

목질탄화물 내의 화학 결합 변화*1

조태수*2† · 이오규*3 · 최준원*4 · 조성택*3 · 김석권*2

Changes of Chemical Bond in Woody Charcoal from Different Carbonization Temperatures*1

Tae-Su Jo*2† · Oh-Kyu Lee*3 · Joon-Weon Choi*4 · Sung-Taig Cho*3 ·
Suk-Kuwon Kim*2

요 약

목재의 탄화과정에서 일어나는 화학적 변화를 알아보기 위하여 목탄의 기초물성과 화학결합양식의 변화를 조사하였다. 탄화온도 증가에 따른 pH 변화에 있어서는, 300°C와 같이 낮은 온도에서 탄화한 탄화물의 pH는 약산성 또는 중성에 가까우나, 600°C 이상에서 탄화한 고온탄화물의 pH는 알칼리성을 띠는 것으로 나타났다. 또한 탄화온도가 증가하여 탄화정도가 더욱 진행되면, 탄재 내의 탄소함량이 증가하고, 수소와 산소함량이 감소하였으며, 이러한 경향은 600°C까지의 탄화에서 현저하게 나타났으나, 600°C 이상의 탄화온도에서는 그 변화가 완만하였다. 탄화온도가 높아짐에 따라 C-C 결합 비율이 증가하고, C-O-H 또는 C-O-R 결합 비율이 감소하는 경향이 뚜렷이 나타났다. 이는 C-O-H 등 산소를 포함한 결합이 분해되어 C-C결합 비율이 높아지고, 이는 새로운 관능기의 생성과도 관련되는 것으로 추정된다. 또한 탄화 온도의 상승에 따라 C=O결합 등의 비율이 다소 증가 또는 감소하는 것으로 보아, 일부는 분해, 생성, 재결합 등의 과정을 거치는 것으로 판단된다. 목탄의 이와 같은 화학적 변화에 대한 인식은 세공 특성 등 물리적인 파라메타만으로 흡착성을 이해하려고 할 때 발생하는 한계를 극복할 수 있는 사고가 되며, 또한 목탄의 성능개선과 신용도 개발의 기초가 될 것으로 생각된다.

* 1 접수 2008년 7월 21일, 채택 2008년 8월 29일

* 2 국립산림과학원 임산물품질시험팀. Quality Control & Standardization Team, Korea Forest Research Institute, Seoul 130-712, Korea

* 3 국립산림과학원 화학미생물과. Div. of Wood Chemistry & Microbiology, Korea Forest Research Institute, Seoul 130-712, Korea

* 4 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부. Dept. of Forest Science, College of Agriculture and Lifescience, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea

† 주저자(corresponding author) : 조태수(email: tscho@forest.go.kr)

ABSTRACT

Properties and chemical bonding of wood charcoal were investigated to understand the chemistry occurring in wood carbonization. From the pH changes of wood charcoal, it is revealed that it becomes acidic to weakly basic for charcoal carbonized at about 300°C, whereas it turns to basic at higher carbonization temperature higher than 600°C. Also, the ratio of carbon atoms in the charcoal was increased with increasing the carbonization temperature, while those of oxygen and hydrogen atoms. This tendency was significant when the carbonization temperature was increased up to 600°C and the ratio changes of the atoms became stable at above 600°C. In the changes of chemical bonding, the ratio of C-C bonding was increased and those of C-O-H and C-O-R bonding was decreased significantly. It is considered that bondings connected to oxygen atoms tends to be broken, and the ratio of C-C bonding increased. Consequently, it is expected that this change may causes occurrence of new functional groups. In addition to that, it seems to be that the chemical bondings undergo the partial decomposition, formation, and recombination steps, Because ratio of C=O bonding tended to be increased or decreased by increasing the carbonization temperature. This understanding of chemical bond changes in charcoal can be a compensative consideration on the knowledges made only by physical parameters in the properties of micro-pore which has limited to explain the phenomenon. Also, it is considered that this can be treated as a basic knowledge for upgrading and development of use of wood charcoal.

Keywords: wood charcoal, ph, elemental content, surface properties, chemical bond, XPS

1. 서 론

목재를 탄화할 때 일어나는 변화로서 외견 치수의 변화를 거시적으로 확인 할 수가 있다. 또한 마이크로 규모에서는 수많은 세공이 생성되며, 이러한 세공들은 목탄이 유해한 물질을 흡착하는데 매우 유용한 역할을 한다고 알려져 있다. 세공의 발달과 함께 목탄의 화학적 구조변화는 목탄의 성능을 결정하는 주요한 인자가 되는데, 목탄의 변화에 가장 크게 영향을 미치는 것은 탄화온도로 알려져 있다. 흡착성능에 있어서도 세공의 특성뿐만이 아니라 목탄의 화학구조 변화가 관여할 것이라는 추측은 그리 어렵지 않다.

