

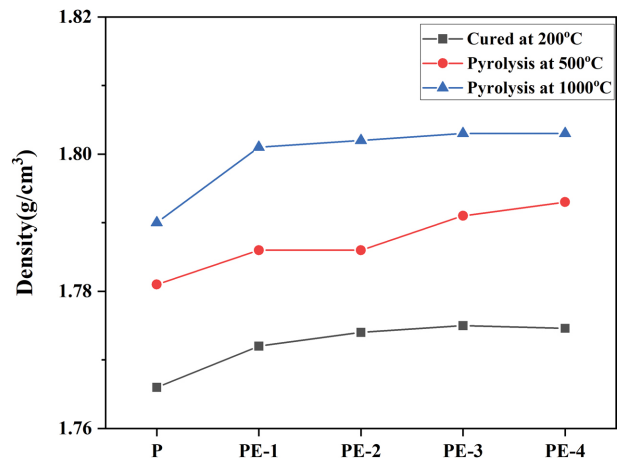


Fig. 7. Density of glassy carbon coated graphite by additive component.

면 분석한 결과를 나타낸 것이다. 분석 결과 에틸렌 글리콜 함량이 증가할수록 표면 내의 갈라짐이나 크랙이 감소하였으며, 표면 외부에서 작은 기공도 감소하는 경향을 보였다. 이러한 원인으로서는, Fig. 3 및 Fig. 6의 결과와 같이 에틸렌 글리콜의 결합기와 페놀의 결합기가 반응하여 분자간의 수축이 완화된 현상을 확인할 수 있었다[8,9].

Figure 7은 유리질 카본이 코팅된 흑연 블록의 첨가제 및 열처리 온도에 따른 밀도 측정 결과를 나타낸 것이다. 유리질 카본 코팅의 경우 열처리 온도 및 에틸렌 글리콜 함량이 증가할수록 밀도가 높아지는 경향을 가졌다. 온도가 높아질수록 유리질 카본 표면이 형성되는데, 이때

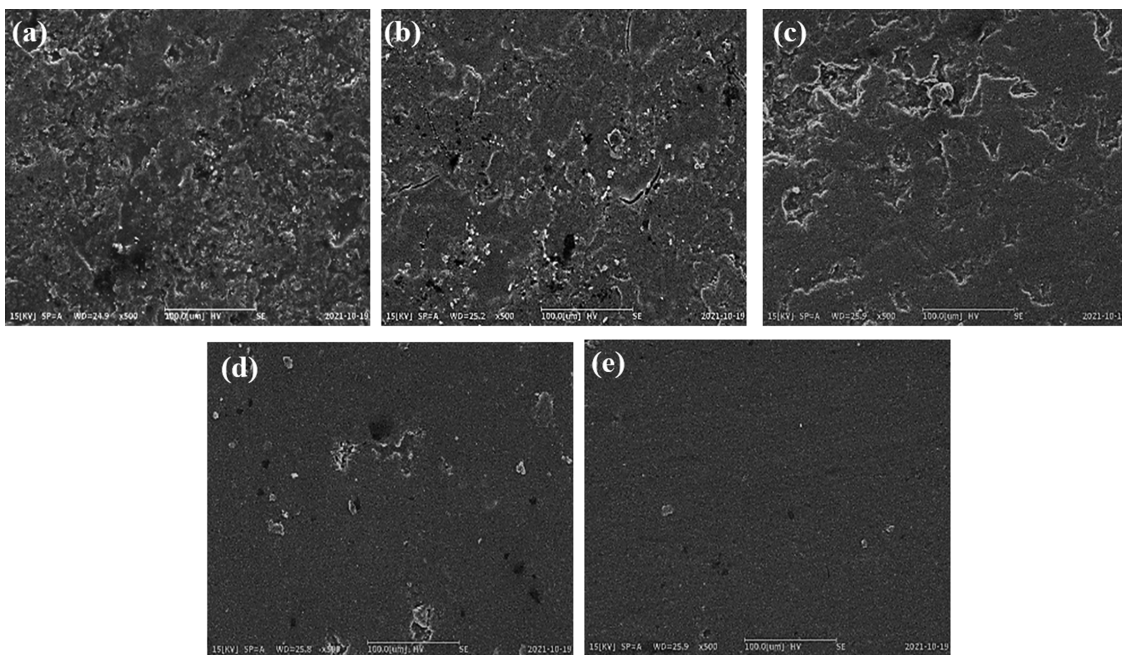


Fig. 6. The surface SEM images of glassy-carbon coated graphite blocks prepared from (a) P, (b) PE-1, (c) PE-2, (d) PE-3, and (e) PE-4.

