

行政院原子能委員會  
委託研究計畫研究報告

纖維原料全組成分離產物之  
高值化生質產品研發

High-value Product Development of  
Lignin-based Carbon Fibers

計畫編號：NL1060390

受委託機關(構)：財團法人紡織產業綜合研究所

計畫主持人：郭明智

聯絡電話：02-22670321 分機 3301

E-mail address：mckuo.1057@ttri.org.tw

核研所聯絡人員：許銘軒

報告日期：106 年 11 月 20 日

## 目 錄

目 錄 .....	I
中文摘要 .....	1
英文摘要 .....	2
<b>壹、計畫緣起與目的 .....</b>	<b>3</b>
一、永續低成本碳纖維 .....	3
二、木質素基碳纖維 .....	7
<b>貳、研究方法與過程 .....</b>	<b>11</b>
一、執行方法 .....	11
二、預定進度 .....	20
<b>參、主要發現與結論 .....</b>	<b>22</b>
一、結果與討論 .....	22
二、專利分析 .....	56
三、結論 .....	60
<b>肆、參考文獻 .....</b>	<b>61</b>

## 中文摘要

木質素是纖維原料全組成分離產物之一，本計畫將使用行政院原子能委員會核能研究所純化之木質素為原料，開發木質素纖維碳氈與木質素奈米纖維膜。木質素纖維碳氈係利用溶劑溶解木質素，經濕式紡絲技術製成木質素纖維原絲，再將木質素纖維碳化製成碳氈。去年的研究已證實木質素製成碳纖維之可行性，今年擬朝向提高木質素碳纖維物性及應用於電池碳氈之可行性研究，並與文獻及市售電池用碳氈作比較，評估木質素纖維碳氈應用於電池領域之可行性。木質素奈米纖維膜部分擬評估木質素經溶劑溶解後，以靜電紡絲技術製成奈米纖維膜，或將木質素添加於奈米纖維中，計畫中將建立木質素奈米纖維膜之原料配方技術及靜電紡絲製程技術，評估木質素奈米纖維膜可能之應用領域，並與文獻及市售產品作比，擴展木質素纖維之衍生應用。預期本計畫之執行將能引領纖維原料全組成分離木質素產物之高值化生質產品應用契機。計畫執行迄今，已完成木質素/纖維素紡絲液配方及紡製纖維，5%木質素/纖維素纖維的纖維細度2.58d、強度3.38gf/d、伸度5.15%，再將纖維剪成短纖維抄製成不織布，先經低溫穩定化處理，纖維分子充分交聯獲得穩定化，再於高溫碳化製成碳氈。木質素碳氈具有高透氣度 $210 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$ 、高比表面積為 $144.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以及相當低的表面電阻約為 $1.1-1.6 \times 10^7 \text{ } \Omega/\square$ ，因此本研究之木質素碳氈可以應用於吸附、分離等氣體、液體淨化及抗靜電領域，未來若能提高碳化溫度降低電阻，將能應用於電池碳氈或導電產品。同時，我們將木質素與聚乙烯醇混合製作奈米纖維膜，可順利得到平均纖維直徑166 nm的奈米纖維膜，其過濾效率達99.83%，壓損23.9 mmH<sub>2</sub>O以及透氣度 $2.05 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$ ，可應用於高效空調濾網領域，應用範疇如無塵室精密濾網或空氣清淨機濾網等。

## 英文摘要

Lignin is one of the separated products of cellulosic feedstock. This project will assess the feasibility of using bio-refined lignin as the precursor of carbon fiber felt and carbon nanofiber membrane. Lignin with various amount of cellulose was dissolved in ionic liquids and then spun as continuous fibers using wet spinning process. The prepared lignin fibers was stabilized and carbonized through adequate thermal process in inert atmosphere, and further processed into carbon fiber felt. The carbon fiber felt showed a high air permeability of  $210 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$ , specific surface area of  $144.2 \text{ m}^2/\text{g}$ , and low surface resistance of  $1.1\text{--}1.6 \times 10^7 \text{ } \Omega/\square$ . It can be used in air and liquid filtration, antistatic product, and even battery applications. In addition, lignin-based nanofiber membranes with average fiber diameter of 166 nm have been electrospun using lignin and polyvinyl alcohol mixing solution. The lignin-based nanofiber membranes showed a high filtration efficiency of 99.83%, pressure drop of 23.9 mmH<sub>2</sub>O, and air permeability of  $2.05 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$ . It can be used in high efficiency air filter in clean room or air cleaner, etc.

## 壹、計畫緣起與目的

### 一、永續低成本碳纖維

碳纖維(Carbon fiber, CF)含碳量在90%以上，其結構近似石墨，具有質輕、高強度、彈性模數高、耐高溫、耐酸、導電性強、尺寸穩定性強、導熱率高、摩擦係數小、具潤滑性、柔軟以及高疲勞阻抗的特性，在相同的體積下重量僅為鋼的三分之一，但強度卻為四倍，使得此種材料所製成之產品具高強度及輕量化的特點，廣泛用於航太、軍事、汽車、能源、運動以及工業等領域。

由於碳纖維所製成的產品重量輕且具高強度，故全球對於碳纖維之需求逐漸增加，根據Frost & Sullivan的研究報告指出[1]，全球碳纖維需求量在2020年可達13萬噸，年複合成長率約為16%（圖一）[2]，隨著全球對碳纖維需求的增加，高產量碳纖維製程以及低成本原料將會是碳纖維發展在未來的首要目標。

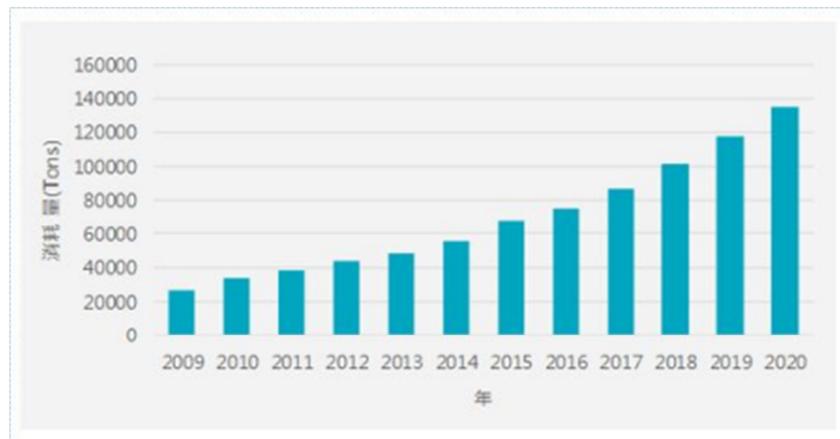


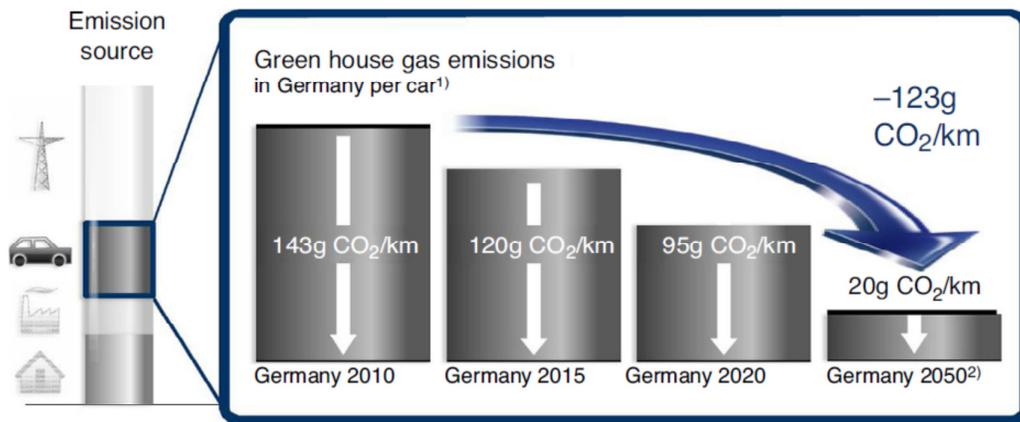
圖1. 2009-2020全球碳纖維需求量預測[2]

碳纖維首度被使用於愛迪生的燈絲測試，愛迪生藉由棉花以及竹子纖維製成碳纖維並通電發光，但最終因其性質太脆而改用鎢絲，一直到1950年代開始使用螺縲(Rayons)纖維當成碳纖維原料並製成高強度的碳纖維後，才帶動碳纖維之工業化生產。1960年代，人們發現聚丙烯腈(Polyacrylonitrile, PAN)材料可以當成碳纖維的原料，使得碳纖維製造工藝帶來突破性的發展，PAN原料挾帶了比螺縲纖維高的產率—其產率約為50%，而螺縲纖維原料僅30%的產率，再加上PAN製成的碳纖維物理性質較螺縲佳，最終以丙烯腈為原料之碳纖維製程與產品為現今碳纖維工業化最主要製程。

而這之後，以瀝青(Pitches)為原料的碳纖維製法也被發表並用於工業化，瀝青原料相較於丙烯腈的價格較為便宜，市場價格僅為丙烯腈的1/3至1/4，但受限於瀝青組成複雜，導致所產生的產品性能較低，故在發展上受到限制，產量僅是丙烯腈碳纖維之1/10。雖然如此，瀝青基碳纖維仍有些特性是丙烯腈基碳纖維所不及的，例如丙烯腈基碳纖維雖具有較高的強度，但使用瀝青為原料的瀝青基碳纖維則具有高模數，這代表瀝青基碳纖維所製成的產品較不易變形，也具有更好的熱傳導以及導電性，故在航太技術以及人造衛星領域上皆選擇使用瀝青基碳

纖維，這也使得此兩種碳纖維在市場上皆有其不可取代性。

此外，受到汽車輕量化法規制定，再加上全球節能減碳趨勢影響，汽車工業的新排放標準將會成為全世界的挑戰[3]，尤其是減少二氧化碳(CO<sub>2</sub>)的排放。圖2為德國的二氧化碳排放標準，由2010年的130g CO<sub>2</sub>/km逐年降低目標，到2015年降至120g CO<sub>2</sub>/km，在即將到來的2020年目標為95g CO<sub>2</sub>/km，最後到2050年的目標訂為20g CO<sub>2</sub>/km，共計需減少123g CO<sub>2</sub>/km。其他如歐盟也訂下2020年二氧化碳排放標準95g CO<sub>2</sub>/km，美國為114g CO<sub>2</sub>/km，日本為113g CO<sub>2</sub>/km。要達到這麼低的二氧化碳排放標準，不僅須提升引擎效率和動力技術，同時需改善空氣動力學設計和車輛重量。



1) Source: McKinsey & company, ministry of environment

2) Memorandum of understanding, e.g. EU-and G8+5-staates, part of Copenhagen accord 2009

圖2. 德國的二氧化碳排放標準[3]

對汽車工業來說，欲達到二氧化碳減量目標的重要因子是車輛重量。過去數十年來，汽車為提高安全性、品質、內裝及方便性，導致車輛重量增加(圖3)。因此，各大車廠為了減少二氧化碳排放，紛紛訂下車輛減重的目標，將車體的材料由鋼改為鋁合金、鎂合金，甚至碳纖維強化塑膠(CFRP)，使車重得以減輕50%以上(圖4)。

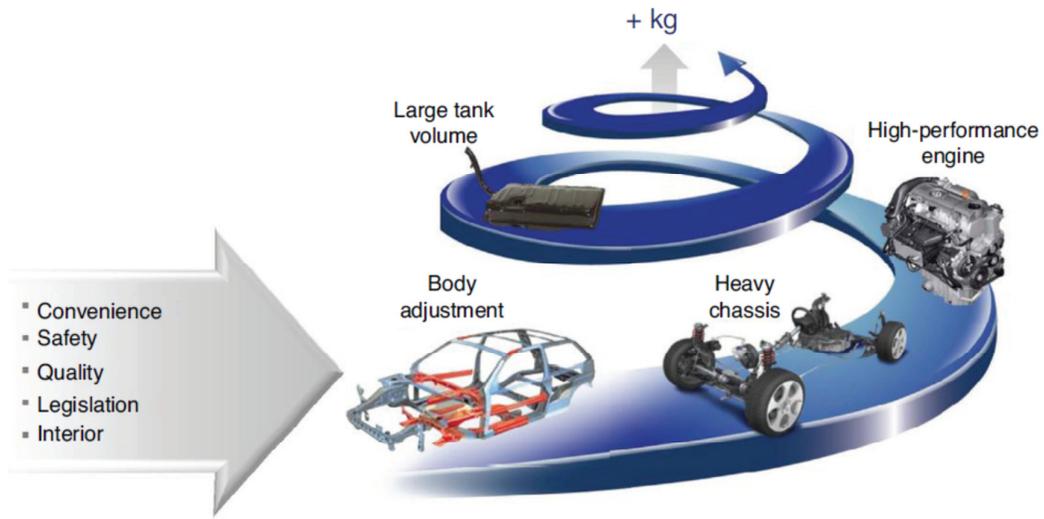


圖3. 汽車工業的重量螺旋(weight spiral)原理[3]

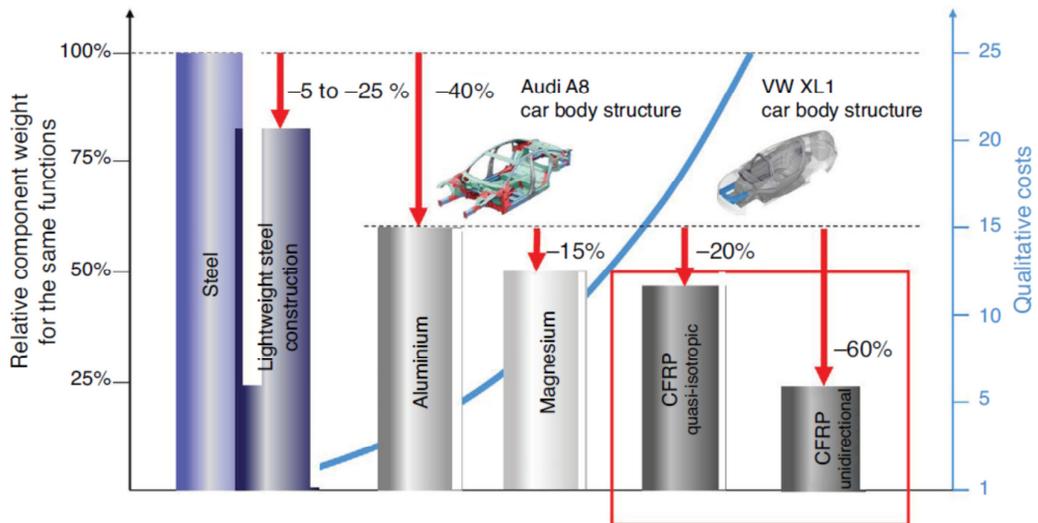


圖4. 汽車工業具潛力的輕量構造[3]

汽車輕量化所帶來效益是減少燃料消耗，進而減少二氧化碳等廢氣的排放量。以標準引擎來說，減少100公斤的車重，可望每100公里減少0.3升的油耗(即0.3 l/100 km)，若是電動車則可以增加100公里的里程。如此一來，便能使上述的重量螺旋逆轉如圖5。

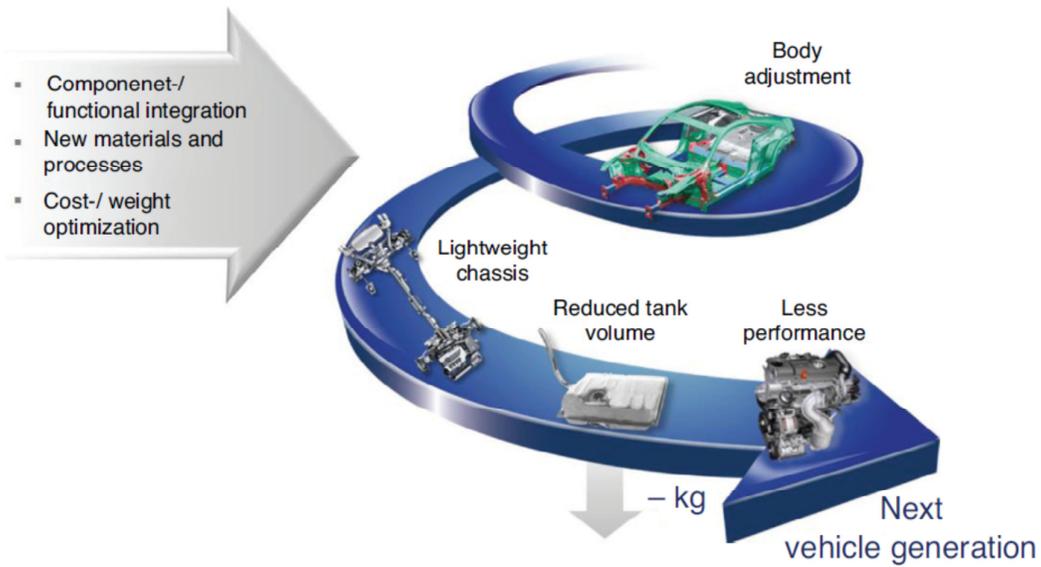


圖5. 汽車工業的反式重量螺旋(reversing of weight spiral)[3]

若欲大幅減輕車重，又要維持足夠的車體強度，碳纖維強化塑膠成為眾所矚目的焦點，也使得全球碳纖維需求增加，這代表碳纖維價格將會是未來市場的競爭主要因素，以最廣泛使用的PAN基碳纖維而言，前驅物Poly-Acrylic-Nitrile (PAN)的價格佔碳纖維製造成本約50%，氧化製程佔15%，碳化製程佔23% (圖5)。因此，各國朝向使用可再生非石油基的高附加價值碳纖維材料發展，低成本的料源開發也勢在必行，故如何提高產量以及使用各項低成本原料碳纖維生產技術則成為研究者努力的方向。