목탄의 흡착성 등의 특성을 화학적 인자의 변화로 검토하려고 하는 연구는 오래 전부터 있었는데, Boehm (1994; 2002)은 에스테르기나 에놀기 등을 포함하는 산성 관능기와, 벤젠 고리 연결형 방향족 화합물에 산소원자나 케톤(Ketone)기가 포함된

파이론(Pyron) 형태의 염기성 관능기가 존재한다고 하였으며, 화학흡착성은 표면에 결합된 산소원자들의 결합 형태에 의해 큰 영향을 받는다고 하였다. 이러한 화학적 구조 변화의 결과로 조 등(2005; 2006)은 저온탄화물은 산성기, 고온탄화물은 알칼리성이 풍부하며, 고온탄화물일수록 알칼리성이 강하게 변한다고 하였다. 탄화온도와 산염기 관능기에 관한 유사한 연구 결과는 人見 등(1993), 安部 등(2000)의 연구에서도 발견할 수 있다.

Nishmiya 등(1998)은 목탄의 화학구조 변화는 색이 검은 관계로 FTIR이나 NMR을 사용하기에는 어려움이 많기 때문에 탄화물에 대하여 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)에 의한 화학구조변화를 검토하였다. 또한 Yue 등(1999)은 산화탄소섬유의 표면 특성을 XPS 분석을 통하여 구명하였다. 한편 조 등(2005; 2006)은 선행연구에서 목탄의 화학적 특성 변화를 pH변화나 산, 염기 관능기량을 측정하여 검토하였으나, 보다 직접적인

화학적 변화를 알아보기 위하여, 본 연구에서는 탄화온도 변화에 따른 결합 구조 변화를 XPS를 통하여 분석, 검토하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

신갈나무(*Quercus mongolica Fischer*, Red oak) 목부와 낙엽송(*Larix leptoepis*, Japanese larch) 수피를 분쇄하고, 분쇄한 분말을 체진동기와 표준체를 이용하여 100 mesh 이하의 크기로 선별하여 탄화시료로 사용하였다.

2.2. 목질재료의 탄화

탄화는 실험용 탄화로(제일과학)를 이용하여 300°C, 600°C, 900°C에서 실시하였다. 탄화과정은 3단계로 진행하였다. 탄화1단계에서는 목표온도보다 20°C 낮은 때까지는 3 °C/min의 속도로 일정하게 승온하였으며, 탄화1단계 도달 후, 목표온도까지 2 °C/min의 속도로 승온하여 목표온도를 넘는 것을 방지하는 탄화2단계를 거쳐, 목표온도 도달 후 1시간 동안 같은 온도에서 탄화하는 탄화 3단계 과정으로 하였다. 탄화과정이 종료되면 밀폐된 상태로 자연 냉각하여 실온이 된 후에 탄화물을 꺼내어 흡착 시험에 사용하였으며, 이러한 탄화과정 중에 인위적으로 불활성가스의 공급은 없었다.

2.3. pH 측정

탄화시료 2 g을 증류수 50 ml와 함께 100 ml 삼각 플라스크에 넣고 20°C에서 100회/분의 진동속도로 조정된 수조 진탕기 내에서 1시간 진탕 후, 3,000 rpm의 속도로 20분간 원심분리 하여 그 상등액의 pH를 Orion 710A pH Meter (Thermo Electron, USA)로 측정하였다. 측정 pH 값은 3반복 측정치의 평균으로 하였다.

2.4. 원소분석

목탄의 원소조성비는, 목탄시료 2.0 mg을 원소분석기 모델 Flash EA 1112 (CE Instruments, UK)를 이용하여 분석하였다. 원소분석을 위한 표준물질은 Acetanilide (C:71.09%, H:6.71%, O:11.84%, N:10.36%, Thermo Electron, USA)였다. 측정 원소조성비 값은 3반복 측정치의 평균으로 하였다.