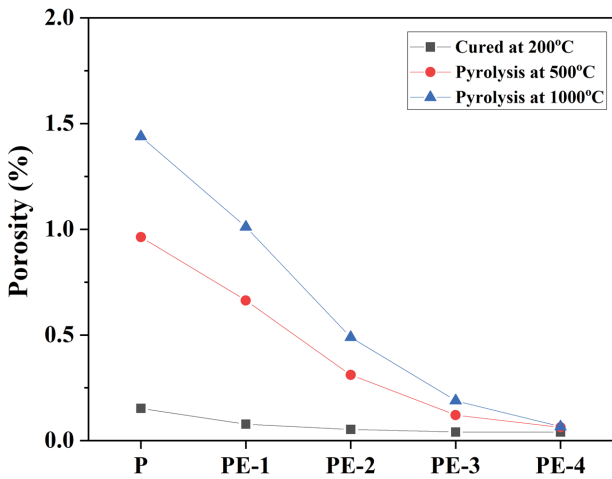


Fig. 8. Porosity of glassy carbon coated graphite by additive component.

유리질 카본 표면은 흑연과 달리 소수성 표면으로써, 밀도의 성능지표인 포수무게를 감소시키며 밀도가 증가하였고, 첨가제 함량의 경우 Fig. 6와 같이 표면의 결함을 감소시켜 밀도를 증가시키는 결과를 얻었다. 원재료인 흑연 블록(IBIDEN-ET10)의 경우 밀도가 약 1.76 g/cm³ 였으나 경화 후 최대 1.77 g/cm³ 열처리 후 최대 1.80 g/cm³로 유리질 카본 코팅에 의해 밀도가 상승하는 결과를 얻었다.

Figure 8은 유리질 카본이 코팅된 흑연 블록의 첨가제 및 열처리 온도에 따른 기공률 측정 결과를 나타낸 것이다. 기공률 측정 결과 열처리 이후 갈라짐이나 표면 결함에 의해 기공률이 급격히 증가하였다[20,21]. 반면에 에틸렌글리콜 함량이 증가함에 따라 유리질 카본이 코팅된 흑연 블록의 기공률이 매우 감소하였다. 이러한 기공율의 급격한 감소는 Fig. 6의 미세구조 분석과 동일하게 에틸렌 글리콜의 첨가가 코팅의 균일도 증가와 표면 결함의 감소에 크게 기여함을 보여준다.

Figure 9는 유리질 카본 코팅층의 내수성을 확인하기 위해 접촉각 분석을 진행한 결과를 나타낸 것이다. 열처

리 온도가 1,000°C인 경우에서 접촉각이 최대로 나타났다. Figure 4와 5에서 나타났듯이 열처리 온도가 500°C인 경우에는 유리질 카본으로의 낮은 전환을 때문에 접촉각이 적게 나타났으며, 열처리 온도가 1,500°C인 경우에 유리질 카본이 아닌 흑연으로의 전환이 많이 진행되어 접촉각이 감소되었다. 그리고 첨가제 추가 후 접촉각이 증가하는 것으로 나타났다. 이는 Fig. 6에서 언급하였듯이 크랙 및 표면 결함의 감소의 영향으로 보인다.