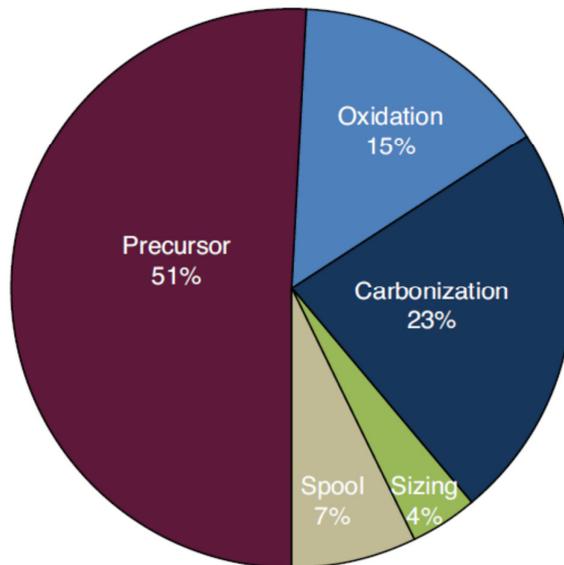


圖6. PAN基碳纖維的製造成本分布[3]

在眾多研究中，目前以木質素基碳纖維為生質基碳纖維技術中較具有突破性的材料，其中以瑞典以及美國對於此技術的投入最多，在瑞典方面，主要考量於未來低價碳纖維需求以及國內紙業衰退，故考量轉為發展具有高附加價值的木製產品，這也使得木質素基碳纖維技術脫穎而出做為發展的重點，該國預計在2018年可達小規模的量產並於2025年達到工業級的生產[4]，而美國主要由橡樹嶺國家實驗室(Oak Ridge National Laboratory, ORNL)為主要研究的單位，該單位在2009年3月由美國政府和企業共75家單位發起成立碳纖維科技部，目的是加快碳纖維更大的產量化和低成本化。2012年11月正式開始研發，2013年1月26日成功做出第一批碳纖維，他們認為木質素為原料制造低成本碳纖維是趨勢，與聚丙烯基碳纖維相比木質素非石油系原料，為可再生資源。他們預計用木質素做的網狀碳纖維成本可以控制在每公斤4-5美元並達到年產25噸的低成本碳纖維生產。

## 二、木質素基碳纖維

在自然界中，纖維素/半纖維/木質素是植物的主要成分，其結構複雜，缺乏規律性與有序性，其中纖維素是植物細胞壁的主要成份，係多個葡萄糖單體鍵結相連而成之長鏈狀高分子結構物。半纖維素結構與組成和纖維素不同，係由多種不同醣類聚合而成，諸如葡萄糖 (glucose)、半乳糖 (galactose)、阿拉伯糖 (arabinose)、甘露糖 (mannose) 以及木糖 (xylose) 等，其中木糖是最主要的單醣。相較於纖維素以及半纖維素，木質素則為一種非晶體的高分子化合物，其結構與前述多醣類有很大的差異，主要為芳香族化合物的多聚體，其基本結構單元是苯丙烷 (C6-C8) 型的結構，以醚鍵 (-C-O-C-) 和 (C-C) 鍵結合成大分子聚合物。而木質素在植物體上的組成含量僅次於纖維素和半纖維素，在一般草本植物中約含15%-20%，而木本植物含量則可高達30%左右。

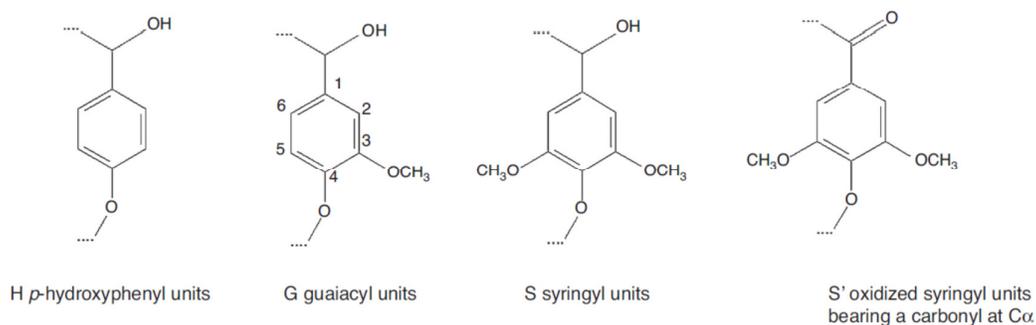


圖7. 木質素的主要單體組成[3]

繼纖維素之後，木質素被視為可由再生原料製成的第二常見的聚合物。木質素於造紙工業大量產生，其為製程的副產物，該種製程係在工業上用來使纖維素由木質纖維素材料中分離。這些天然產生並且與纖維素化學結合的木質素一般被稱為「原生-木質素」。這些原生-木質素為具有由如香豆醇、芥子醇和松柏醇之類的重複單元所構成不均勻聚合物結構的複雜物質。用來使木質素由纖維素分離的方法，特別是用來使木質素回收的方法，會影響木質素的結構，此類木質素亦

被稱為工業木質素。

木質素的材料來源包括針葉樹(軟木)，如樅樹、落葉松、雪杉、松樹等，或者是落葉樹(硬木)，如柳樹、白楊木、椴樹、山毛櫸、橡樹、白蠟樹、桉樹等，但是也可考慮年生植物，如草或蔗渣。為了使纖維素纖維由這些木質纖維素材料中分離出來，這些木質纖維素材料被施以處理，木質素被大幅度帶入溶液中，使得纖維素纖維可以由所得的水性泥漿中分離出來。溶解的木質素仍留在溶液中。

大約80%的工業紙漿加工所使用的製漿方法是所謂的硫酸鹽方法，亦稱為牛皮紙漿法。在這個例子中，木質素的降解係利用硫化氫離子( $\text{HS}^-$ )在大約pH 13的鹼性環境中進行，這是由於使用硫化鈉( $\text{Na}_2\text{S}$ )及氫氧化鈉( $\text{NaOH}$ )或鹼液的緣故。此方法係在大約170°C的溫度下進行大約兩小時；然而，由於只可能有一部分被製漿，這些離子也會分解纖維素和半纖維素。產自此方法的廢液，亦稱為黑液，當進行針葉樹製漿時，其含有固體物質大約為45%，當進行硬木製漿時，其大約為38%，即所謂的牛皮紙漿木質素或鹼溶木質素。

由牛皮紙漿法的黑液中萃取木質素的方法是所謂的LignoBoost技術，其中木質素係經由沈澱和過濾的方式由黑液中萃取出來。在此方法期間，為了使木質素沈澱，藉由注入 $\text{CO}_2$ 的方式來降低pH值。例如在WO 2006/031175中描述過這種類型的方法。自木質纖維素材料萃取木質素的其它方法包括洗滌鹼( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )法及洗滌鹼-蒽醌(AQ)法，其中蒽醌係做為觸媒，以得到更佳的去木質素作用。在這些方法中，也會獲得黑色液體，其含有被萃取的木質素。

最近的發展係將有機溶劑用於生質製漿。例如，該有機溶劑法利用水和醇類所形成的系統來發揮功能。同樣的，可以在以例如 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 及 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 進行預處理之後，使用所謂的「蒸汽爆裂」方法，以加壓、飽和的蒸汽在170至250°C的高溫範圍內使木質纖維素材料在相當短的時間範圍內被水解，接著再進行急速降壓，以利於突然終止此沸騰方法。

亞硫酸鹽法代表了纖維素製漿的另一個選項，其中因為磺化反應而發生木質素的分解。木質磺酸是木質素與亞硫酸的不知名化學反應的產物。木質磺酸鈣鹽是由木材與亞硫酸氫鈣溶液製漿時所產生的產物。在這個例子中，廢液含有木質磺酸形式的固體物質，當使用的是針葉樹時，其大約為55%，當使用的是硬木時，其大約為42%。如前所述，這種製漿方法不會產生木質素，但是會產生木質磺酸和/或木質磺酸鹽。

依照製漿程序所需的方法而定，這些方法需要回收及分離木質素，例如由黑液中酸沈澱，影響所獲得木質素的特性，例如純度、結構均勻性、分子量、或分子量分佈。一般而言，值得注意的是：在製漿之後所獲得的木質素在結構方面具有明顯的不均勻性。

直到目前為止，做為纖維素生產副產物的木質素仍只有有限的商業用途，並且大部分是被當成廢棄物或者是被燃燒用來產生能源。已有許多方法嘗試以木質素來產生有價值的產物。例如，在US 3519581中描述了合成木質素-聚異氰酸酯樹脂的生產，其係經由鹼木質素與有機聚異氰酸酯之反應。US 3905926係揭露含有可聚合環氧乙烷基之木質素衍生物。在此文件中所揭露的木質素衍生物可以被聚合並且用於各種工業用途。DE 10057910A1描述了一種方法，其係用於工業木質素(亦即木質素混合物)和來自萃取纖維素用製漿程序所伴隨生成黑液中的分解產物之衍生化。依照DE 10057910A1，該種衍生化係藉由使工業木質素與具有

至少一個親核官能基的間隔物反應來進行。可以藉由(例如)使用射出成型或擠壓的方式加工，以獲得純化的木質素。

亦有研究企圖將木質素用於纖維的製造，特別是碳纖維。例如，在US 5344921中描述了一種用於生產改質木質素的方法，該木質素可以紡絲成碳纖維。該種改質木質素係利用酚將木質素轉化成酚化木質素而獲得。該酚化木質素再進一步於非氧化環境中加熱，藉此方式造成了酚化木質素的聚縮合反應，該聚縮合反應導致了木質素溶液的黏度增加，並且獲得了適合用於紡絲的木質素。

在WO 2010/081775中亦揭露了適合用於生產碳纖維的木質素或木質素衍生物。此篇文獻係關係木質素衍生物，其中來自原始木質素的自由羥基已被單價及雙價自由基衍生化。以這種方式衍生化的木質素可以被紡絲成纖維，該種纖維能夠使用一般方法碳化成非熱塑性的安定纖維，並且在後面的步驟中碳化成碳纖維。

US 3461082揭露了一種碳纖維的製造方法，在該方法中，依照乾式或濕式紡織法由使用了相當大量聚乙烯醇、聚丙烯腈或黏膠之鹼木質素、硫木質素或木質素磺酸鹽溶液來進行木質素纖維紡絲，並且接著加熱到400°C以上的高溫，使得木質素纖維發生石墨化。

DE 2118488也揭露了一種製造木質素纖維的方法，並且藉由碳化的方式來獲得碳纖維(如有需要可以將其石墨化)，在該方法中，木質素纖維係由溶液進行紡絲。依照DE 2118488，紡絲溶液為木質磺酸或木質磺酸鹽的水溶液，其除了木質素成分之外，含有高達2重量%的高分子成分，如聚合度在大約5,000以上的聚乙二醇或丙烯酸-丙烯醯胺。該木質素溶液較佳係使用乾式紡織法紡絲成纖維。

US 2008/0317661A1係關於一種由針葉樹牛皮紙漿木質素來製造碳纖維的方法。接著將由含有軟木木質素之黑液中萃取出木質素予以乙醯化，而獲得一種可熔木質素醋酸酯。該木質素醋酸酯被擠壓成木質素纖維，並且接著將所獲得的纖維予以熱安定。接著再將熱安定化的軟木木質素醋酸酯施以碳化作用。

以木質素來製造纖維和進一步製造碳纖維的已知方法係以化學改質或衍生木質素開始和/或利用木質素溶液或木質素衍生物溶液來製造纖維。只要以木質素原料為基礎之纖維製造是從熔紡絲開始發生，就必需添加相當數量的添加劑或溶劑成分，以獲得一種混合物，其能夠由熔紡絲熱塑性加工，並且可以形成長絲。然而，使用已知方法來進行製程是相當複雜的。此外，衍生化作用和/或添加劑會對於以木質素原料為基礎之紡絲纖維的安定化及後續碳化成碳纖維造成不利影響。因此，需要改良的木質素，其可以紡絲成纖維並且特別適合碳纖維的製造。

實際上，木質素在未改性的形式下並非纖維成型材料。關於木質素轉化為纖維，在文獻中所描述的大多數是嘗試著將木質素熔融紡絲為長絲。J. F. Kadla等[5]描述了通過熔融紡絲市售的硫酸鹽木質素以及熔融紡絲木質素與低比例達5%的聚環氧乙烷(PEO)的混合物來生產木質素纖維。加工純木質素需要預熱處理，其增加原材料成本，並且在混合物中，僅能使用小比例的PEO，因為使用較大數量的PEO，可能在固定化過程中出現長絲黏性。由含有熔融紡絲木質素的預形體製成的碳纖維具有約0.4GPa的強度，且模量在40-50GPa的範圍內，遠低於市售碳纖維的數值，甚至低於玻璃纖維的數值。

Kubo等[6]描述了一種熔融紡絲木質素的方法，其中，在預處理步驟中，非

熔融高分子組成分從木質素去除。此外，Sudo等[7]描述了使用有機溶劑預處理木質素，隨後熔融紡絲可溶氣仿部分。由此產生的碳纖維僅具有低強度。DE 2118488描述了一種將木質素衍生物熔融紡絲為木質素纖維的方法。US 7678358請求以乙醯化的木質素作為木質素熔融紡絲的預形體，但未揭示與以此方式所產生之碳纖維的特性有關的任何資訊。

雖然先前已知，原則上可以製造含有熔紡木質素的長絲，並隨後轉化為碳纖維。然而，熔紡木質素纖維的缺點是其低強度和脆性。Uraki等[8]指出，在0.5至1%拉伸斷裂處的強度僅為30至35MPa。木質素纖維不能承受於纖維輸送(經由輓輪)、拉伸以及捲繞/退繞等連續生產期間產生的機械應力。低強度的特性使其在工業連續製造過程中將木質素預形體轉化為碳纖維變得具有挑戰性，因此降低了以木質素預形體的纖維製造碳纖維的吸引力。其低強度被認為是因為木質素大分子的化學結構中缺少強固的直鏈聚合物主鏈。

含有木質素纖維的溶劑紡絲法還包括：在原材料組成中含有纖維成型聚合物，而能給予更高的纖維強度。在US 3461082中，揭露了將木質素乾紡為纖維的方法。此外，揭露了從溶解於氫氧化鈉的木質素和溶解於二硫化碳的纖維素中濕紡混合纖維的方法。此外，US 3461082亦揭露了一種濕紡由木質素和溶解於二甲亞砷的聚丙烯腈組成的混合纖維的方法。WO 2012003070描述了一種經由溶劑紡絲製造含有聚丙烯腈(PAN)和木質素的紡絲原液，以用於生產碳纖維預形體的方法。EP2012/59114描述了一種經由氣隙紡絲分別從PAN和木質素的紡絲原液以及纖維素或纖維素衍生物與木質素的紡絲原液製造長絲的方法。

溶劑紡絲方法是在一溶劑中溶解原材料以形成所謂的紡絲原液。無端長絲紗線或不織布可以經由溶劑紡絲製備。薄膜和膜則可透過溶液鑄膜法來製備。用以製造所述含木質素成形體的溶劑法需要經過沉澱步驟。在擠出的步驟之後，分別將紡絲原液轉變為成形體例如長絲紗線或薄膜之後，此基質進入含有反溶劑的沉澱浴中，透過擴散控制步驟使成形體凝固。如EP2012/59114中所述，溶劑從成形體擴散到沉澱浴中，而反溶劑則從沉澱浴擴散到成形體中。當以木質素作為原料時，可觀察到木質素從基質浸析到沉澱浴中，使得紡絲原液中有高達50%的木質素損失。為了成本最適化，木質素的浸析狀況必須最小化。

製造碳纖維預形體時，在含有聚丙烯腈(PAN)和木質素的紡絲原液的溶劑紡絲過程中，已知當紡絲原液中的木質素高於一定濃度時，木質素會在紡絲過程中開始浸析，而在預形體中形成大空隙，導致所產生的碳纖維的機械性能變差[9]。在這種情況下，木質素的浸析對於加工成本和產品性能都是不利的。因此，要解決的問題是在於，將木質素轉化為成形體如長絲、不織布或膜的溶劑型擠出方法中，要能夠將浸析到沉澱浴中的木質素最小化。

在去年的委託研究「解聚全組成分離高值化產品技術開發」中，我們成功地將核能研究所提供之木質素作為紡絲原料，結合濕式紡絲製程技術試製出木質素系纖維，並進一步利用碳纖維熱處理製程技術試製出木質素碳纖維，所測得的最高纖維強力為217MPa，彈性模數為30GPa。由於木質素碳纖維碳結晶成長困難，取向度低，所以導致其力學性能不佳，其拉伸強力比三大基質碳纖維的拉伸強度要小得多，文獻報導的拉伸強力落在350-550MPa之間。影響木質素碳纖維力學性能的原因有很多，主要是原絲生產過程中雜質的引入以及碳化過程中纖維內部微孔的產生，這些結構上的缺陷直接導致纖維強度的降低。

因此，今年的委託研究將會朝向提高木質素碳纖維物性及應用於電池碳氈之可行性研究，希望透過原料成份及碳化製程調控，能有效提升木質素碳纖維之可應用性，並評估木質素纖維碳氈應用於電池領域之可行性。計畫中，亦將建立木質素奈米纖維膜之原料配方技術及靜電紡絲製程技術，評估木質素奈米纖維膜可能之應用領域。