2.5. 광전자분광분석

목탄의 탄화온도 변화에 따른 목탄 내 화학결합 양식의 변화를 알아보기 위하여 광전자분광분석을 XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, ESCALAB250)를 이용하여 탄소의 결합에너지 280.5를 기준으로 하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 목질탄화물의 pH 변화

신갈나무목분과 낙엽송수피분말을 300°C, 600°C 및 900°C 탄화하여 탄화온도 차이에 따른 탄화물의 pH 변화를 알아보았다(Table 1). 300°C에서 탄화한 탄화물의 pH는 약 5~7사이였으나, 600°C의 탄화온도에서 pH가 급격히 증가하여 약 9~10을 나타내었으며 900°C로 탄화온도가 증가하면 600°C까지 보다는 상승정도가 약해졌으나 pH는 지속적으로 증가되어 목탄의 pH는 10 이상으로 강염기에 가까울 정도가 되었다. 탄화온도의 증가에 따라 pH가 증가 되는 것은 조 등(2005; 2006; 2007)의 연구를 비롯하여 安部 등(1998)의 연구에서도 유사하게 나타나고 있다.

이와 같이 탄화온도에 따라 목탄의 pH가 변화 하는 것은 먼저 목재가 탄화되면서 목탄의 표면에 산성을 띠는 카르복실산(Carboxylic acid), 무수 카르복실(Carboxylic anhydride), 락톤(Lactone), 락톨(lactol)기 등이 생성되기 때문으로 생각되며,

Table 1. Changes of pH of woody charcoal carbonized at different temperature

| Carbonized temperature | pH of charcoal | |
|------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|
| | <i>Quercus mongolica</i> Fischer wood | <i>Larix leptoepis</i> bark |
| 300°C | 6.74 | 5.25 |
| 600°C | 9.98 | 9.27 |
| 900°C | 10.79 | 10.41 |

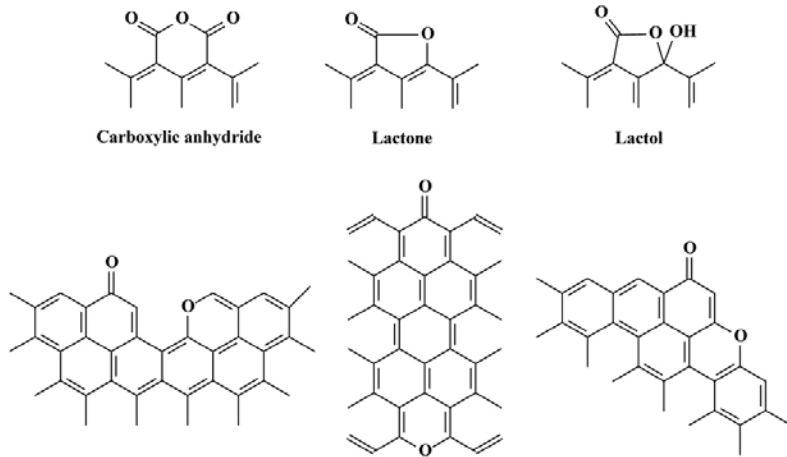


Fig. 1. Functional groups on the surface of carbonized materials (Boehm, 1994; 2002).

이로 인해 목탄은 약산성 또는 중성에 가까운 특성을 가지는 것으로 판단된다. 또한 탄화온도가 더욱 상승함에 따라 목탄에는 파이론(Pyron)기 등과 같은 염기성 관능기가 생성되기 때문에 목탄은 알칼리성을 갖게 되는 것으로 생각된다. 이와 같이 목탄의 pH의 변화는 생성되는 관능기의 종류와 관능기 양에 의해 나타나는 것으로 생각된다(Fig. 1) (Boehm, 1994; 2002).

3.2. 목질탄화물의 탄소함량 변화

탄화의 정도를 알아보기 위하여 원소분석을 하였다. 신갈나무탄이나 낙엽송수피탄 모두 탄재와 관계없이 탄화온도가 증가하면 탄소함유비율은 증가하는 반면, 산소 및 수소는 감소하는 경향이 있었다 (Table 2). 600°C까지는 이러한 경향이 급속히 일어나나, 그 이상의 탄화온도에서는 이러한 변화의

폭은 완만하게 일어났다. 특히 탄소비율의 증가로 탄화가 진척되는 것을 알 수 있었는데, 탄 종류별로 보면 낙엽송수피탄이 신갈나무탄보다 다소 탄화의 정도가 빠른 것을 알 수 있었는데 이는 구성하는 성분의 화학조성 차이 즉, 수피에 리그닌 또는 추출성분을 구성하는 페놀성분이 많은 것에 기인하는 것으로 생각된다.

