

가열처리 및 탄화처리 소나무재(*Pinus densiflora*) 목분의 구조 및 물리·화학적 특성(Ⅱ) - FT-IR, Raman -

이인자*² · 이원희*^{3†}

Analysis of Structure and Physical and Chemical Properties of the Carbonized Powder of Pine Wood (*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.) (Ⅱ) - FT-IR, Raman -

In-Ja Lee*² · Won-Hee Lee*^{3†}

요 약

본 연구에서는 소나무재 심재부와 변재부 목질 다공체의 물리·화학적 성질에 미치는 탄화 온도의 영향을 FT-IR과 Raman 분광법을 이용하여 연구하였다. IR 연구에 따르면, 500°C의 예비 탄화 단계에서 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스의 C-O, C-O-C 및 C=O 작용기와 관련된 피크는 대부분 사라진 반면에 리그닌의 aromatic C=C 및 C-O 피크는 상대적으로 덜 감소하였으며, 700°C까지도 분해 과정이 진행되었다. 탄화 온도가 900°C 이상이 되면 1575 cm⁻¹의 피크는 사라지고, 1630 cm⁻¹에 새로운 피크가 관찰되었는데, 전보에서 관찰한 새로운 탄소 구조체의 생성과 관련이 있는 것으로 보인다. 라만에서는 탄화 온도가 증가함에 따라 D-띠는 낮은 파수 쪽으로 이동하였으며, 그 상대적인 세기는 증가하였는데, 이것은 시료의 결정 크기가 작아진다는 것을 의미한다.

*¹ 접수 2008년 1월 31일, 채택 2008년 4월 12일

본 연구는 농림부시행 농림기술개발사업(2030099-3) "미세 다공성 흡착소재에 의한 기능성 목탄소재 활용기술 개발" 연구비 지원에 의해 수행되었음.

*² 동국대학교 과학기술대학 화학과 Department of Chemistry, College of Science and Technology, Dongguk University, Gyeongju-Si, Gyeongbuk 780-714, Korea

*³ 경북대학교 농업생명과학대학 임산공학과 Dept. of Wood Sci.&Tech., College of Agriculture & Life Sciences, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

† 주저자(corresponding author) : 이인자(e-mail: lij@dongguk.ac.kr)

ABSTRACT

In this study, the effects of carbonization temperature on the physico-chemical properties of porous wood charcoal are studied by FT-IR and Raman spectroscopies. IR studies showed that cellulose and hemicellulose are mostly decomposed in the precarbonization stage at 500°C, while the decomposition reaction of relatively more stable lignin lasts up to 700°C. Above 900°C, the peak at 1575 cm⁻¹ disappears and a new peak at 1630 cm⁻¹, which seems to be related to the new carbon deposit phase, is evolved. The results of Raman studies, which show the red-shift of D-band and the increase in the relative intensity of D- to G-band, indicate that the size of the crystalline becomes smaller with increasing the carbonization temperature.

Keywords: Carbonization temperature, wood charcoal, FT-IR, Raman

1. 서 론

활성탄 및 graphite 등의 탄화소재는 미세 다공성 흡착소재로서(Fengel & Wegner, 1989; Sjöström, 1993), 기능성 나노소재 개발의 재료로서 널리 활용되고 있는데, 탄화 온도에 따라서 소재의 구조, 물리·화학적 성질, 미생물 활성 등에 있어서 큰 차이가 있다. 그러나, 많은 관련연구가 행해져 오고 있지만 아직 탄화 메커니즘에 대한 이해가 제대로 이루어지지 않고 있어, 이들 소재의 물리·화학적 응용 및 활용에 큰 걸림돌로 작용하고 있는 게 현실이라고 할 수 있겠다(이 등, 2007; 조 등, 2007; 권·김, 2007; 조 등, 2007; 이 등, 2007; 심·김, 2007).