## 貳、研究方法與過程

### 一、執行方法

本計畫木質素碳纖維製作流程三步驟為：

#### (1) 原料：

- 木質素原料:核能研究所提供
- 抽絲溶液原料製作:紡織所研究製作

#### (2) 濕式紡絲：紡織所研究製作

- 抽絲
- 纖維檢測

#### (3) 碳纖維製作：紡織所研究

- 燒解
- 附屬產品製作與分析

下圖為木質素系(纖維素纖維系)之製作碳纖及碳氈之研究流程：



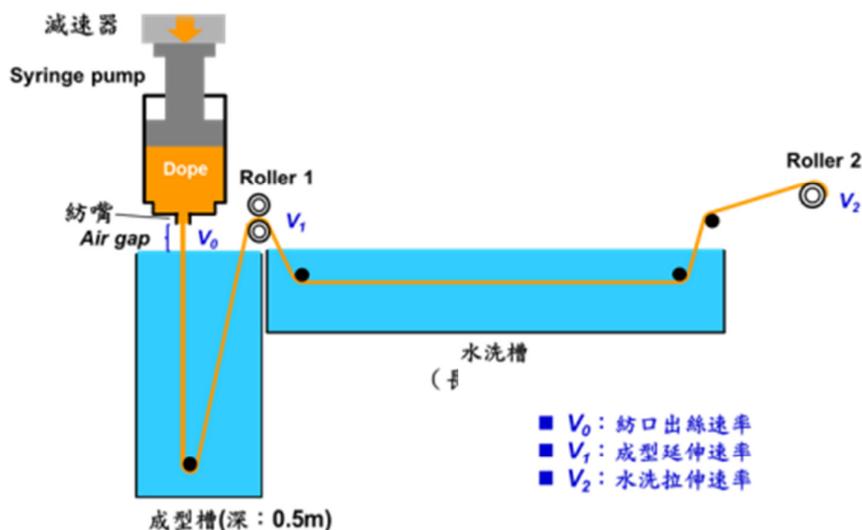
圖 8. 木質素纖維碳氈製作流程圖

## 原料溶液：

纖維素是製成紡織品的重要成分之一；其可以變成人造木漿絲--螺縈纖維(Rayon)，此種纖維廣泛應用於 20 世紀初的紡織品。目前，螺縈普遍地被運用在各種服飾上，但由於經過加工處理後的螺縈會變得平滑而有光澤，所以常被誤認為是絲，實際上是種半合成人造的纖維，原料是從木漿中提取或植物中提煉。因為它是來自天然纖維素，經人工加以製造而成的纖維，通常被歸類為“再生纖維素”。以纖維素含量高之木漿(pulp)為原料，以氫氧化鈉鹼化及硫磺黃化後製成黏液，黏液再由紡嘴擠出紡成棉束，經牽伸、切棉等處理即成螺縈棉。

## 木質素/纖維素複合纖維濕式紡絲

離子液體紡絲:木質素與纖維素經由離子液體溶解形成複合黏液，經由注射式針頭幫浦(syringe pump)推進傳送通過紡嘴形成線狀黏液(如下圖所示)，此線狀黏液進入成型液前先通過大氣段，稱之為空氣間隙(air gap)，此空氣間隙有助於成型前分子進行順向排列。黏液進入成型槽後，離子液體溶解置換於成型液中，成型液多半為纖維素的非溶劑，如：水、醇類、丙酮等，待纖維成型後，透過第一段螺桿(Roller 1)牽伸，施予纖維張力，可改善纖維細度、強度與伸率。纖維經過成型槽後，部分離子液體仍殘留於纖維，可透過水洗使離子液體完全去除，最後將纖維收集於第二段螺桿(Roller 2)上，本實驗將調整木質素與纖維素的比例以得到適合乾噴濕紡紡絲之複合黏液。



## 離子液體簡介：

離子液體(ionic liquid)是指於 100°C 下為液體的鹽類，甚至於室溫即呈現液態的鹽類則可稱作室溫型離子液體(Room Temperature Ionic Liquid, RTIL)，由於室溫型離子液體具有高纖維素溶解性、低熔點、不可燃性、高熱穩

定性、絕佳化學安定性、以及近乎無蒸氣壓等特殊性質，無論對於節能或製程安全的考量，離子液體適合應用於工業製程。

因為離子液體的化學安定性佳，即使加熱也不易物質產生化學反應，所以可當作溶劑使用，裂解溫度範圍常介於 150°C 至 450°C，可取代一般揮發性的有機溶劑(Volatile Organic Compounds, VOCs)應用於化學合成、高分子改質等反應。且因為離子液體無揮發性可直接於常壓下操作，不僅可降低操作成本，亦可改善 VOCs 對環境的污染。此外，離子液體熱穩定性佳，可直接蒸餾去除雜質，重複純化回收再利用，故被譽為新世代環保溶劑。近年來國際的環境法規日漸嚴謹，並重視勞工作業環境，離子液體發展與應用更備受期待。

離子液體由陰離子與陽離子所組成，依不同作業需求，可設計陰、陽離子結構，調整其親疏水性、熔點、極性、高分子溶解度、酸鹼值、黏度等性質。例如 (1) 親水性：主要是取決於陰離子的結構，陰離子愈不對稱或不含氟的結構，其親水性愈佳，如  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ；反觀  $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$  的陰離子則呈現疏水的特性。另外陽離子的碳鏈愈長則親水性愈差。(2) 熔點：陽離子的對稱性愈低，進而影響晶體的堆疊性，使其熔點降低，其中分子間的氫鍵越多則會提高熔點。(3) 酸鹼性：離子液體的陰離子影響其酸鹼性，因此可藉由陰離子的部分來調控溶劑的酸鹼度，而不必再加入額外的酸或鹼。(4) 黏度：由於陰、陽離子相互間的作用力屬離子鍵，離子液體黏度也受到離子間的氫鍵及凡得瓦力影響，陽離子碳鏈愈長則凡得瓦力愈強，造成黏度也愈高。對於相同的陽離子搭配不同陰離子，其黏度高低順序為： $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{NO}_3^-$ 。(5) 密度：一般離子液體密度介於 1~1.6  $\text{g}/\text{cm}^3$  之間，並隨著溫度增加而降低。

目前最常見的室溫離子液體中，有機陽離子主要的結構為咪唑型(Imidazolium)、吡啶型(Pyridinium)、四級銨型(Ammonium)，或四級磷型(Phosphonium)。而陰離子則為 Hexafluorophosphate( $\text{PF}_6^-$ )、Tetrafluoroborate( $\text{BF}_4^-$ )、Tetrafluoromethylsulfonate( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ )、Bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide[ $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ]、Acetate( $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ )及 Halide( $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ )等，如下圖所示：

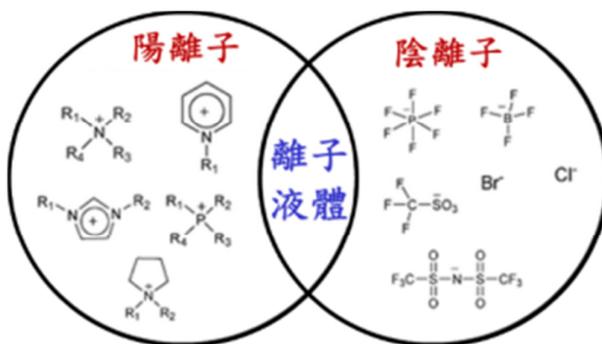


圖 10. 離子液體主要結構

故離子液體的親疏水性、毒性、物理與化學特性皆可經由陰離子與陽離子的組合來控制。透過 Hansen 溶解參數(Solubility Parameters)進行分子設計與木

質素性質相近的離子液體，主要包含三個參數： $\delta_d$ (Dispersion contribution)、 $\delta_p$ (Polar contribution)、 $\delta_h$ (Hydrogen bonding contribution)，如下所示：

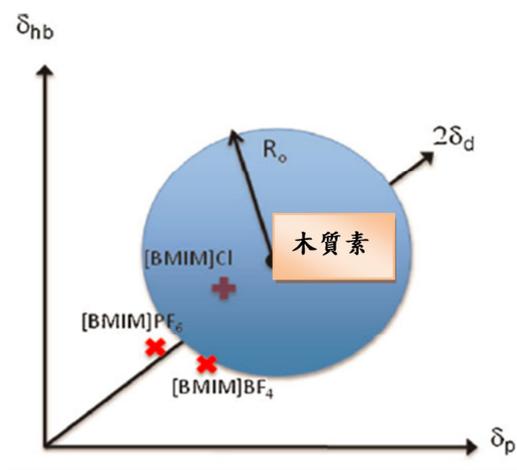
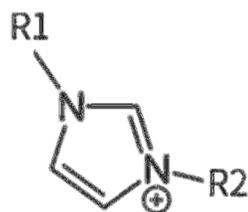


圖 11. 離子液體的 Hansen 溶解參數圖

當所設計的離子液體的 Hansen 溶解參數(Solubility Parameters)與木質素越相近，則兩者的互溶性越佳。基於上述原則，本計畫使用下列範圍之離子溶液均能成功地溶解木質素或纖維素。



其中  
 $R3^{\ominus}$  R1 : C1~C4  
 R2 : C1~C4  
 R3 : F, Cl, Br,  $HSO_4^-$ ,  $HCOO^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $H_2PO_4^-$  ...etc

### 碳纖維製作：

黏膠嫘縈(Viscose Rayon)系碳纖維：對於製作碳纖維而言，嫘縈是重要的來源之一，嫘縈在進行裂解過程中並不需要熔解。但天然產的嫘縈像棉花和苧麻，用來生產碳纖維並不合適，原因是這些纖維皆不連續，方向性較低，內含一些不純材料像木質素，所燒成之碳纖維產率低且機械性質差，因而它們被視為比合成之嫘縈纖維次一等的纖維。用來製造碳纖維最普遍且常用之嫘縈纖維為紡織級嫘縈，它是一種再生的嫘縈，人造絲嫘縈纖維已經廣為做碳化之用。利用嫘縈纖維為原料，經過數高溫碳化後，得到彈性率約 40GPa，強度約為 0.7GPa 之碳纖維；因為嫘縈纖維素纖維加熱處理時不會熔融，若在無氧狀態下的不活性氣體(inert gas)中加熱處理，則可取得碳纖維。將嫘縈纖維紗布或氈毯等原料，洗淨油劑或雜質後，在惰性氣體 (inert gas)  $N_2$  或  $HCl$  加熱處理，由室溫至  $200^{\circ}C$  可急熱昇溫，此時開始脫水，為熱分解重要階段，在  $280^{\circ}C$  時環間之結合力開始切斷，

纖維結晶構造消失，放出 H<sub>2</sub>O、Tar、CO 與 CO<sub>2</sub>；400°C 時為熱分解反應最快，容易形成 4C 之自由離子或 4 環 C。因此碳化作業時必須將螺縲絲放在惰性氣體中，加熱至 400°C 進行熱分解，在此過程中，水份及二氧化碳將逐件脫離，然後再加熱至 1000~1500°C 進行碳化。碳化過程中纖維必須加以延伸以增加分子的順向度。螺縲絲碳化過程中質量的損失很大約 75%。

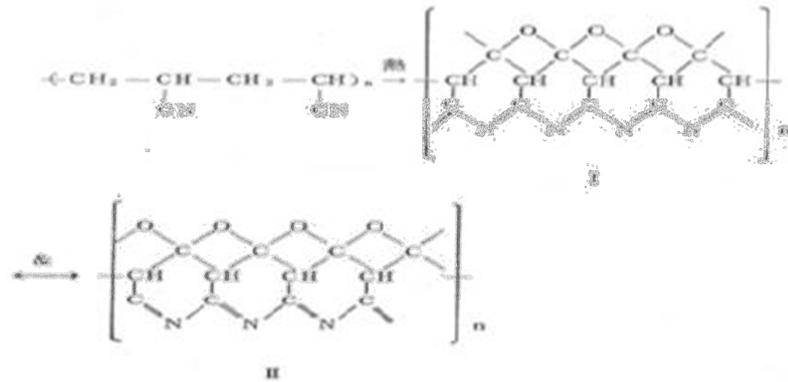


圖 12. 木質素碳纖維製作流程圖

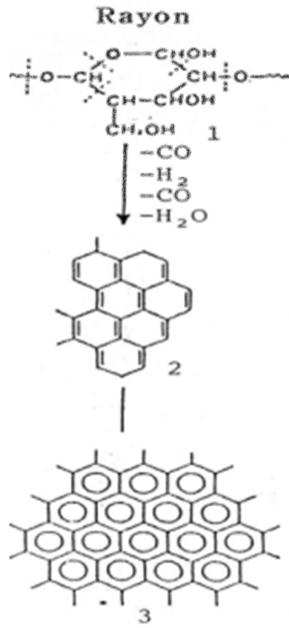


圖 13. 黏膠螺縲(Viscose Rayon)系碳纖維結構

去年的研究已證實木質素製成碳纖維之可行性，今年擬朝向提高木質素碳纖維物性及應用於電池碳氈之可行性研究。在紡絲段評估木質素/纖維素之比例及固含量對纖維物性及碳化效果之影響。在碳化段評估碳化程序及氣氛對改善木質素碳纖維物性之效應。計畫中擬進一步將木質素碳纖維製作成碳氈，分析其相關特性，並與文獻及市售電池用碳氈作比較，評估木質素纖維碳氈應用於電池領域之可行性。

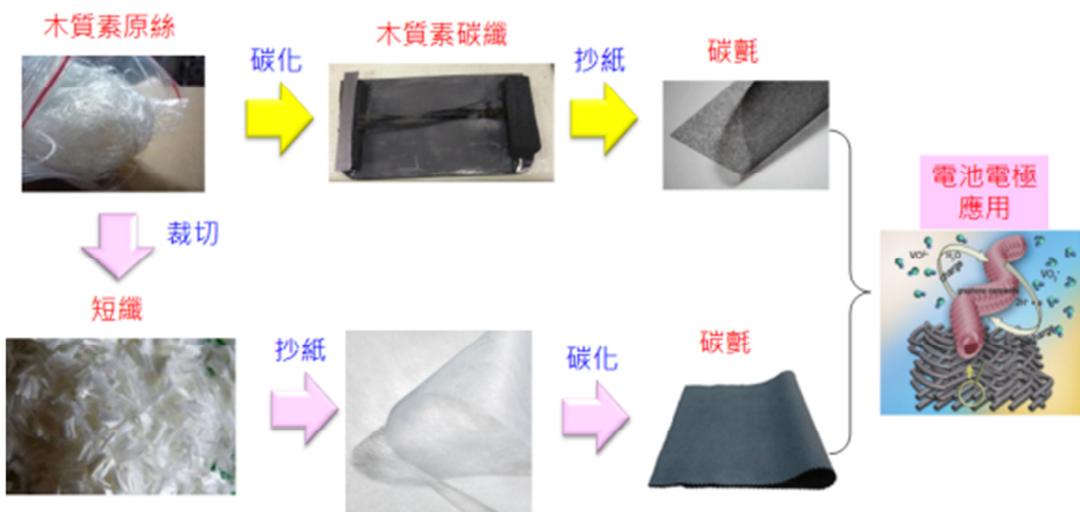


圖 14. 碳氈抄紙製作流程

### 木質素奈米纖維膜製作：

本計畫將利用靜電紡絲(electrospinning)技術開發木質素奈米纖維膜，首先將木質素溶於適當的溶劑，再將此溶液注入毛細管中，並使用高壓電將木質素溶液由毛細管末端噴出形成液柱(jet)後，在橫向強電場作用下，液柱會再分枝噴發成更細小的次微米液柱，待溶劑揮發後可於接地的收集板得微米或奈米級之木質素纖維。

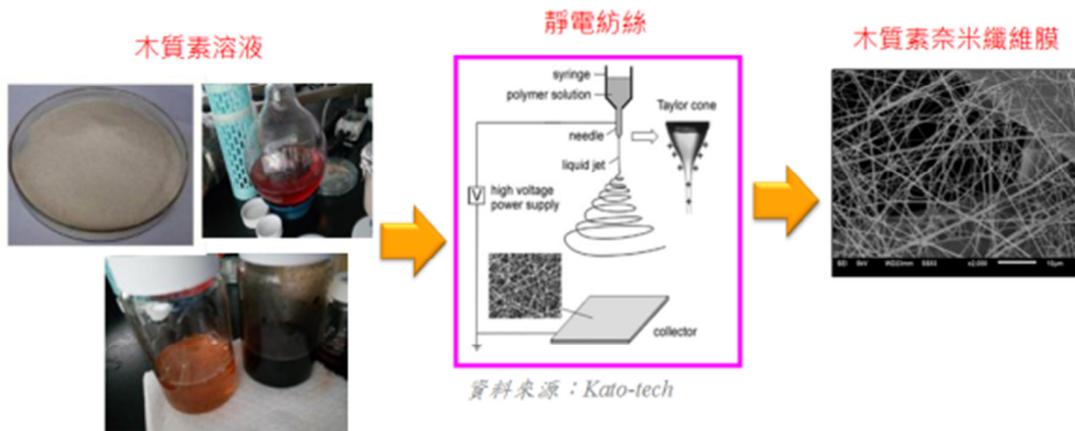


圖 15. 木質素奈米纖維膜開發流程圖

根據文獻報導已有近百種奈米纖維可藉電紡絲法製備成功。比較以上五種製備奈米纖維的技術，發現以電紡絲法最具發展潛力，原因為：(1)奈米纖維種類之多樣性——幾乎任何種類的高分子均可製得奈米纖維，只要能找到適當的溶劑將高分子溶解成稀薄溶液；(2)製程的簡易性——若能尋得適當之加工條件，藉由高壓電場的電力效應即可製得。在電紡絲法中重要的控制變因為：高分子溶液黏度和彈性、高分子分子量、高分子濃度、溶液導電度、溶液表面張力、溶劑沸點、高分子/溶劑之交互作用參數、電場強度、溶液流量、電極板形狀等十個變因，雖然製程簡易，但電紡絲加工過程中牽涉到複雜的高分子流變學、形態學、微觀力學、電學、表面現象等學理，現階段國外對量產電紡絲製程仍是處於起步階段。