3.3. 탄화온도에 따른 화학 결합양식의 변화

목탄의 흡착력을 세공과 같은 물리적 특성만으로 파악하려는 경향이 매우 강하였는데, 탄화과정 중에서 일어나는 관능기 변화와 같은 화학적 변환 또한 흡착력에 미치는 영향을 무시할 수 없다는 의견이 강하게 대두되고 있다. 그래서 탄화온도별 목탄의 화학적 변화를 알아보기 위해 XPS (X선광전자

Table 2. Carbon content of woody charcoal carbonized at different temperature

| Charcoal | Carbonized temperature | Content (%) | | | |
|--|------------------------|-------------|-------|------|-------|
| | | N | C | H | O |
| <i>Quercus mongolica</i> Fischer wood | 300°C | 0.52 | 67.30 | 3.92 | 28.26 |
| | 600°C | 0.55 | 85.47 | 2.00 | 11.98 |
| | 900°C | 0.34 | 88.07 | 0.50 | 11.09 |
| <i>Larix leptoepis</i> bark | 300°C | 0.60 | 69.39 | 3.60 | 26.41 |
| | 600°C | 0.82 | 85.04 | 1.79 | 12.36 |
| | 900°C | 0.41 | 93.82 | 0.42 | 5.35 |

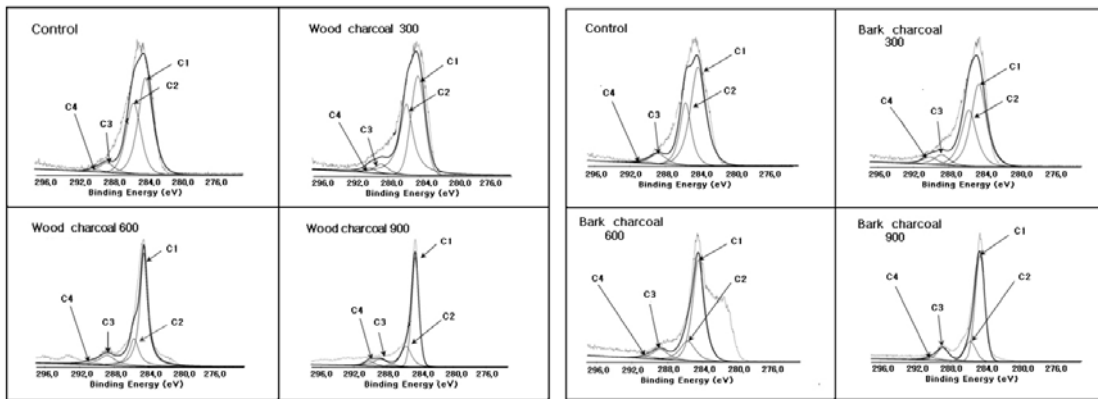


Fig. 2. Changes in peak of C-bond binding energy on X-ray Photoelectron Spectroscopy.

* legend

left : *Quercus mongolica* Fischer wood charcoal,

right : *Larix leptoepis* bark charcoal

C1 peak correspond to bond of C-C or C-H,

C2 to bond of C-O-H or C-O-R,

C3 to bond of C=O,

C4 to bond of C-OOH or C-OOR

흡광기)를 이용하여 화학결합양식의 변화를 검토하였다.

Fig. 2, Table 3에 나타낸 바와 같이, 신갈나무 목탄의 경우, 탄화온도 증가하면 C-C 또는 C-H 결합 비율이 약 54%에서 64%, 66% 증가하는 반면 C-OH 결합 비율은 38%에서 21%, 20%로 감소하였는데 이는 셀룰로오스 또는 리그닌 중의 C-OH 결합이 산화 및 분해한 결과 C-C결합비율이 상승한 것으로 생각이 든다. 이러한 경과는 원소분석 결

과, 탄화온도 증가와 함께 탄소함량이 증가하고 산소함량이 감소하는 경향과 일치하는 것으로 나타났다. 그러나 산소를 포함하는 다른 형태의 C-OOH 및 C=O 결합 비율이 탄화온도 증가에 따라 다소 증가하는 경향이 있는데 이는 C-OH의 일부가 산화, 분해, 재결합하는 등 일시적인 중간산물이 증가하기 때문이 아닌가 추정된다. Nishmiya 등 (1998)도 2,400°C까지의 삼나무 탄화 과정 중에 수산(hydroxyl)기나 카르보닐(carbonyl)기는 감