따라서 전보(심사중, 이·이)에 이어, 본 논문에서는 소나무재료를 변재부와 심재부로 나누어서 탄화온도에 따른 목질 다공체의 물리·화학적 특성의 변화를 FT-IR 및 Raman을 이용하여 규명하고, 최적의 탄화시스템을 개발하는데 필요한 정보를 제공하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

국산 소나무재(*Pinus densiflora* Sieb. et Zucc.)의

수피는 제거하고, 심재부와 변재부를 각각 분리한 후, 전보(이·이, 2008 심사중)와 동일한 방법으로 심재부와 변재부의 톱밥을 뚜껑이 달린 용기에 넣어 예비 탄화시켰다. 예비 탄화에서는 100°C에서 1시간 동안 가열하고, 2°C/분의 가열 속도로 500°C까지 가열한 후, 1시간 동안 500°C로 유지하였으며, 0.05°C/분의 속도로 자연 냉각시켰다. 2차 탄화에서는 1.2mmHg의 압력하에서 0.6°C/min으로 2차 탄화 온도(500, 600, 700, 800, 900, 1000°C)까지 가열하고, 1시간 동안 온도를 유지한 후 냉각시켰다.

2.2. 분석 방법

2.2.1. FT-IR 분석

IR 스펙트럼을 측정하기 위하여 목분 및 목탄 가루를 KBr과 함께 섞어서 분말화한 후, 펠릿을 만들었다. 펠릿의 지름은 12.9 mm 이었으며, 두께는 0.4 mm이었다. FT-IR 스펙트럼은 Bomem사의 MB-100을 이용하여 4 cm⁻¹의 분해능으로 측정하였다.

2.2.2. Raman 분석

Raman은 FT-라만 분광계를 이용하여 실온에서 측정하였다. He-Ne 레이저를(632.8 nm) 여기 파장의 광원으로 이용하였으며, 라만 신호를 back scattering 방식으로 현미경을 이용하여 200~3500 cm⁻¹

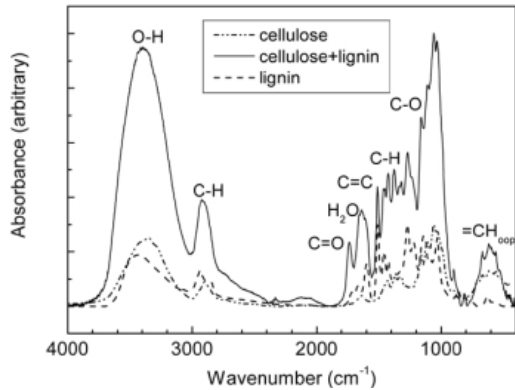


Fig. 1. IR spectra of standard sample of cellulose, lignin and their mixture.

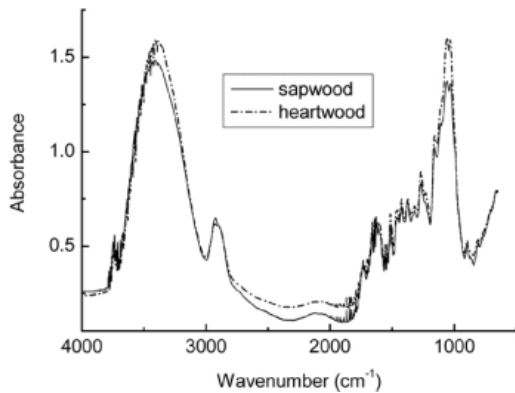


Fig. 2. FT-IR spectra of untreated swd and hwd pine wood powder.

범위에서 수집하였다. 본 시료의 Raman 분석실험은 한국기초과학 지원 연구원 광주분소에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. FT-IR 분석

목재의 탄화 메카니즘을 제대로 이해하기 위해서는 탄화에 따른 목재의 작용기 변화를 이해하여야 한다. 목재소재 및 그 탄화물의 IR spectra를 해석하

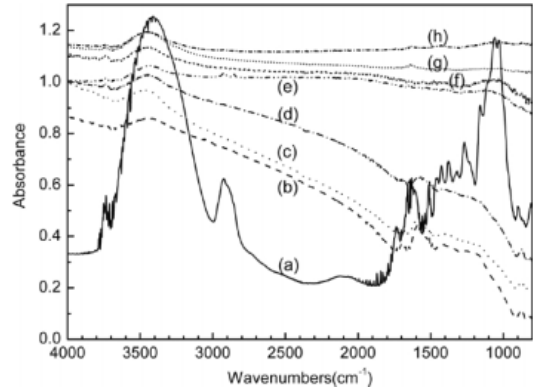


Fig. 3. IR spectra of carbonized sapwood dust of Korean red pine tree. (a) untreated, (b) precarbonized at 500°C, (c)-(h) second carbonized at 500, 600, 700, 800, 900 and 1000°C, respectively.