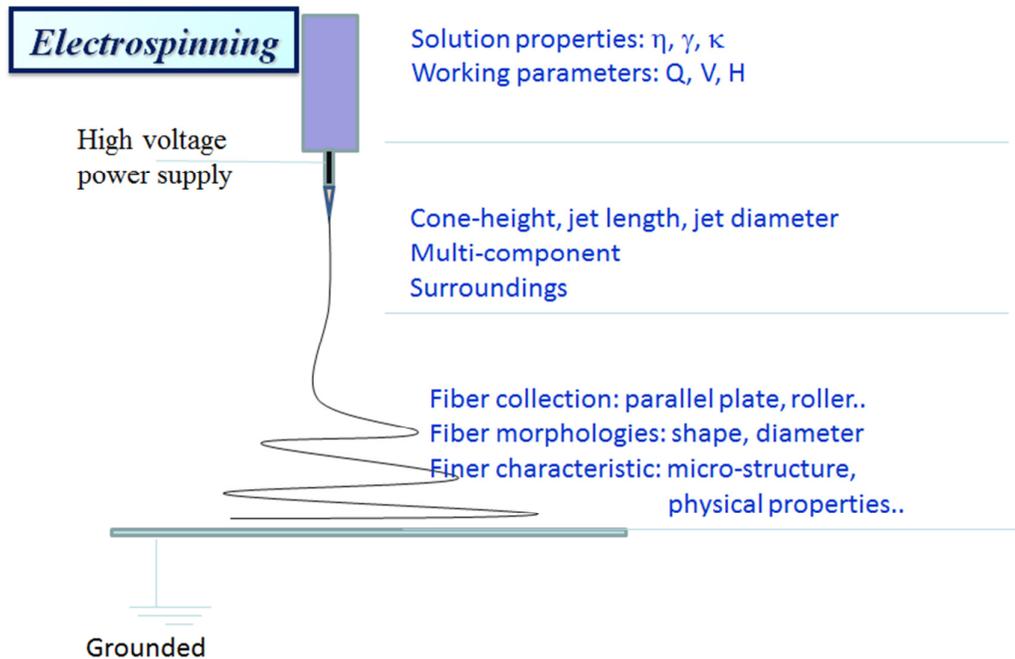


圖 16. 靜電紡絲奈米纖維示意圖

靜電紡絲法是可以非常簡單地製作奈米纖維的手法，靜電紡絲是利用靜電力 (Electrostatic forces) 去延伸溶液，進而使之凝固成絲。不過也像傳統的紡絲一樣，只要溶液足夠，過程穩定，纖維能延伸的很長。靜電紡絲過程之液柱也是如此，只要沒有發生分裂 (Disruption)，Jet 也能連續產生纖維。對於典型的靜電紡絲設備，包括三個主要部分：(1) 高壓電供應器：可以為提供正電或負電之高壓電供應器；(2) 注射器：可固定供應量及供應速率之注射器，且包含毛細管或細針，可幫助溶液之餵出；(3) 收集器：具導電性的收集器，可為各式各樣的形狀，像平版，滾輪等。

奈米纖維化的最大優點是表面積迅速增大，假設利用奈米纖維製作  $100\text{cm}^2$ 、厚  $1\text{mm}$  的面料時，對表面積的變化進行概算的結果：若纖維直徑達  $100\text{nm}$  時，表面積達兩萬倍；纖維直徑為  $10\ \mu\text{m}$  時，表面積達 200 倍。若在奈米纖維表面能析出觸媒，就可利用其大表面積，充分發揮觸媒的效果，也可以在奈米纖維表面賦加擁有機能性的官能基。利用此種奈米纖維所形成的膜材除了具備高性能之外，對小型化也有幫助。

在產業應用方面，目前全球奈米纖維產品尚未普及化，其中過濾產品市場略現雛型，與一般規格的纖維相較，次微米等級的較小直徑纖維在相同的過濾條件壓降下，其過濾效率明顯提升。目前已有廠商將奈米尺寸纖維應用在濾材產業，並有商業化產品問世。在不影響滲透效能的情況下，奈米纖維尺寸所製成的濾材可明顯提升過濾效率。經過多次實驗室測試及實際操作環境下的驗證，奈米纖維濾材除了可以提升過濾效能外，還可以提升濾材壽命，所以奈米纖維過濾基材可以使用在更多的應用環境及污染源範圍。

本計畫將以核研所純化之木質素為原料，評估木質素經溶劑溶解後，以靜電紡絲技術製成奈米纖維膜，或將木質素添加於奈米纖維中，計畫中擬建立木質素奈米纖維膜之原料配方技術及靜電紡絲製程技術，藉由各式特性分析如纖維直徑、孔徑分析等，評估木質素奈米纖維膜可能之應用領域，並與文獻及市售產品作比較，擴展木質素纖維之衍生應用。

## 二、預定進度

工作項目	年月										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
第 1 季： (1)文獻探討及計畫執行規劃 (2)木質素紡絲製程優化評估與性質測試						※1					
第 2 季： (1)木質素纖維碳化製程優化評估與碳氈試製 (2)木質素靜電紡絲原料配方開發							※2				
第 3 季： (1)木質素碳氈製程優化與特性分析 (2)木質素奈米纖維膜製程開發與特性分析								※3			
第 4 季： (1)木質素碳氈應用性評估 (2)木質素奈米纖維膜應用性評估 (3)結案報告											※4
工作進度估計百分比 ( 累 積 數 )	%	%	%	%	%	30%	45%	60%	70%	80%	100%

<p>預定查核點</p>	<p>※1 第 1 季： (1)文獻探討及計畫執行規劃:提交委託計畫書，並完成國內外木質素碳纖維應用及製備碳氈等相關文獻整理及計畫執行規劃 (2)木質素紡絲製程優化評估與性質測試：完成木質素/纖維素原料比例 2 組及紡絲液固含量配方 2 組，評估紡絲條件(對比對照組)與纖維性質(SEM、熱穩定性、纖維長徑比及分子量等)分析報告</p> <p>※2 第 2 季： (1)木質素纖維碳化製程優化評估與碳氈試製：完成木質素纖維碳化製程 2 組(對比對照組)及碳纖維性質(電子顯微鏡、BET 比表面積、抗拉強力(&gt;0.1GPa)、熱重分析、熱示差掃描及機械性質等)分析，評估製作碳氈之可行性 (2)木質素靜電紡絲原料配方開發：完成木質素靜電紡絲原料配方 2 組，評估靜電紡絲條件如電壓、收集距離、紡絲液濃度等參數影響分析</p> <p>※3 第 3 季： (1)木質素碳氈製程優化與特性分析：完成木質素纖維碳化製程 2 組及碳氈性質分析如基重、厚度、碳含量(&gt;90%)、灰份含量(&lt;0.4%)等 (2)木質素奈米纖維膜製程開發與特性分析：完成木質素靜電紡絲製程 2 組及奈米纖維性質分析如基重、厚度、電子顯微鏡、熱重分析、BET 表面積機械性質、親疏水性等</p> <p>※4 第 4 季： (1)木質素碳氈應用性評估：完成木質素碳氈 2 組及應用性分析如熱傳導度(&gt;0.1W/mk)、抗拉強力測試、BET 比表面積、透氣度等，與市售碳氈特性比對評估報告 (2)木質素奈米纖維膜應用性評估：完成木質素奈米纖維膜 2 組及應用性分析如抗拉強力、孔徑分析、過濾效率、壓損、透氣度等，整合木質素奈米纖維文獻資料比對並評估應用領域 (3)結案報告</p>
<p>說明：1. 工作項目請視計畫性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。 2. 「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定：(1)工作天數，(2)經費之分配，(3)工作量之比重，(4)擬達成目標之具體數字。 3. 每季之「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。</p>	

## 參、主要發現與結論

### 一、結果與討論

#### (一) 木質素纖維碳氈開發

本研究所使用濕式紡絲製程的流程如下圖，共分為溶解、過濾、脫泡及抽絲 4 大步驟。



圖 17.濕式紡絲流程

首先在木質素溶液配置部分，其流程如下：

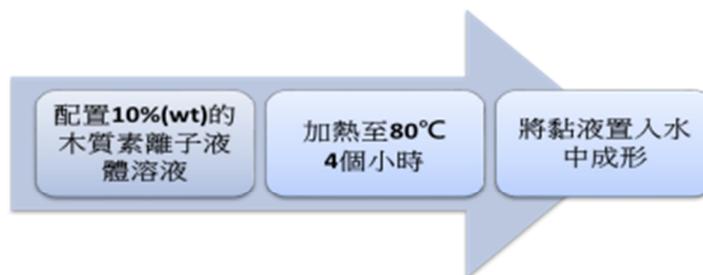


圖 18.木質素溶解流程

- 抽絲溶液製作：將材料放入燒杯中，加入離子溶液並攪拌成糊狀，之後每小時加入離子溶液攪拌反應至 10wt% (圖 19)。
- 灰分含量：將所得之酸洗木質素放入高溫烤箱灰化 4 小時後取出，放入乾燥中冷卻並秤得灰分之重量。
- 加熱至 80°C 連續 4 小時溶解，進行過濾形成黏液。



圖 19. 木質素紡絲液

依據去年的委託研究，我們探討了4款核能研究所純化之木質素LC-2、LC-3、LC-4及LC-5溶解於離子溶液中，進行濕式紡絲的可行性，紡絲機構如圖20所示，採用單孔紡絲板，孔徑0.15mm，紡絲液溫度80°C，吐出量2.5g/min，凝固浴為25°C的水，捲取速度10m/min。紡絲試驗結果整理如表1，結果顯示LC-2、LC-3、LC-4可紡絲成形，但是成形強度不高，所以建議後續加入易成形的材料(如木漿纖維素)，以利後續抽絲流程。雖然LC-5溶解後可以直接紡絲，但是纖維存在許多孔隙(圖21)，造成強力不佳。



圖 20. 濕式抽絲機與捲取實驗機

表 1. 木質素/離子溶液之濕式紡絲情況

木質素樣品	成形情況	討論
LC-2	尚可	雖然此三種樣品可成形，但是成形強度不高，所以建議後續加入易成形的材料(如木漿纖維素)以利後續抽絲流程
LC-3	尚可	
LC-4	尚可	
LC-5	可	此木質素無需添加其他材料，只要利用離子水溶解即可後續抽絲流程

- 前三種加入其他纖維素，可以複合成分加以抽絲。
- 現階段LC-2跟LC-3灰分殘留較多比較有機會得到碳纖，所以LC-2跟LC-3然比較適合作後續實驗。

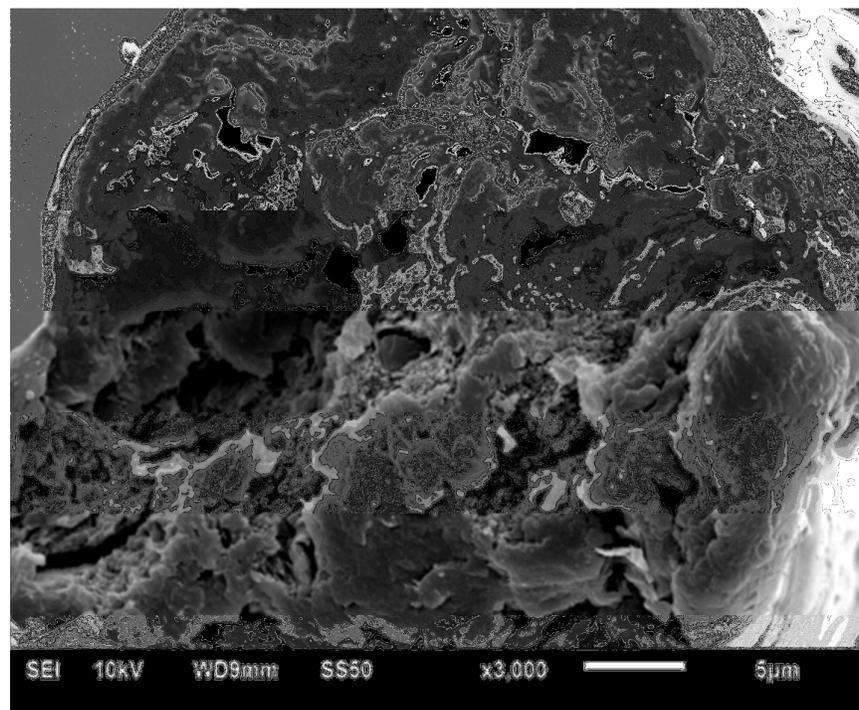
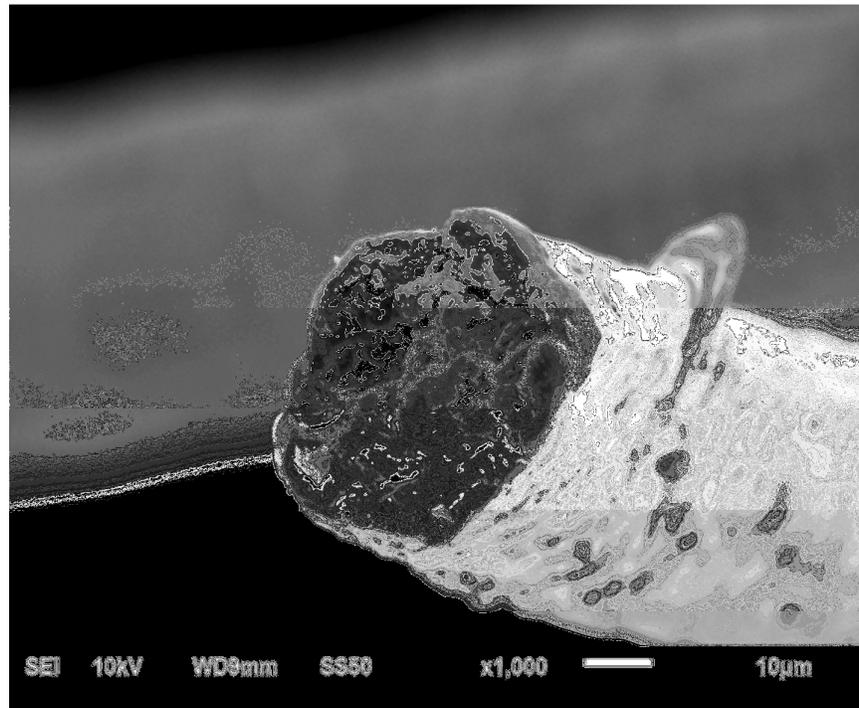


圖 21. LC-5 木質素纖維之 SEM 圖

比較LC-2與LC-5的聚合度與分子量，LC-2為高純度的木質素，聚合度(DP)為11.2，分子量1182，經過紡絲後聚合度與分子量維持不變。LC-5含少量纖維素，其聚合度為76，分子量12312，經過紡絲後聚合度與分子量僅些微下降。顯示以離子溶液來溶解木質素/纖維素進行紡絲並不會造成木質素/纖維素降解，是一極具發展潛力的綠色溶劑。

表2. LC-2與LC-5紡絲前後之聚合度、分子量比較

紡絲前分子量	LC-2	LC-5
平均滯留時間(秒)	13.76	17.56
相對黏度(t/t0) t0=13.33 秒	1.03	1.31
內生黏度 ( $[\eta]$ )	0.084	0.57
聚合度 (DP <sub>v</sub> )	11.2	76
分子量(DP <sub>v</sub> *162)	<b>1814</b>	<b>12312</b>

紡絲後分子量	LC-2	LC-5
平均滯留時間(秒)	13.74	17.42
相對黏度(t/t0) t0=13.33 秒	1.03	1.306
內生黏度 ( $[\eta]$ )	0.084	0.564
聚合度 (DP <sub>v</sub> )	11.2	75.2
分子量(DP <sub>v</sub> *162)	<b>1814</b>	<b>12182</b>

再由熱重分析(TGA)測試得知LC-2在氮氣下以20°C/min升溫到900°C後(圖22)，其產率為17.6%，也代表LC2的碳化率。100°C以前可能是木質素內含的水分或溶劑，而100~300°C為最大的熱裂解重量損失區，主要為木質素內的大分子裂解為小分子。300°C以後為木質素的芳香環的開環或縮聚，最後再變為焦炭。