Table 3. Peak area ratio of carbon group of charcoals on X-ray Photoelectron Spectroscopy

| | Carbonization temperature | Ratio of peak* area (%) | | | |
|---------------|---------------------------|-------------------------|------|------|-----|
| | | C1 | C2 | C3 | C4 |
| Wood charcoal | Control | 54.3 | 38.7 | 5.7 | 1.3 |
| | 300°C | 47.0 | 45.9 | 5.0 | 2.0 |
| | 600°C | 64.4 | 21.6 | 12.6 | 1.4 |
| | 900°C | 66.1 | 20.3 | 9.4 | 4.1 |
| Bark charcoal | Control | 62.7 | 29.9 | 6.6 | 0.8 |
| | 300°C | 52.7 | 35.9 | 6.5 | 4.8 |
| | 600°C | 70.4 | 18.3 | 9.3 | 1.9 |
| | 900°C | 71.1 | 15.3 | 10.8 | 2.7 |

* C1 : C-C or C-H
C3 : C=O

C2 : C-O-H or C-O-R
C4 : C-OOH or C-OOR

소하는 경향이 있으나 고온에서 탄화하더라도 이러한 관능기는 소량이지만 존재한다고 하였다. 이러한 결과를 참고하면, C-OH, C-OOH 및 C=O 결합 등의 많은 부분은 탄화온도가 올라가거나 탄화시간이 길어지는 등 탄화가 계속 진행됨에 따라 C-C결합으로 변할 것으로 추정된다.

수피탄에 있어서도 각 구성하는 결합형태의 증감 정도에는 차이가 있었으나, 신갈나무목탄의 경우와 유사한 경향이 있었다(Fig. 2, Table 3). 이 결과를 통하여 탄화과정 중에 화학적 변화가 활발히 일어나는 것을 알 수 있으며, 목탄 내의 관능기 변화와 같은 화학적 변화가 세공특성과 더불어 흡착에 큰 영향을 미칠 것으로 생각된다.

4. 결 론

300°C와 같이 낮은 온도에서 탄화한 탄화물의 pH는 약산성 또는 중성에 가까우나, 600°C 이상에서 탄화한 고온탄화물의 pH는 알칼리성을 띠었다. 이러한 경향은 탄화온도에 따라 산성 또는 염기성 관능기가 생성하기 때문으로 생각된다. 또한 탄화온도가 증가하여 탄화정도가 더욱 진행되면, 탄재 내의 탄소함량이 증가하고, 수소와 산소함량이 감소하였으며, 이러한 경향은 600°C까지의 탄화에서 현저하게 나타나며, 600°C 이상의 탄화온도에서는

그 변화가 완만하였다.

탄화온도가 높아짐에 따라 C-C 결합 비율이 증가하고, C-O-H 또는 C-O-R 결합 비율이 감소하는 경향이 뚜렷이 나타났다. 이는 탄화에 의해 탄재를 구성하고 있는 성분들의 화학구조가 변한다는 것을 나타내는 것으로, 목탄 내의 특성 있는 관능기의 생성과도 연결된다고 생각한다.

목탄의 이와 같은 변화에 대한 인식은 세공 특성 등 물리적인 파라메타만으로 흡착성을 이해하려고 할 때 발생하는 한계를 극복할 수 있는 사고가 되며, 또한 목탄의 성능개선과 신용도 개발의 기초가 될 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. 조태수, 안병준, 최돈하. 2005. 탄화온도 차이에 의한 목질탄화물의 흡착성 변화. 목재공학 33(3) : 45-52.
2. 조태수, 이오규, 안병준, 최준원. 2006. 국산 수종으로 탄화한 목탄의 물성 및 흡착성. 임산에너지 25(1): 9~17.
3. 조태수, 이오규, 최준원. 2007. 목탄 및 수피탄의 증감속 이온 제거. 목재공학 35(4): 29~37.
4. 安部郁夫, 岩崎 訓, 岩田良美, 古南 博, 計良善也. 1998. 木炭の製造方法と吸着特性の關係. 炭素. 185: 277~284.
5. 安部郁夫, 岩崎 訓, 丸山 純, 福原知子. 2000. 木炭の脱臭性能. 科學と工業. 74(3): 106~111.

7. 人見充則, 計良善也, 立体英機, 安部郁夫, 川舟功朗, 幾田信生. 1993. 多孔性炭素材料の吸着性能評価法(スギ及びヒノキからの木炭の製造と物性). 炭素. 160: 247~254.
8. Boehm, H. P. 1994. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. Carbon 32: 759~769.
9. Boehm, H. P. 2002. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. Carbon 40: 145~149.
10. Nishiyama, K., H. Toshimitsu, and I. Yuoiei. 1998. Analysis of chemical structure of wood charcoal by X-ray Photoelectron Spectroscopy. J. Wood Sci. 44: 56~61.
11. Yub, Z. R., W. Jiang, L. Wang, and S. D. Gardner, Pittman Jr. CARBON. 37: 1785~1796.