4. 결 론

페놀 수지의 열 경화-열처리 시 일어나는 기공, 크랙 등의 현상을 방지하기 위해 에틸렌 글리콜을 첨가하여 흑연 블록에 코팅을 진행하였다. 그 결과 TGA 에틸렌 글리콜과 페놀의 결합을 확인하였고, XRD와 혼합 용액을 직접 열처리한 형상에서는 페놀 혼합 용액이 1,500°C에서 열분해시 유리질 카본이 아닌 흑연화가 진행되고 있음을 확인하였다. 따라서, 흑연 코팅은 유리질 카본의 형상이 최적화된 1,000°C 조건에서 수행하였다. 코팅된 블록의 SEM 분석결과, 첨가제의 효과로, 표면 크랙 및 기공이 감소되는 것을 확인하였다. 밀도, 기공률, 접촉각 측정 결과 1,000°C 열처리 블록에서 밀도가 최대로 나타났고, 내수성이 가장 우수한 표면을 가지는 것을 확인하였다. 따라서 에틸렌 글리콜을 첨가하고 온도를 조절하여 결함과 크랙이 완화된 소수성 페놀계 코팅층을 형성할 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 중소벤처기업부가 지원한 ‘중소기업기술혁신개발사업’으로 지원을 받아 수행된 연구 결과입니다 [과제명: Vitreous Carbon 함침코팅 및 열처리 공정의 국산화/과제고유번호: S2848495].

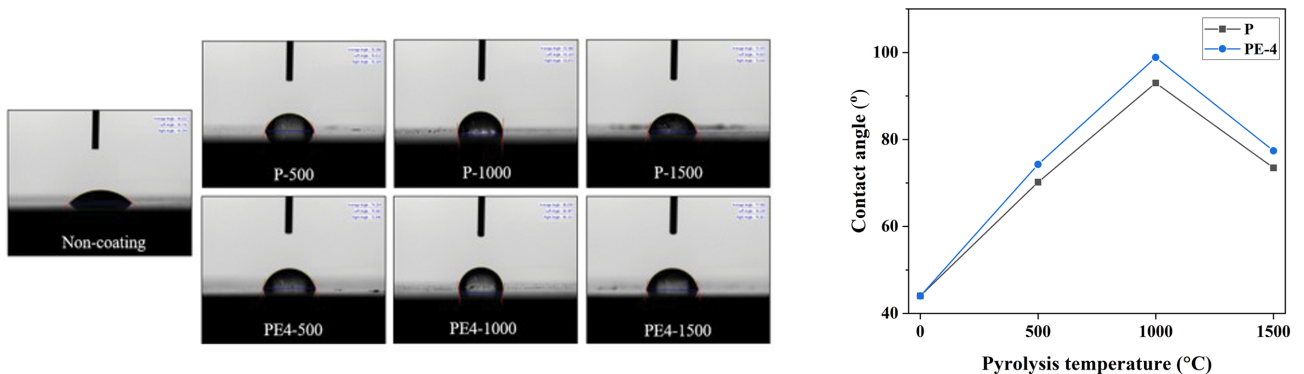


Fig. 9. Contact angle of glassy carbon coated graphite depending on the pyrolysis temperatures and additive.