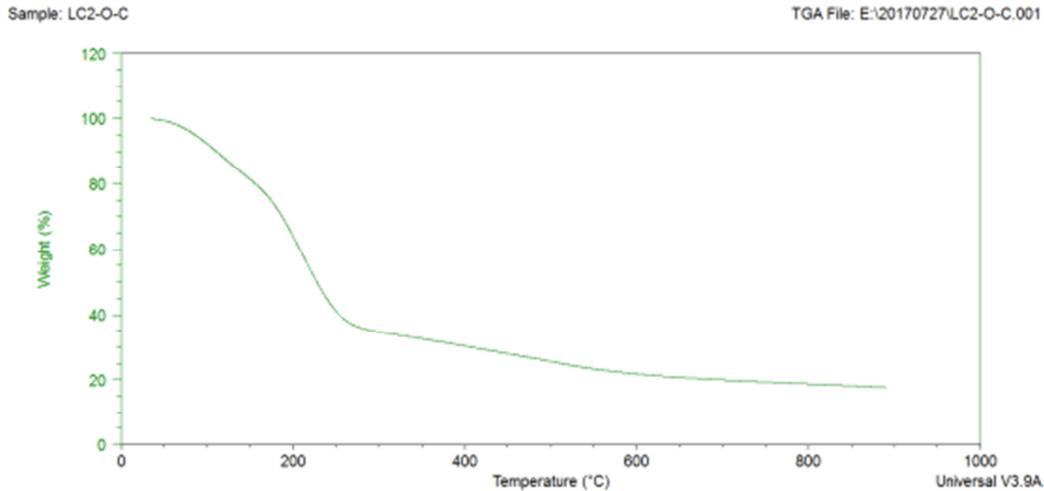


圖22. LC-2木質素的TGA分析

對比純纖維素纖維的TGA分析(圖23)，在氮氣下以20°C/min升溫到900°C其產率為2.18%。150°C以前可能是纖維素的水受熱蒸發，而300~400°C為最大的熱裂解重量損失區，主要為纖維素內的大分子裂解為小分子，快速的熱裂解會生成大量的可燃氣體和焦油並隨著通入的氮氣氣體排出

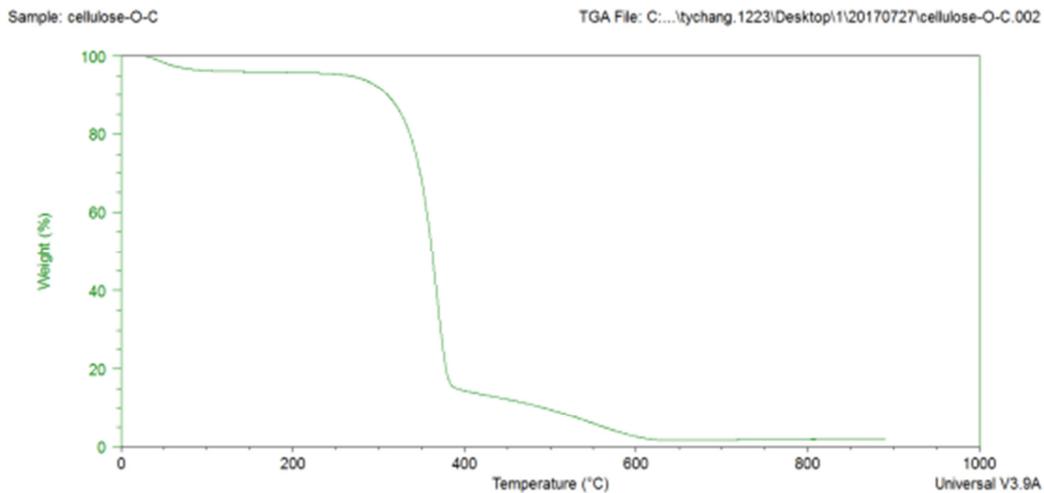


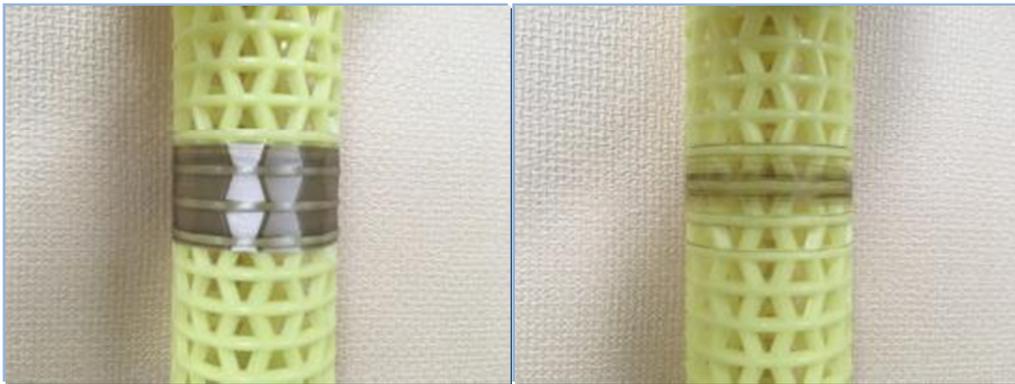
圖23. 纖維素的TGA分析

LC-2是4款木質素中木質素含量最高的，因此在今年的研究中，我們以LC-2添加到纖維素/離子溶液中，進行濕式紡絲製備木質素/纖維素複合纖維。首先，在固含量部分，我們選擇聚合度約700、分子量約12000的溶解級纖維素，配置10%與12.5%纖維素/離子溶液的紡絲液，經過紡絲試驗後發現10%固含量的紡絲連續性及穩定性都優於12.5%溶液，12.5%溶液由於黏度高，較容易斷絲，且均勻性稍差，因此後續均配置固含量10%的紡絲液。木質素/纖維素的比例則比較5%與10%的紡絲效果及纖維性質。

表3. 紡絲液固含量與木質素/纖維素比例

編號	成分	固含量	紡絲性
1	纖維素	10%	連續穩定
2	纖維素	12.5%	均勻性不佳
3	5%木質素/纖維素	10%	連續穩定
4	10%木質素/纖維素	10%	容易斷絲

圖24為5%與10%木質素/纖維素複合纖維的照片，5%可以連續紡絲達1小時以上，而且5%的纖維也比10%均勻。10%的木質素/纖維素纖維的紡織連續性比5%差，10%的最大紡絲連續時間約10分鐘，所以如果以量產可行性的角度來判斷，建議木質素/纖維素纖維的木質素比例可以控制在5%左右。

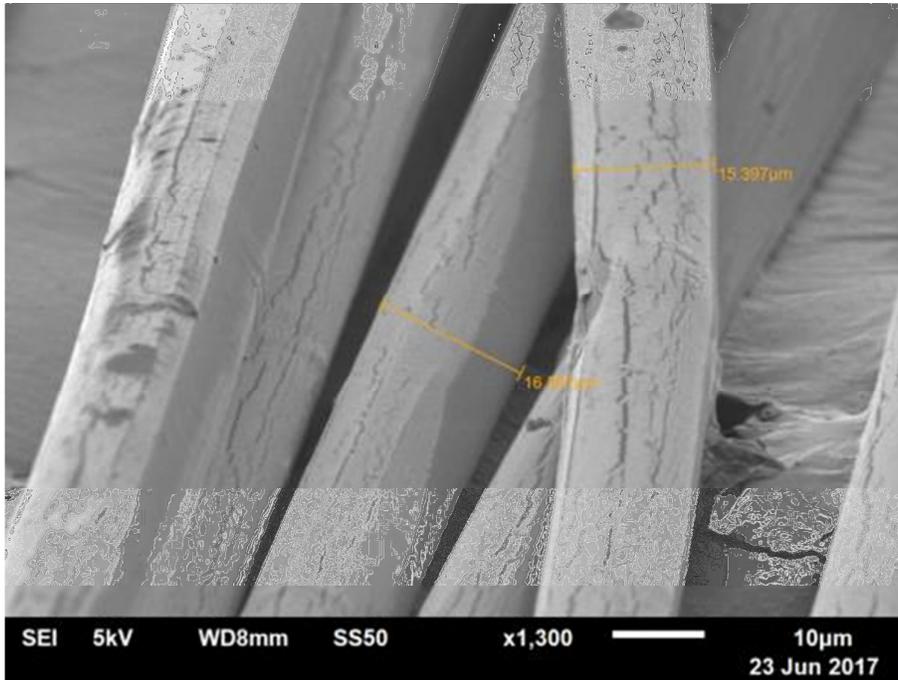


(1) 5%木質素/纖維素複合纖維

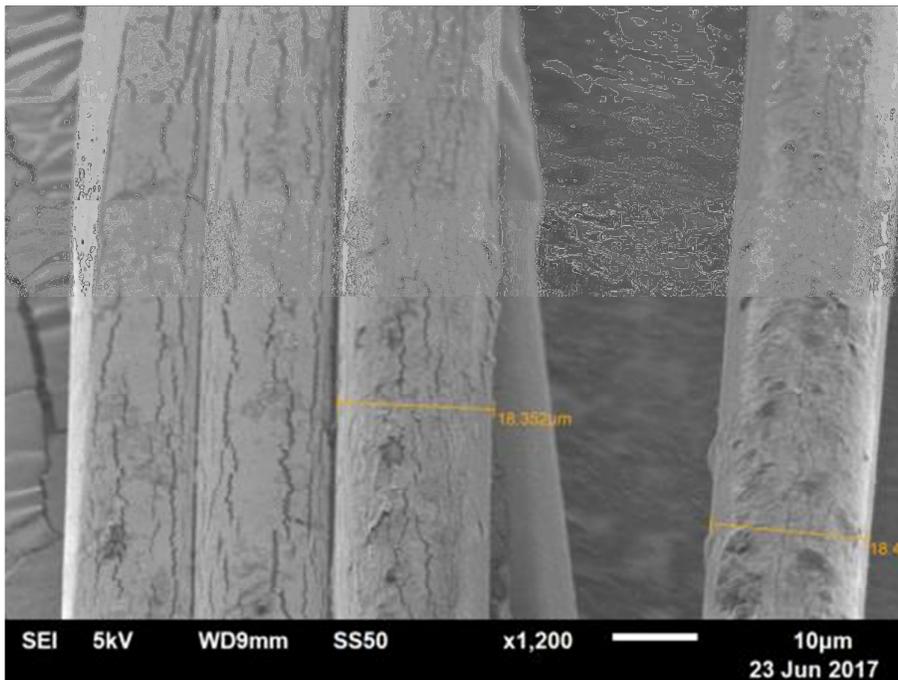
(2) 10%木質素/纖維素複合纖維

圖24. 木質素/纖維素複合纖維之照片

圖25為5%與10%木質素/纖維素複合纖維的SEM照片，5%木質素/纖維素複合纖維的平均纖維直徑為15.7 $\mu\text{m}$ ，10%的木質素/纖維素纖維的平均直徑為18.4 $\mu\text{m}$ 。當紡絲液的木質素含量增加時，纖維表面會愈粗糙也比較不均勻，直徑也會略增加。



(1) 5%木質素/纖維素複合纖維



(2) 10%木質素/纖維素複合纖維

圖25. 木質素/纖維素複合纖維之SEM照片

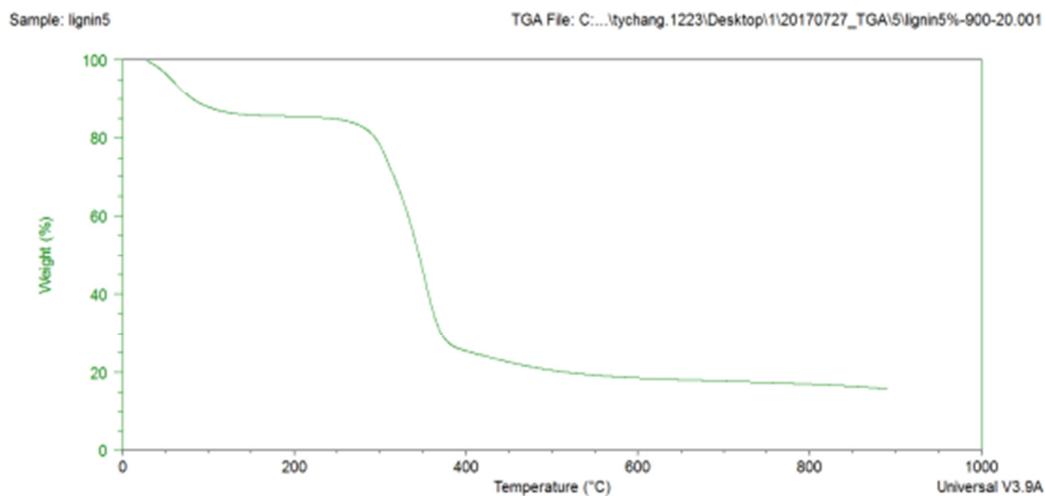
我們分別分析5%與10%木質素/纖維素複合纖維的物性。5%木質素/纖維素纖維的纖維細度2.58d、強度3.38gf/d、伸度5.15%，而10%木質素/纖維素纖維的纖

維細度6.02d、強度2.61gf/d、伸度8.90%，顯示當木質素增加時，強度略為下降，伸度跟細度變化會更不穩定，表示木質素增加時會使纖維不均勻。

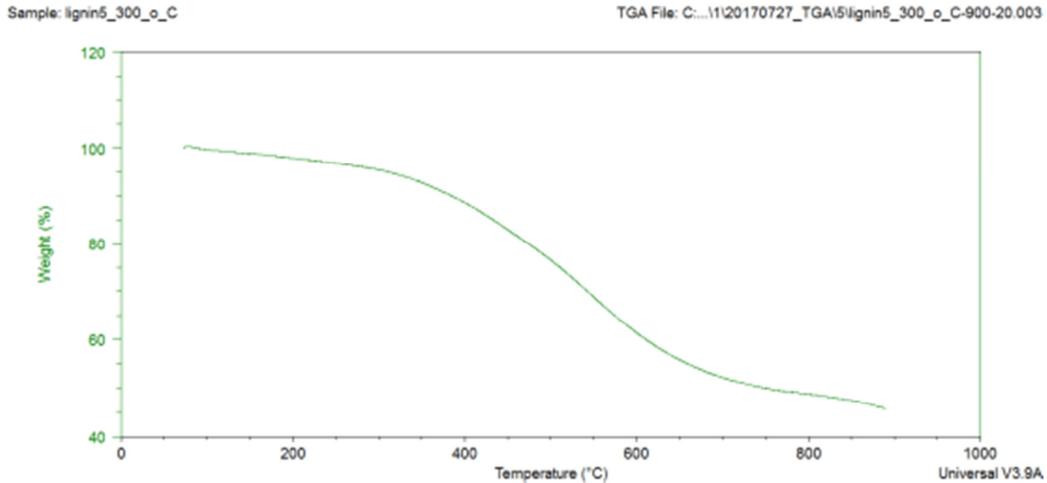
表4. 木質素/纖維素複合纖維的物性比較

木質素成分	5%	10%
纖維細度(d)	2.58 (±0.18)	6.02 (±2.41)
纖維強度(gf/d)	3.38 (±0.28)	2.61 (±0.50)
纖維伸度(%)	5.15 (±0.84)	8.90 (±2.0)

我們利用TGA測試木質素/纖維素複合纖維之熱穩定性，如圖26所示，5%木質素/纖維素複合纖維在氮氣下以20°C/min升溫到900°C，其產率為15.8%。150°C以前可能是纖維的水份受熱蒸發。而300~400°C為最大的熱裂解重量損失區，主要為纖維內纖維素的大分子裂解為小分子。400°C以後為纖維內的木質素芳香環的開環或縮聚反應，最後再變為焦碳。若先將5%木質素/纖維素複合纖維以空氣下300°C穩定化後，再於氮氣下以20°C/min升溫到900°C，可以觀察到原來300~400°C為最大的熱裂解重量損失區變得平緩，顯示穩定化後可以使纖維收縮減緩。



(1) 5%木質素/纖維素複合纖維在氮氣下的TGA分析



(2) 5%木質素/纖維素複合纖維經空氣下300°C穩定化後，在氮氣下的TGA分析

圖26. 木質素/纖維素複合纖維之TGA分析

以10%木質素/纖維素複合纖維進行TGA熱重分析，如圖27所示，在氮氣下以20°C/min升溫到900°C，其產率為18%。150°C以前可能是纖維的水份受熱蒸發。而300~400°C為最大的熱裂解重量損失區，主要為纖維內纖維素的大分子裂解為小分子。400°C以後為纖維內的木質素芳香環分子的開環或縮聚反應，最後再變為焦炭。