기 위해서 목재의 구성 성분인 셀룰로오스 및 리그닌 표준물질과 두 성분의 혼합물에 대한 IR 스펙트럼을 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. 각 피크는 Pandey (Pandey and Pitman, 2003)와 Erçin (Erçin and Yürüm, 2003) 등의 방법을 따라 할당하였으며 그림에 함께 나타내었다. 그림에 따르면, 셀룰로오스는 1250~1000 cm⁻¹ 영역에서, 리그닌은 1350~1200 cm⁻¹와 1600~1400 cm⁻¹에서 특징적인 흡수를 나타내었으며, 혼합물의 스펙트럼은 각 성분의 스펙트럼들의 합에 대응되었다.

Fig. 2는 탄화시키지 않은 변재부와 심재부의 IR 스펙트럼을 나타낸 것으로, 두 스펙트럼은 거의 모든 영역에서 일치하였으며, Fig. 1의(셀룰로오스+리그닌) 스펙트럼과 거의 유사하였다. 또한 탄화된 변재부와 심재부의 원소 분석 결과 및 IR 스펙트럼도 두 시료에서 서로 일치하였다. 이것은 변재부와 심재부의 화학적 구조가 두 시료에서 비슷하며, 서로 유사한 탄화 과정을 거친다는 것을 의미하므로, 아래에서는 변재부의 스펙트럼만을 논의하였다.

Fig. 3은 변재부의 IR 스펙트럼을 탄화 온도의 함수로 나타낸 것이다. 각 시료의 baseline은 입자크기 및 분포에 따라 달랐으므로 보정하였다. 정상재의

스펙트럼에서 1158 및 1048 cm^{-1} 에 위치한 피크는 각각 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 C-O-C 및 C-O 신축진동에서 기인하며, 1268 cm^{-1} 는 리그닌의 C-O 신축진동에서 비롯된다. 1600 cm^{-1} 는 리그닌의 aromatic 골격에서, 1738 cm^{-1} 에서 관찰되는 피크는 헤미셀룰로오스의 비편재화된 C=O 결합에서 기인하며, 3400 cm^{-1} 에서 관찰되는 피크는 강한 수소 결합을 보이는 O-H 신축진동 때문에 관찰되는 것이다. 500°C에서 예비 탄화한 경우는 정상재와 비교하여 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스의 C-O, C-O-C 신축진동 및 C=O 결합과 관련된 피크가 많이 감소한 반면에, 리그닌의 aromatic C=C 피크(1600 cm^{-1})는 상대적으로 덜 감소하였다. 또한 C-H 피크도 거의 다 사라졌는데, 이 결과는 500°C에서 예비 탄화시키는 동안 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스가 리그닌보다 더 많이 분해됐음을 의미한다. 전보(이 & 이, 2008)의 원소 분석 결과와 종합해 보면 예비 탄화 과정에서 탈수 및 탈카르복실 과정이 일어났음을 짐작할 수 있다.

예비 탄화한 시료를 500 및 600°C에서 2차 탄화시키면, IR 스펙트럼의 세부 구조는 사라졌지만 전체적인 윤곽은 예비 탄화한 시료와 유사하였다. 탄화 온도가 700°C에 이르면 그림에 보인 바와 같이 대부분의 IR피크들은 사라졌는데, 이것은 700°C에서는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스 뿐만 아니라 리그닌도 대부분 분해되었음을 나타낸다. 3400 cm^{-1} 에 위치한 O-H 피크는 탄화 온도가 1000°C까지 증가하여도 사라지지 않았다. Inoue & Hanaoka (2002)가 이 피크는 600°C 이상에서 사라진다고 보고한 점으로 미루어 숲이 공기 중의 수분을 흡착했기 때문인 것으로 생각된다.