References

- [1] Y. Zhang, Z. Zhang, Y. Tang, D. Jia, Y. Huang, Y. Guo and Z. Zhou, "Carbon block anodes with columnar nanopores constructed from amine-functionalized carbon nanosheets for sodium-ion batteries", *J. Mater. Chem. A*. 8 (2020) 24393.
- [2] J. Zhang, C. Wang and C. Zhou, "Rigid/flexible transparent electronics based on separated carbon nanotube thin-film transistors and their application in display electronics", *ACS Nano*. 6 (2012) 7412.
- [3] B. Ji, F. Zhang, N. Wu and Y. Tang, "A dual-carbon battery based on potassium-ion electrolyte", *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1700920.
- [4] A. Obratsov, A. Zolotukhin, A. Ustinov, A. Volkov, Y. Svirko and K. Jefimovs, "DC discharge plasma studies for nanostructured carbon CVD", *Diam Relat Mater* 12 (2003) 917.
- [5] J. Lascovich, R. Giorgi and S. Scaglione, "Evaluation of the sp²/sp³ ratio in amorphous carbon structure by XPS and XAES", *Appl. Surf. Sci.* 47 (1991) 17.
- [6] H. Kang and K. Kim, "Autoclave processing of thick carbon-phenolic composites", University of California, Los Angeles, CA (1995) 950686.
- [7] Y. Wang, H. Li, Q. Fu, H. Wu, D. Yao and H. Li, "SiC/HfC/SiC ablation resistant coating for carbon/carbon composites", *Surf. Coat. Technol.* 206 (2012) 3883.
- [8] S. Xu, J. Li, G. Qiao, H. Wang and T. Lu, "Pore structure control of mesoporous carbon monoliths derived from mixtures of phenolic resin and ethylene glycol", *Carbon*. 47 (2009) 2103.
- [9] M. Choi, B. Jeon and I.J. Chung, "The effect of coupling agent on electrical and mechanical properties of carbon fiber/phenolic resin composites", *Polymer*. 41 (2000) 3243.
- [10] T.H. Ko, W.S. Kuo and Y.R. Lu, "The influence of post-cure on properties of carbon/phenolic resin cured composites and their final carbon/carbon composites", *Polym. Compos.* 21 (2000) 96.
- [11] J. Liu, R. Chen, C. Wang, Y. Zhao and F. Chu, "Synthesis and characterization of polyethylene glycol-phenol-formaldehyde based polyurethane composite", *Sci. Rep.* 9 (2019) 1.
- [12] K. Manoharan, M. Anwar and S. Bhattacharya, "Development of hydrophobic paper substrates using silane and sol-gel based processes and deriving the best coating technique using machine learning strategies", *Sci. Rep.* 11 (2021) 1.
- [13] I. Bae, W. Cho, S. Choi and B. Jang, "Effects of coating conditions on the thickness and morphology of alumina-or carbon-coated layers on SiC whiskers", *J. Korean Ceram. Soc.* 36 (1999).
- [14] S.-G. Hong, K.-Y. Cho, O.-H. Kwon, Y.-S. Cho and S.-J. Jang, "High pressure curing of phenol resin for high quality coating of glassy carbon", *J. Korean Ceram. Soc* 48 (2011) 141.
- [15] M. Zabeti, T. Nguyen, L. Lefferts, H. Heeres and K. Seshan, "In situ catalytic pyrolysis of lignocellulose using alkali-modified amorphous silica alumina", *Biore-sour. Technol.* 118 (2012) 374.
- [16] Y. Berro, S. Gueddida, S. Lebègue, A. Pasc, N. Canilho, M. Kassir, F.E.H. Hassan and M. Badawi, "Atomistic description of phenol, CO and H₂O adsorption over crystalline and amorphous silica surfaces for hydrodeoxygenation applications", *Appl. Surf. Sci.* 494 (2019) 721.
- [18] H. Yi, K. Wu, S. Hu and D. Cui, "Adsorption stripping voltammetry of phenol at Nafion-modified glassy carbon electrode in the presence of surfactants", *Talanta* 55 (2001) 1205.
- [19] H. Jiang, J. Wang, S. Wu, Z. Yuan, Z. Hu, R. Wu and Q. Liu, "The pyrolysis mechanism of phenol formaldehyde resin", *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 1527.
- [20] G. Pulci, J. Tirillò, F. Marra, F. Fossati, C. Bartuli and T. Valente, "Carbon-phenolic ablative materials for re-entry space vehicles: Manufacturing and properties", *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 41 (2010) 1483.
- [21] I.E. Mülazımoğlu, A.D. Mülazımoğlu and E. Yılmaz, "Determination of quantitative phenol in tap water samples as electrochemical using 3, 3'-diaminobenzidine modified glassy carbon sensor electrode", *Desalination* 268 (2011) 227.
- [22] L. Wang, P. Huang, J. Bai, H. Wang, L. Zhang and Y. Zhao, "Simultaneous electrochemical determination of phenol isomers in binary mixtures at a poly (phenylalanine) modified glassy carbon electrode", *Int. J. Electrochem. Sci.* 1 (2006) 403.