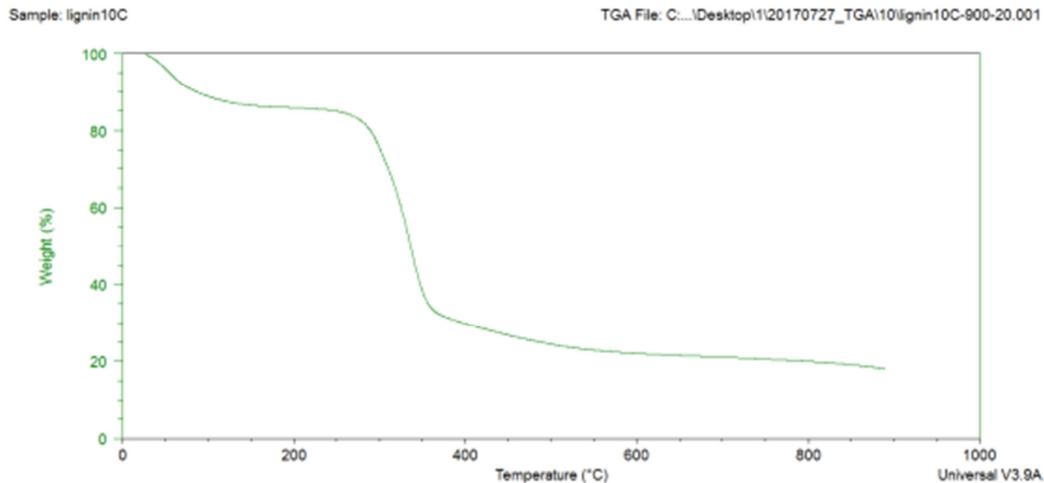


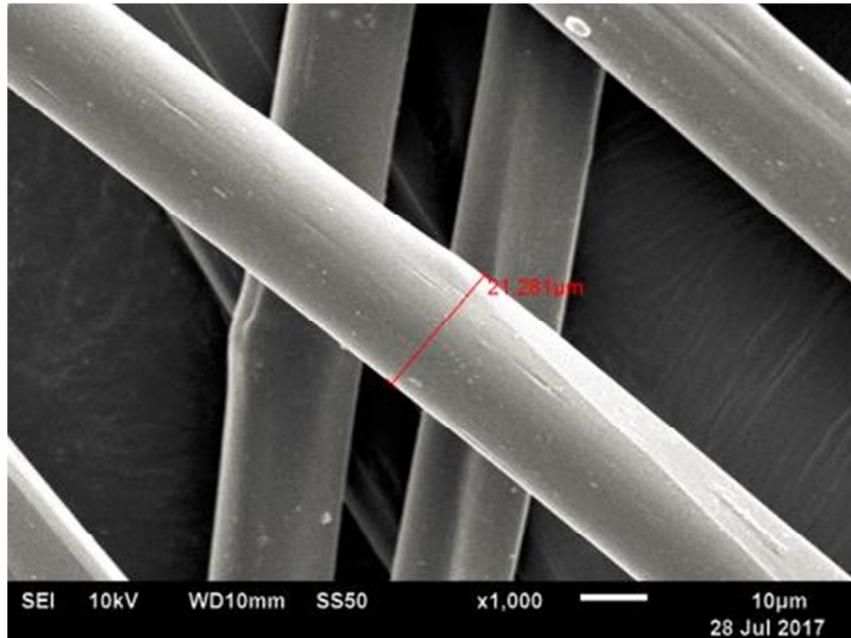
圖27. 10%木質素/纖維素複合纖維之TGA分析

表5為5%與10%木質素/纖維素複合纖維的TGA熱重分析整理。氮氣下，5%木質素/纖維素複合纖維在600°C時的餘重為18.6%，在900°C時的餘重為15.8%。在氧氣下，在900°C的餘重為0.2%。表示以600°C碳化時的碳含量為97%，灰份含量為0.2%。

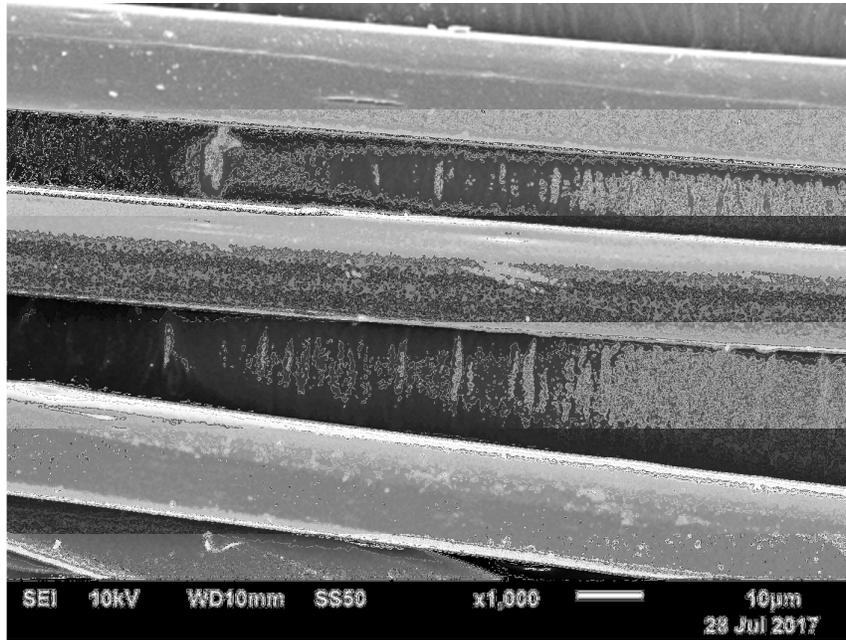
表5. 木質素/纖維素複合纖維之TGA數據整理

木質素成分	5%	10%
600°C 餘重	18.6%	22.0%
900°C 餘重	15.8%	18.0%

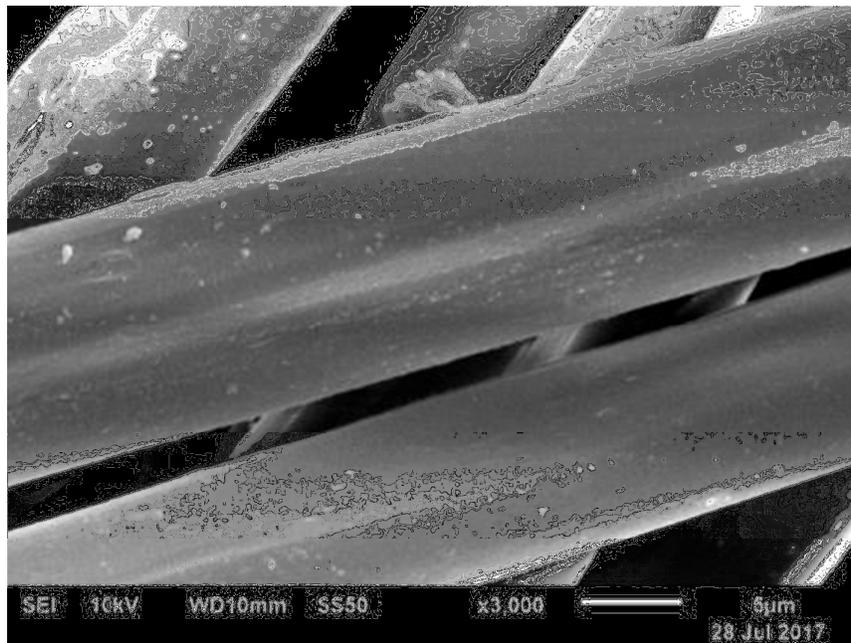
5%木質素/纖維素複合纖維分別在空氣下250°C與300°C進行穩定化，如圖28所示，5%木質素/纖維素複合纖維的直徑約21.3 $\mu\text{m}$ ，以SEM觀察經250°C與300°C穩定化處理的5%木質素/纖維素複合纖維，表面上未觀察到明顯孔洞，代表纖維沒有過度氧化。



(1) 5%木質素/纖維素複合纖維



(2) 5%木質素/纖維素複合纖維經空氣下250°C穩定化

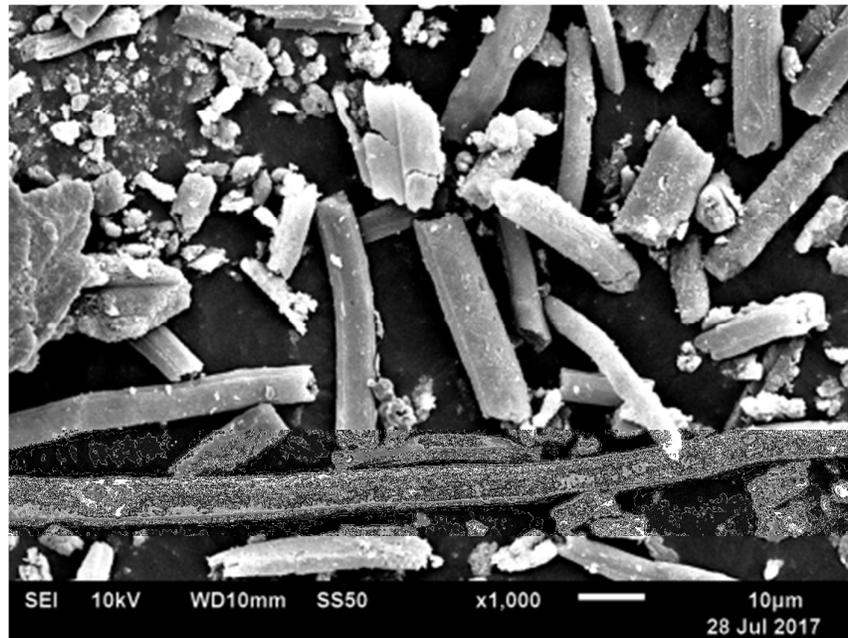


(3) 5%木質素/纖維素複合纖維經空氣下300°C穩定化

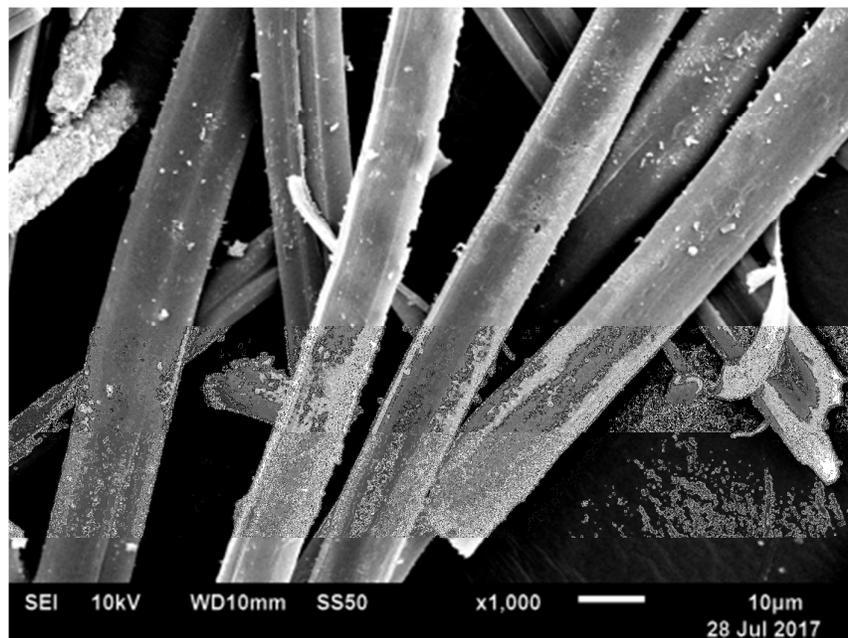
圖28. 5%木質素/纖維素複合纖維經穩定化之SEM分析

5%木質素/纖維素複合纖維直接在氮氣下900°C進行碳化，以SEM觀察纖維未經穩定化處理即進行碳化(如圖29所示)，纖維未經穩定化將纖維分子充分交聯，造成直接碳化後無法保持完美的形狀，故纖維的結構與強度都不佳。先經250°C穩定化處理後，纖維分子充分交聯獲得穩定化，可使900°C碳化後能保持完整的

形狀，故纖維的結構與強度都較佳，顯示穩定化程序對後續的碳化過程扮演重要的角色。



(1) 5%木質素/纖維素複合纖維經氮氣下900°C碳化



(2) 5%木質素/纖維素複合纖維經空氣下250°C穩定化，再經氮氣下900°C碳化

圖29. 5%木質素/纖維素複合纖維經碳化之SEM分析

我們將5%木質素/纖維素複合纖維先經250°C穩定化處理後，再經600°C碳化後，以拉伸試驗機測試纖維的抗拉強力，如圖30所示，抗拉強力為215 MPa，模數為30 GPa。藉由氮氣等溫吸附、脫附實驗分析纖維碳化後的比表面積約為150 m<sup>2</sup>/g，平均孔徑約2.2 nm，顯示碳化纖維的比表面積不大，若經過適當活化後，比表面積可以達1000m<sup>2</sup>/g以上。

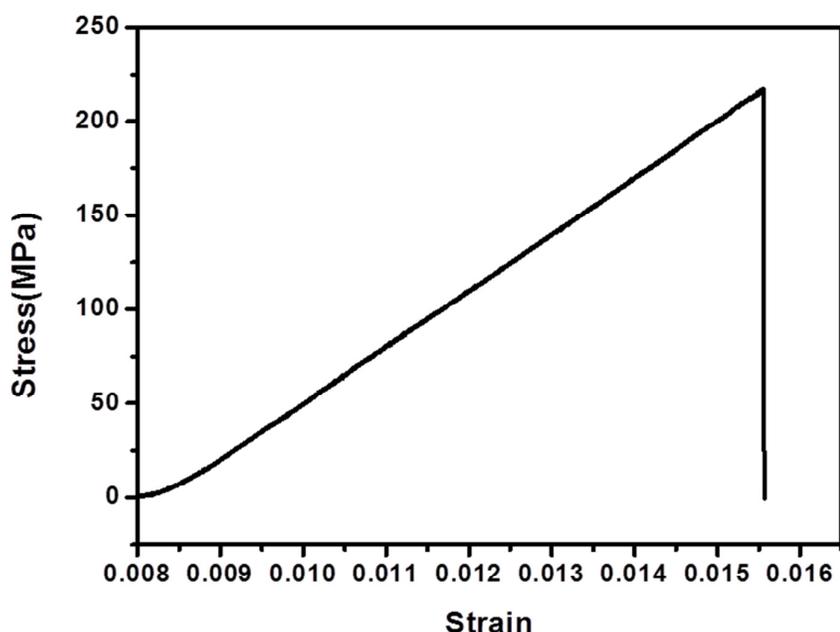


圖30. 5%木質素/纖維素複合纖維經碳化之抗拉強力分析

根據上述實驗結果，木質素/纖維素複合纖維由於碳化後的強力不足，容易斷裂，不適合先碳化再製成碳氈的方法。因此，後續嘗試先以溼式抄紙的方式製作成不織布，再進行碳化。我們先將5%木質素/纖維素複合纖維剪成長度5和10 mm的短纖維，懸浮分散在水裡後，利用抽濾方式製作木質素/纖維素複合纖維不織布，最後以稀釋的酚醛樹脂加以固定。不織布先經250°C穩定化處理後，再經600°C碳化。圖31為5%木質素/纖維素複合纖維長度10 mm所製成的不織布與碳氈，碳氈的基重為227 g/m<sup>2</sup>，厚度0.12 mm。由於纖維長度10 mm，在水裡不易完全分散，容易糾結在一起。因此，後續改用長度5 mm的纖維製作不織布，改善在水裡的分散情形。



(1)不織布



(2)碳氈

圖31. 5%木質素/纖維素複合纖維長度10 mm所製成的不織布與碳氈

圖32為5%木質素/纖維素複合纖維長度5 mm所製成的不織布與碳氈，分別以100 g、150 g及200 g纖維抄製成不織布，經過600°C碳化後，碳氈的基重分別為217 g/m<sup>2</sup>、292 g/m<sup>2</sup>及415 g/m<sup>2</sup>，其基重、厚度整理與表6。依據前述以600°C碳化時的碳含量為97%，灰份含量為0.2%。



100 g纖維

150 g纖維

200 g纖維

(1)不織布



100 g纖維碳化

150 g纖維碳化

200 g纖維碳化

(2)碳氈

圖32. 5%木質素/纖維素複合纖維長度5 mm所製成的不織布與碳氈

表6. 木質素/纖維素複合纖維碳氈之基重、厚度整理

編號	#1	#2	#3
基重(g/m <sup>2</sup> )	217	292	415
厚度(mm)	0.23	0.24	0.25

由抽濾實驗結果可以得知，木質素/纖維素複合纖維能夠分散在水中，然後抄製成不織布。為了獲得更大面積的不織布，我們改以自行設計的批次抄紙機構製作30 cm x 30 cm的不織布，其構造如圖33所示，由一20 L壓克力水槽和下方的不銹鋼濾網以及排水槽所組成。首先將5%木質素/纖維素複合纖維剪成長度5 mm的短纖維，懸浮分散在5 L的水裡，測試短纖維在2 min內不會沉降，成為一穩定的懸浮液(如圖34所示)，再倒入壓克力水槽中，並加入水15 L的水，藉由打開排水閥，利用水分的重力使短纖維均勻地沉積在不銹鋼濾網上。



圖33. 批次抄紙機構照片



圖34. 短纖維均勻分散情形

以纖維直徑35-40  $\mu\text{m}$ 的木質素/纖維素複合纖維，剪成長度5 mm的短纖維抄製後，發現纖維不易彼此糾結，使不織布的強力相當弱，難以和不銹鋼濾網分離，

如圖35所示。



不織布照片



局部放大照片

圖35. 木質素/纖維素複合纖維(直徑35-40  $\mu\text{m}$ )抄製的不織布

接著我們改以纖維直徑15-20  $\mu\text{m}$ 的木質素/纖維素複合纖維，剪成長度10 mm的短纖維抄製後，纖維間能夠彼此相互糾結，改善了不織布的強力，如圖36所示。經過氮氣氛下600 $^{\circ}\text{C}$ 碳化後，其基重約為45  $\text{g}/\text{m}^2$ 。雖然不織布隨著非碳成分燒解，致使重量和尺寸減低，仍能維持完整的樣貌。



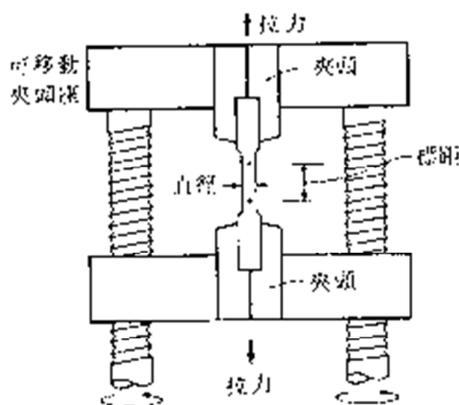
不織布照片



碳化後照片

圖36. 木質素/纖維素複合纖維(直徑約15-20  $\mu\text{m}$ )抄製的不織布及碳氈

碳化後的木質素碳氈基重約為 $50 \text{ g/m}^2$ ，將樣品裁成 $5 \text{ cm}$ 寬，以拉伸試驗機測試其抗拉強度。抗拉強度與伸長率是依照CNS 5610方法測試，材料受到拉力時，彈性範圍內及塑性範圍內，抵抗伸長變形的能力及斷裂的特性，拉伸試驗是用來測試材料在靜止狀態承受荷重或受到緩慢增加負荷時的抵抗能力。如圖37所示，木質素碳氈的抗拉強度為 $0.071 \text{ kgf}$ ，斷裂伸長率為 $43.5\%$ 。對照市售碳能科技公司的碳纖維紙基材產品(型號GDS210)，其抗拉強度約為 $12.2 \text{ kgf}$ ；市售CeraMaterials碳纖維紙產品，其抗拉強度約為 $3.3\text{--}9.9 \text{ kgf}$ 。顯示本研究之木質素碳氈不含任何黏著劑，因此抗拉強度較弱，而市售碳纖維紙由於含有黏著劑如Epoxy、PVA或低熔點纖維，可以呈現較好的抗拉強度。