한편, graphite microcrystallites (미결정)의 전형적인 피크가 위치하는 1575 cm^{-1} 지역에 매우 약한 피크가 관찰되었는데, 탄화 온도를 900°C로 증가시키면 이 피크가 사라지는 대신에 1630 cm^{-1} 에 새로운 피크가 관찰되었다. 이들 피크에 대한 정확한 assign은 좀 더 연구해야 하겠지만, 전보의 질소 흡착 및 SEM 결과(이 & 이, 2008)와 Tuinstra &

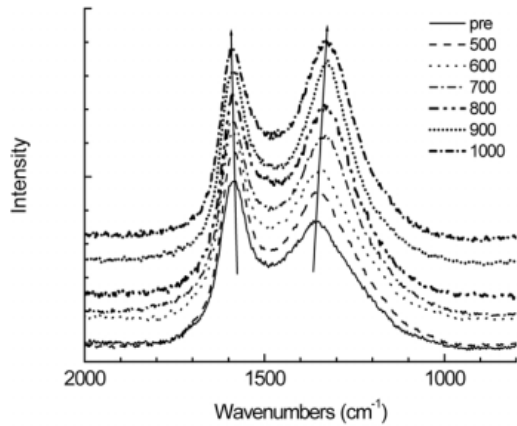


Fig. 4. Raman spectra of red pine wood carbonized at various temperatures. The numbers indicated in the legend indicate the temperatures of the second carbonization stage.

Koenig (1970)의 연구결과를 종합해 볼 때 탄화온도가 900°C 이상일 때 생성된 새로운 탄소 구조체와 관련이 있는 것으로 사료된다.

3.2. Raman 분석

Tuinstra & Koenig (1970)가 몇몇 흑연에 대한 라만 스펙트라를 연구한 이후, 많은 탄소질 소재에 대한 라만 연구가 수행되어 왔다. 탄소질 소재의 라만 스펙트럼에는 흑연과 관련된 두 개의 특징적인 띠, D-띠(1340 cm^{-1}) 및 G-띠(1580 cm^{-1})가 관찰된다. 흑연 단결정에서는 G-띠 만이 관찰되며, 단결정이 아닌 모든 graphitic material에서는 G-띠 뿐만 아니라 D-띠도 관찰된다. 여기서 graphitic 이라는 것은 sp^2 혼성을 하고 있는 배위수가 3인 탄소 물질을 의미한다. Fig. 4는 800-2000 cm^{-1} 범위에서 탄화물의 라만 스펙트라를 탄화 온도의 함수로 나타낸 것이다. 형광에 의한 라만 신호의 변형을 없애기 위하여 baseline을 보정하였는데, 바탕 형광은 탄화 온도가 증가함에 따라 감소하였다. 모든 스펙트라에서 1590 cm^{-1} 와 1340 cm^{-1} 에 위치한 매우 넓은 두 개의

띠가 관찰되었는데, 이 띠는 각각 G-와 D-띠에 해당된다. 탄화 온도가 증가함에 따라 D-띠는 폭이 좁아지며 점차 낮은 파수 쪽으로 이동한 반면에 G-띠는 미세하지만 점차 높은 파수 쪽으로 이동하였다. 또한 D-와 G-띠의 면적 비는 탄화 온도가 증가함에 따라 증가하였는데, 이 결과들은 시료 내에 unorganized carbon의 양이 증가하며, 결정 크기가 작아진다는 것을 의미한다(Tuinstra & Koenig, 1970; Knight & White, 1989). 이 결과는 일본산 cedar (Yamauchi & Kurimoto, 2003) 및 폴리아세틸렌 박막을 열분해하여 얻은 숯에 대하여 수행한 연구 결과(Goto *et al.*, 2003)와도 잘 일치하였다. 그러나, 석탄과 코크스에 대한 XRD 연구에서 탄화 온도가 증가함에 따라 결정 크기가 증가한 점과(Johnson *et al.*, 1986) 열분해 흑연에 대한 라만 연구에서 D-띠의 세기가 에지 밀도에 의존한다는 점(Wang *et al.*, 1990) 등은 본 연구의 결과와 차이가 있다.

4. 결 론

국산 소나무재 목탄의 성질을 FT-IR과 Raman 분광법을 이용하여 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 500°C에서 예비 탄화 처리한 경우에는 un-treated와 비교하여 셀룰로오스 및 헤미셀룰로오스의 C-O, C-O-C 신축진동 및 C=O 결합과 관련된 피크가 많이 감소한 반면에 리그닌의 aromatic C=C band (1600 cm^{-1}) 및 C-O (1268 cm^{-1}) 피크는 상대적으로 덜 감소하였다.