拉伸試驗裝置略圖

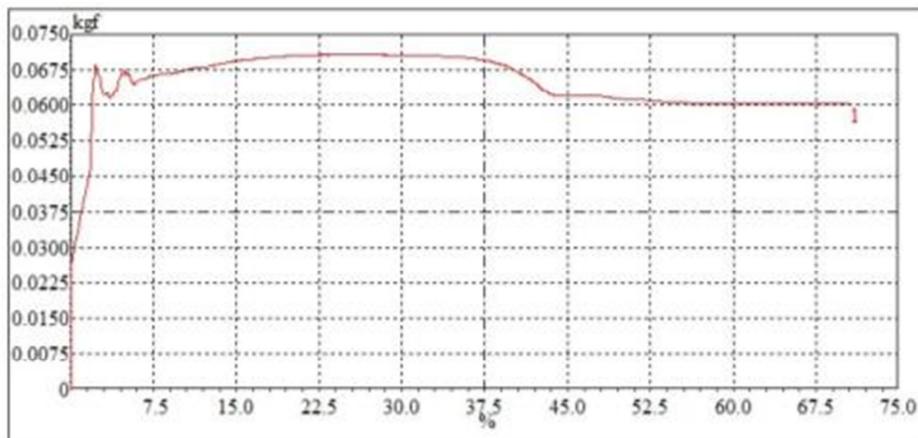


圖37. 木質素碳氈的抗拉強度測試圖

木質素碳氈的透氣度是依照ASTM D737方法測試，使用透氣性試驗儀(圖38)在固定的壓力 $125 \text{ Pa}$ 下，透過碳氈的空氣流量，即每分鐘通過每平方公分碳氈的空氣量，以立方公分表示。經測試，木質素碳氈的平均透氣度為 $210 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$ 。對照市售碳能科技公司的碳纖維紙基材產品(型號GDS210)，其透氣度小於10

$\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$ 。顯示本研究之木質素碳氈不含任何黏著劑，因此具有很好的透氣度，而市售碳纖維紙由於含有黏著劑造成透氣度很低。



圖38. 透氣度試驗儀

比表面積分析測試方法有多種，其中氣體吸附法因其測試原理的科學性，測試過程的可靠性，測試結果的一致性，在各行各業中被廣泛採用。氣體吸附法測定比表面積原理，是依據氣體在固體表面的吸附特性，在一定的壓力下，被測樣品表面在超低溫下對氣體分子具有可逆物理吸附作用，並對應一定壓力存在確定的平衡吸附量。通過測定出該平衡吸附量，利用理論模型來等效求出被測樣品的比表面積。由於實際樣品外表面的不規則性，嚴格來講，該方法測定的是吸附質分子所能到達的顆粒外表面和內部通孔總表面積之和。氮氣因其易獲得性和良好的可逆吸附特性，成為最常用的吸附質。通過這種方法測定的比表面積我們稱之為“等效”比表面積，BET比表面積測定法是建立在Brunauer、Emmett和Teller三人從經典統計理論推導出的多分子層吸附公式基礎上，即著名的BET方程式：

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot (P/P_0)$$

其中P: 吸附質分壓

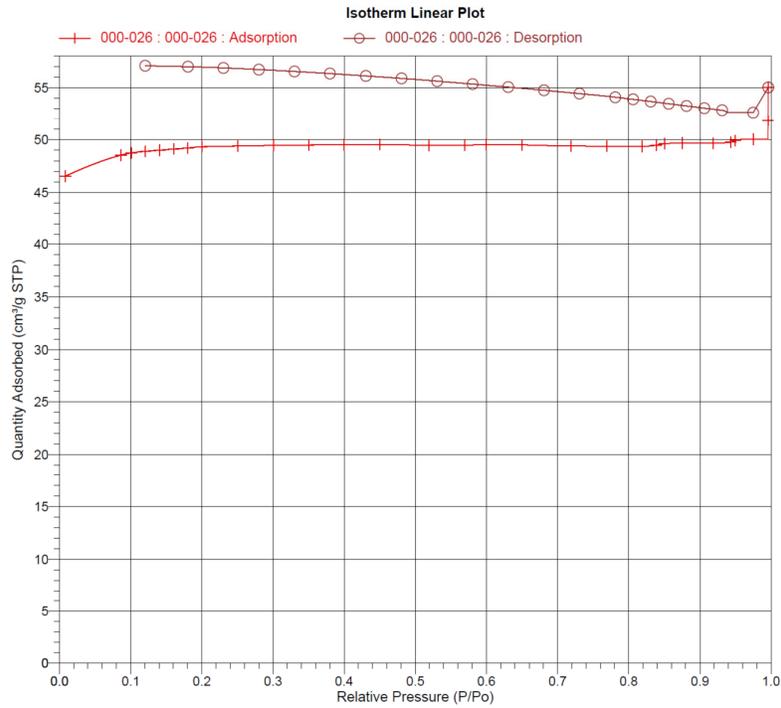
$P_0$ : 吸附劑飽和蒸汽壓

V: 樣品實際吸附量

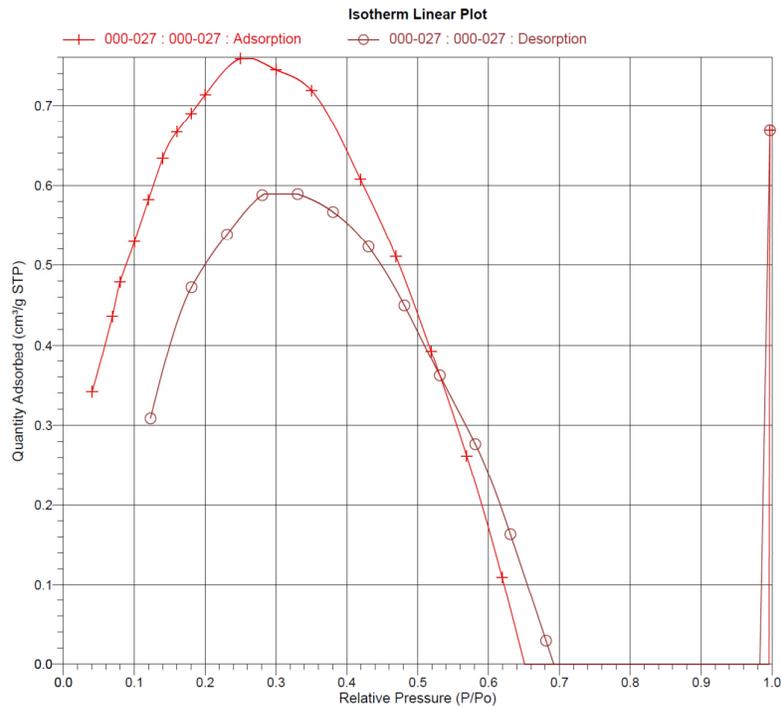
$V_m$ : 單層飽和吸附量

C: 與樣品吸附能力相關的常數

由木質素碳氈的氮氣等溫吸附脫附曲線(圖38(a))，可以計算得到比表面積為 $144.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ，細孔體積為 $0.08 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，細孔孔徑為 $2.2 \text{ nm}$ 。對照市售碳氈(圖38(b))，其比表面積為 $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，無觀察到細孔的存在。顯示本研究之木質素碳氈比市售碳氈具有高比表面積，且在纖維表面存在大量的細孔，未來可應用於吸附、分離等氣體、液體淨化領域。



(a)木質素碳氈的氮氣等溫吸附脫附曲線



(b)市售碳氈的氮氣等溫吸附脫附曲線

圖38. 透氣度試驗儀

木質素碳氈的熱傳導係數是依照ASTM C518方法測試，使用熱傳導儀(圖39)以熱流計法量測，其理論是利用熱通量由上層平台之熱量產生器，經由測試樣品

流至下層平台所建立之溫度梯度反比於測試樣品之熱傳導係數，來量測出測試樣品之熱傳導係數。熱流計法關鍵的誤差控制是在降低徑向的熱量損失(Radial Heat Loss)，使得在測試樣品上所產生的熱量能經由試片傳至下層的熱通量轉換器上。經測試，木質素碳氈的熱傳導係數為0.26-0.28 W/mK。對照市售碳能科技公司的石墨氈產品(型號GF065)，其熱傳導係數為0.1 W/mK。顯示本研究之木質素碳氈具有相當高的熱傳導性。

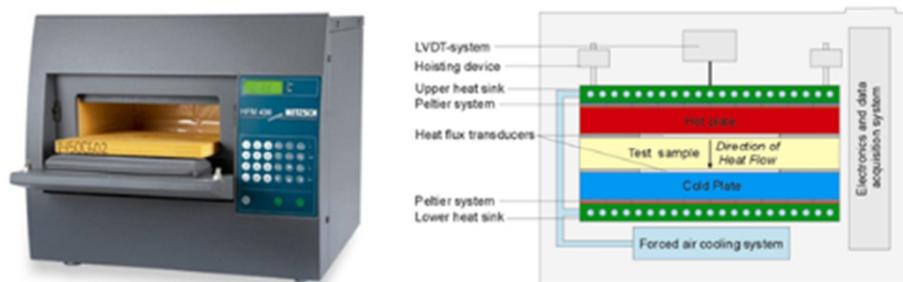


圖39. 熱傳導儀

我們以四點探針測試儀分析木質素碳氈的表面電阻，使用熱傳導儀(圖39)以熱流計法量測，四點探針是最常用來量測薄片電阻的工具，只要在其中兩個探針間加上固定之電流，並同時量測另外兩個探針間之電壓差值，就可以計算出薄片電阻。一般而言，探針之間隔為1mm。經測試，以600°C碳化的木質素碳氈的表面電阻約為 $1.1-1.6 \times 10^7 \Omega/\square$ ，雖然高於市售PAN系碳氈(約 $1 \times 10^3 \Omega/\square$ )，但一般抗靜電材料其表面電阻會介於 $10^7-10^{13} \Omega/\square$ 之間(圖40)，因此本研究之木質素碳氈已經足以應用於抗靜電應用，未來若能提高碳化溫度使電阻降低，將能拓展導電相關領域如電池電極等產品應用。



圖39. 四點探針測試儀

表面電阻係數範圍與導電材料關係

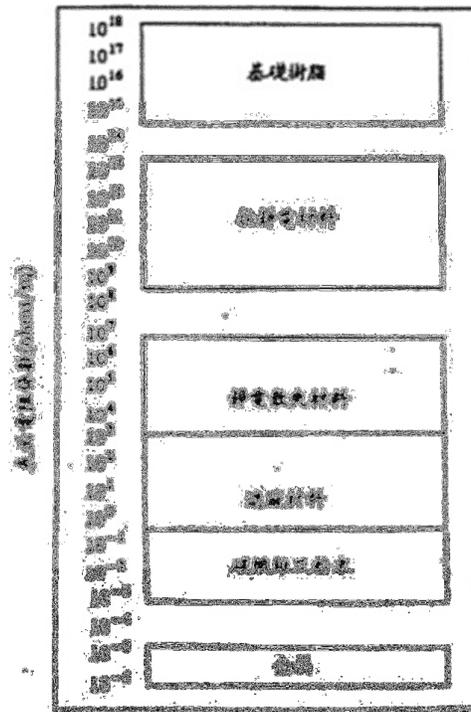


圖40. 表面電阻係數範圍與導電材料關係

本研究以核能研究所純化之木質素為原料，開發木質素纖維碳氈。經過不斷地實驗，已找出木質素纖維的適當紡絲條件和抄製不織布條件，並且完成高溫碳化處理製得木質素碳氈。透過各式特性評估，可整理出下列幾項木質素碳氈的產品應用領域：

1. 電磁波遮蔽應用：

特性

- 質地柔軟，容易加工成型。
- 抗酸、抗鹼、耐化學腐蝕。
- 重量輕、厚度薄、可扭曲，易於加工貼合。
- 具阻燃性，纖維本身不會有熔融、脆化之現象，是很好的不燃材料。

應用範疇

- 手機電磁波之吸收遮蔽。
- 孕婦及家庭主婦對電磁波之防護。
- 電磁爐及微波爐電磁波之遮蔽。
- 視訊及通訊產品電磁干擾之解決。
- 醫療儀器設備電磁干擾之解決。

- EMI/EMC電磁干擾之解決。
- 汽車電子裝置遮蔽材。
- 遮蔽用建材（壁材、遮蔽布、地板材、天井材、圍簾）。
- 電磁波隔離室、箱。
- 雷達波反射材。

## 2. 導電發熱應用：

### 特性

- 厚度薄、重量輕，具一般布狀之柔軟性、可摺疊性等，易加工成型。
- 電阻值可依需求製造調整。
- 物性安定，耐酸鹼，不氧化，不會產生化學變化，特性不變。
- 具阻燃性，纖維本身不會有熔融、脆化之現象，是很好的不燃材料。

### 應用範疇

- 低週波治療儀之電極片。
- 電熱毯之發熱元件。
- 防凍器。
- 足溫器。
- 溫熱電床墊。
- 防霧加熱器。
- 接觸面板。
- 帶電防止材。
- 防靜電材。

## 3. 吸附材應用：

### 特性

- 比表面積大，細孔孔徑分佈較為均勻，吸附及脫附速度快。
- 吸附能力強、單位吸附容量大、對低濃度物質亦有良好之吸附能力。
- 可針對不同需求，製成紙、不織布、蜂窩結構或波紋板加以應用。
- 不易粉化，對處理物質不會造成二次污染。
- 密度小、壓損小，故接觸時間雖短，亦可發揮預期效果。
- 吸附層薄，處理裝置易小型化和高效率化。
- 本身是電及熱之良導體，蓄熱量少，操作安全無虞。
- 再生容易，吸附性能幾乎沒有衰減，使用壽命長。
- 可充當觸媒載體吸附臭味物質，可應用於脫臭。

- 具抑菌功能。
- 材料本身具有還原性質，可回收貴重金屬。
- 耐酸、鹼性佳，應用條件廣泛。

#### 應用範疇

- 有機溶劑吸附及回收：用於氣體分離、溶劑回收，特別是腐蝕性的氯化類化合物、反應性溶劑、低沸點溶劑；纖維具高比表面積，吸脫速度快、處理量大、回收溶劑質量高，而且回收力高。可應用產品如溶劑回收之各型吸、脫附塔。
- 空氣淨化：空氣中的惡臭物質(氨、甲硫醇、硫化氫、二甲硫、三甲氨)是人體的排泄物，尤其人多聚集又有煙霧污染的場所含量相當高，可有效的去除空氣中各種有害惡臭物質，尤其是有致癌作用的芳香族類物質，使空氣潔淨清新。可應用產品如空調濾網、香菸濾嘴、除臭鞋墊、醫療用-傷口除臭、吸臭片、口罩濾片。
- 污水處理：適用於處理含酚、醫藥、硫醇等難以生物分解的有機廢水。因其吸附量大，吸附速度快，脫附性能好，再生容易，可使裝置小型化，連續化，工程設計簡單而靈活，費用低，不產生二次污染。
- 淨水處理：用於食品/飲料/醫藥/製糖/釀酒行業的生產用脫色除臭、電子工業之超純水製備、飲用水之淨化殺菌、自來水中餘氯之去除等用途。可應用產品如水塔之淨水處理、飲水機之淨水處理。
- 民生用品：冰箱除臭、水果和蔬菜保鮮；家用淨水器；除臭抗菌鞋墊。

#### (二) 木質素奈米纖維膜開發

我們將LC-2木質素/纖維素溶於離子溶液中，嘗試以注射針筒及高壓電進行靜電紡絲實驗(圖41)，由於固含量10%的紡絲溶液在室溫下黏度極高，無法順利擠出。因此，我們以二甲基乙醯胺(Dimethyl acetamide)稀釋來降低黏度，初步發現靜電紡絲法可以將木質素/纖維素的離子溶液噴發出奈米纖維到水面上，使木質素/纖維素凝固成纖維，其SEM照片如圖42所示，纖維直徑介於149-680 nm之間，但是此法需改善收集方式，才能獲得整片的木質素纖維膜。