2) 상대적으로 좀 더 안정한 리그닌은 탄화 온도가 700°C에 이를 때까지 분해과정이 진행되었다.

3) 탄화 온도를 900°C로 증가시키면 1575 cm^{-1} 의 피크가 사라지는 대신에 1630 cm^{-1} 에 새로운 peak가 관찰되는 것으로 보아 이 온도에서는 새로운 탄소 구조체가 생성되는 것으로 판단되었다.

4) 라만에서는 탄화 온도가 증가함에 따라 D-띠가 적색 이동을 하였으며, 그 상대적인 세기는 증가하였는데, 이것은 시료 내에 unorganized carbon의 양이 증가하며, 결정의 크기는 작아진다는 것을 의미

한다.

사 사

본 연구는 농림부시행 농림기술개발사업(2030099-3) “미세 다공성 흡착소재에 의한 기능성 목탄소재 활용기술 개발” 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다. 본 연구의 탄화시료 제작을 도와준 일본 동경대학 생물재료물리화학연구실의 Yukie Saito 박사에게 사의를 표합니다.

참고문헌

1. 이인자, 이원희. 2008 가열처리 및 탄화처리 소나무재 (*Pinus densiflora*)의 구조 및 물리·화학적 특성(I) (목재공학 심사중).
2. 권성민, 김남훈. 2007. 목재의 탄화기구 해석(II). 목재공학. 35(3): 45~52.
3. 조태수, 최준원, 이오규. 2007. 탄화온도가 목탄의 물리·화학적 특성에 미치는 영향. 목재공학. 35(3): 53~60.
4. 이오규, 최준원, 조태수, 백기현. 2007. 목탄계 건축자재에 의한 포름알데히드 흡착. 목재공학. 35(3): 61~69.
5. 이오규, 조태수, 최준원. 2007. 탄화온도에 따른 목탄 특성 및 표면의 FT-IR 변화. 목재공학. 35(4): 21~28.
6. 조태수, 이오규, 최준원. 2007. 목탄 및 수피탄의 중금속 이온 제거. 목재공학. 35(4): 29~37.
7. 신창섭, 김병로. 2007. 목질폐잔재 탄화물의 토양개량 효과(2). 목재공학. 34(6): 21~28.
8. Yamauchi, S. and Y. Kurimoto. 2003. Raman spectroscopic study on pyrolyzed wood and bark of Japanese cedar : temperature dependence of Raman parameters. *J. Wood Sci.*, 49(3): 235~240.
9. Goto, A., M. Kyotani, K. Tsugawa, G. Piao, K. Akagi, C. Yamaguchi, H. Matsui, and Y. Koga. 2003. Nanostructures of pyrolytic carbon from a polyacetylene thin film. *Carbon*. 41(1): 131~138.
10. Pandey K. K. and A. J. Pitman. 2003. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi. *Int.*

- Biodeterioration & Biodegradation*. 52(3): 151~160.
11. Erçin D. and Yürüm. Y. 2003. Carbonisation of Fir (*Abies bornmulleriana*) wood in an open pyrolysis system at 50 - 300°C. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 67(1): 11~12.
 12. Inoue, S. and T. Hanaoka. 2002. Hot compressed water treatment for production of charcoal from wood. *J. Chem. Eng. Jpn.* 35(10): 1020~1023.
 13. Sjöström. F. 1993. *Wood Chemistry. Fundamentals and Applications 2*, Ed., Academic Press, San Diego USA. pp. 51~108.
 14. Wang, Y., D. C. Alsmeyer, and R. L. McCreery. 1990. Raman spectroscopy of carbon materials: structural basis of observed spectra. *Chem. Mater.* 2(5): 557~563.
 15. Fengel, D. and G. Wegner. 1989. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, reaction*. Walter de Gruyter, Berlin Germany. pp. 22~226.
 16. Knight, D. S., W. B. White, and William B. 1989. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. *J. Mater. Res.* 4(2), 385~393.
 17. Johnson, C. A., J. W. Patrick, and K. M. Thomas. 1986. Characterization of coal chars by Raman spectroscopy, X-ray diffraction and reflectance measurements. *Fuel*. 65(9): 1284~1290.
 18. Tuinstra, F. and J. L. Koenig. 1970. Raman Spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys* 53(3): 1126.