圖41. 靜電紡絲裝置

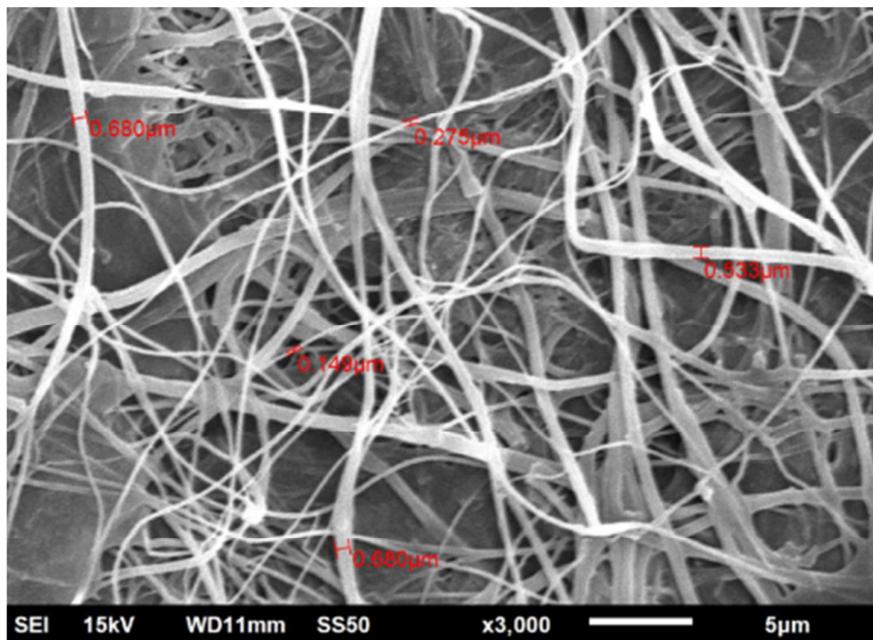


圖42. 靜電紡絲裝置

於是我們將LC-2木質素添加到聚乙烯醇(PVA)水溶液中進行靜電紡絲實驗，圖43為所採用的非針式靜電紡絲(needleless electrospinning)裝置，在料槽中

倒入高分子溶液，由接通高壓電的羅拉(roller)電極將溶液帶離料槽，溶液會在羅拉電極上方噴發出奈米纖維，並沉積在上方接收電極端的基布上。木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜的SEM照片如圖44所示，當木質素與聚乙烯醇含量比為1:1時，可以觀察到奈米纖維較稀疏，且存在很多小顆粒，顯示在此比例下，溶液的成絲性較差。將溶液調整至木質素:聚乙烯醇 = 1:3時，奈米纖維的成絲性改善很多，沒有再出現小顆粒。藉由纖維直徑分佈分析(圖45)，可以得到纖維直徑介於150~350 nm之間，平均直徑為166 nm。

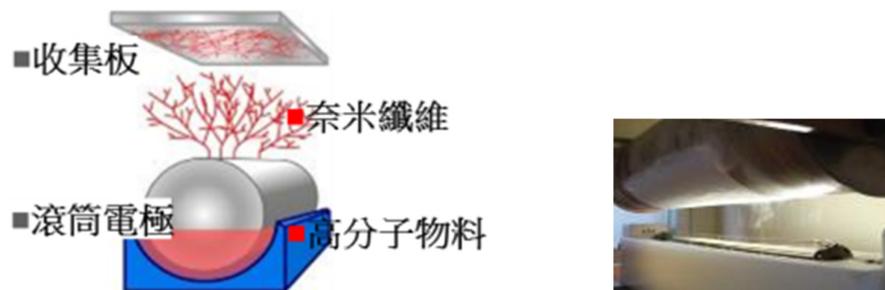
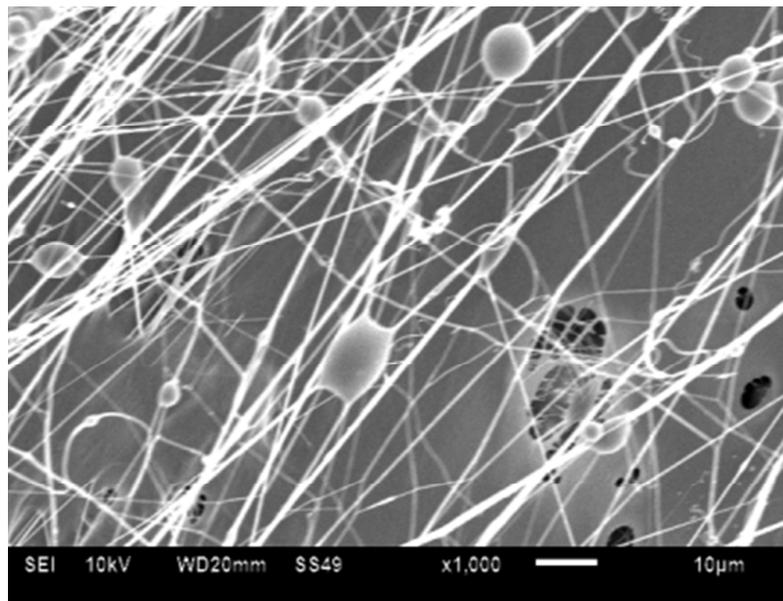
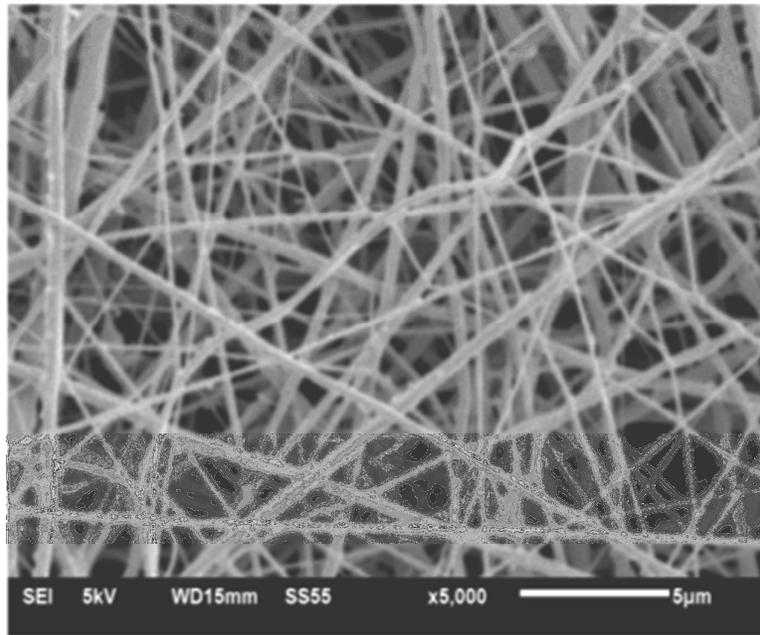


圖43. 非針式靜電紡絲裝置

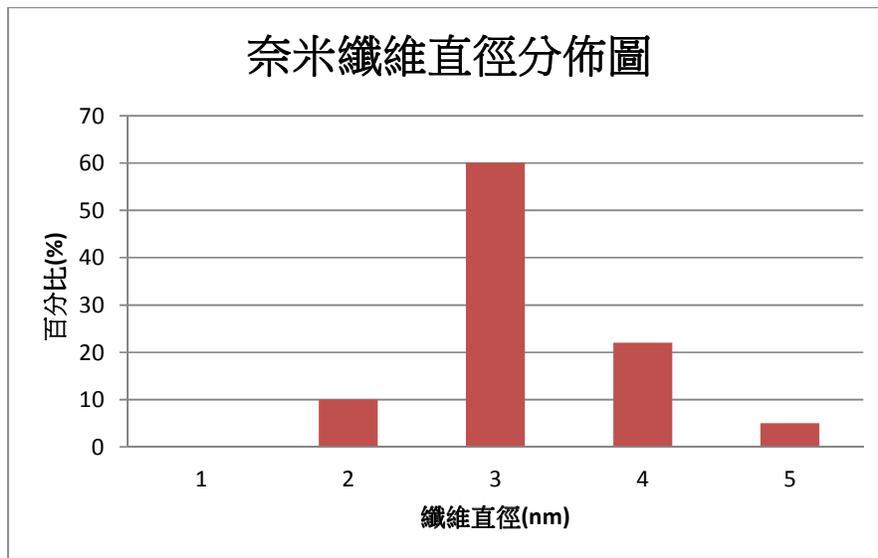


(1) 木質素:聚乙烯醇 = 1:1



(2) 木質素:聚乙醇醇 = 1:3

圖44. 木質素/聚乙醇醇奈米纖維膜之SEM照片



纖維直徑	100	150	200	250	300
數量	0	5	30	11	4
百分比(%)	0	10	60	22	5

圖45. 木質素/聚乙醇醇奈米纖維膜直徑分佈

我們分別裁剪6片木質素/聚乙醇醇奈米纖維膜樣品分析基重，得知平均基重為 $1.14 \text{ g/m}^2$ 。此外，分別量測10處樣品，得知木質素/聚乙醇醇奈米纖維膜之平

均厚度為252  $\mu\text{m}$ 。

表7. 木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜之基重分析

纖維基重 0.98 $\text{g}/\text{m}^2$	纖維基重 1.04 $\text{g}/\text{m}^2$	纖維基重 1.27 $\text{g}/\text{m}^2$
纖維基重 1.16 $\text{g}/\text{m}^2$	纖維基重 1.27 $\text{g}/\text{m}^2$	纖維基重 1.12 $\text{g}/\text{m}^2$
平均基重:1.14 $\text{g}/\text{m}^2$		

表8. 木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜之厚度分析

NO	1	2	3	4	54
纖維膜厚( $\mu\text{m}$ )	251	252	251	254	253
NO	6	7	8	9	10
纖維膜厚( $\mu\text{m}$ )	255	250	251	252	253
平均厚度:252 $\mu\text{m}$					

由木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜之TGA分析(圖46)，在350 $^{\circ}\text{C}$ ~450 $^{\circ}\text{C}$ 之間是最大的熱裂解重量損失區，其最終餘重與木質素/纖維素複合纖維相當。藉由氮氣等溫吸附、脫附實驗分析木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜的比表面積約為2.636  $\text{m}^2/\text{g}$ ，顯示奈米纖維的表面平整，沒有產生微細孔洞。我們根據TAPPI T-494抗拉強力測試方法，將木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜裁成15 mm寬的長條，測得其縱向(MD)抗拉強力為1.446 kg，橫向(CD)抗拉強力為1.306 kg。同時，利用水滴低落在LC-2木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜表面，藉由量測接觸角來了解親疏水性，由圖47所示，LC-2木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜在水滴剛落下時，接觸角為81 $^{\circ}$ ，經過1分鐘後，接觸角降為33 $^{\circ}$ 。LC-5木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜在水滴剛落下時，接觸角為36 $^{\circ}$ ，經過1分鐘後，接觸角降為35 $^{\circ}$ 。聚乙烯醇為親水性極佳的高分子，且佔的比例高於木質素，因此水滴低下後接觸角均小於90 $^{\circ}$ ，呈現親水性，LC-2的木質素純度高於LC-5，因此水滴剛滴下時的接觸角略高，但隨即降低，而LC-5含有部分纖維素，所以接觸角沒有明顯變化，此結果顯示木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜具有極佳之親水性。

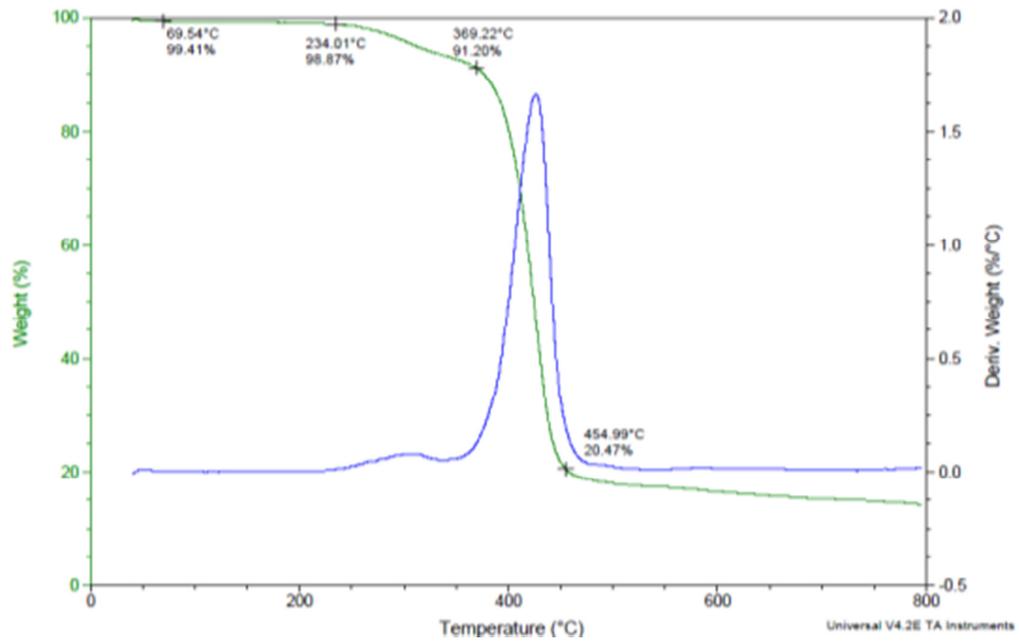
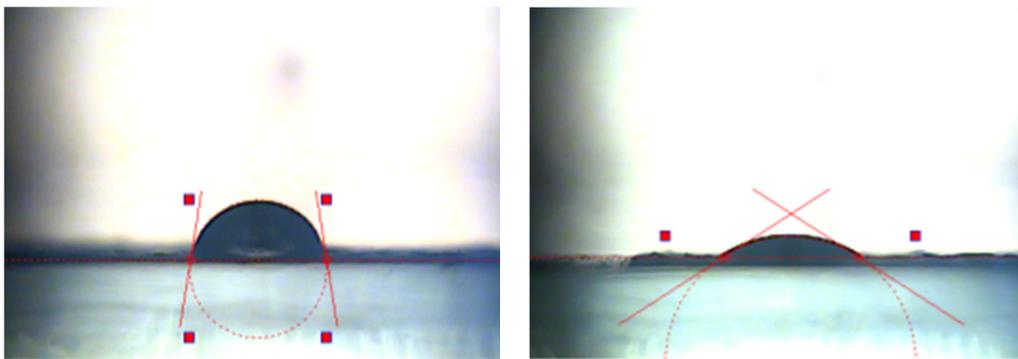


圖46. 木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜之TGA分析

表9. 木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜之強力分析

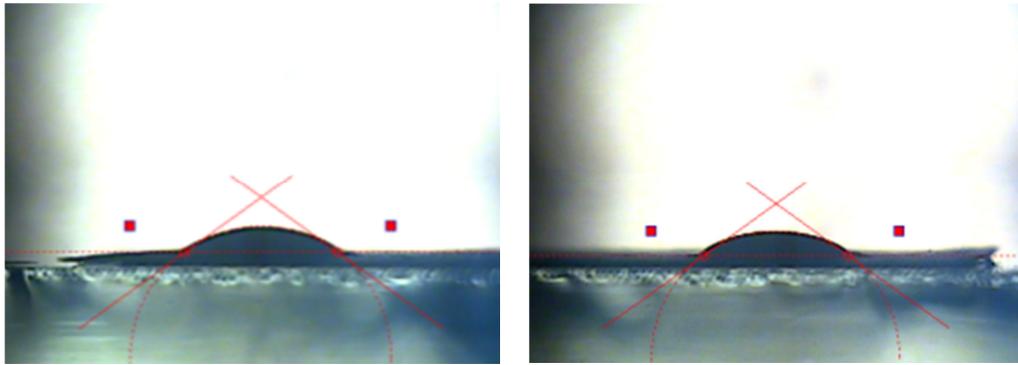
抗拉強力(kg/15 mm)	
縱向(MD)	1.446
橫向(CD)	1.306



剛滴下水滴(接觸角81°)

1分鐘後(接觸角33°)

(a) LC-2木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜



剛滴下水滴(接觸角 $36^{\circ}$ )

1分鐘後(接觸角 $35^{\circ}$ )

(a) LC-5木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜

圖47. 木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜之水滴接觸角分析

為了比較LC-2和LC-5二種木質素加到聚乙烯醇奈米纖維膜之效果，我們分別在10%的聚乙烯醇溶液中添加5%木質素，均勻混合後進行靜電紡絲實驗。圖48分別為LC-2和LC-5木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜之照片，由照片得知LC-2木質素的靜電紡絲纖維較容易斷，表面比較不平整。反之，LC-5木質素的靜電紡絲效果較佳，奈米纖維成絲性較佳，不容易斷，表面也比較平整。此結果顯示高純度木質素的LC-2可能因不容易分散在聚乙烯醇溶液中或殘餘溶劑，影響奈米纖維成絲。LC-5含有部分纖維素可能有助於分散在聚乙烯醇溶液中，使奈米纖維膜較為均勻。

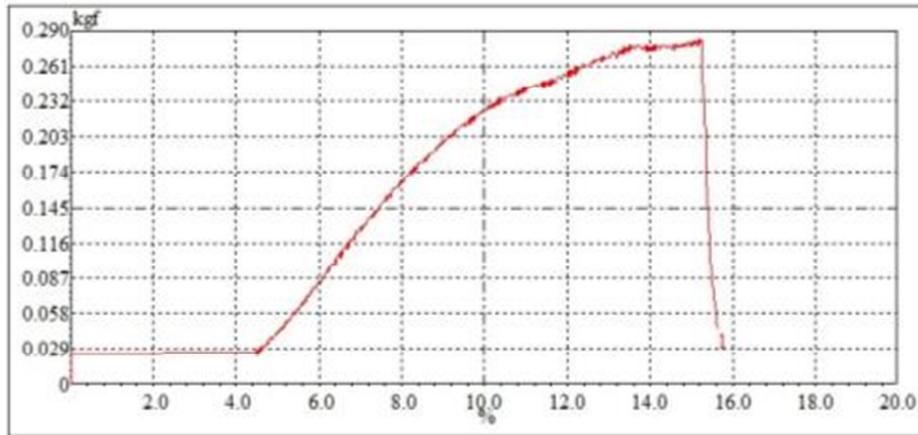


LC-2木質素/聚乙烯醇

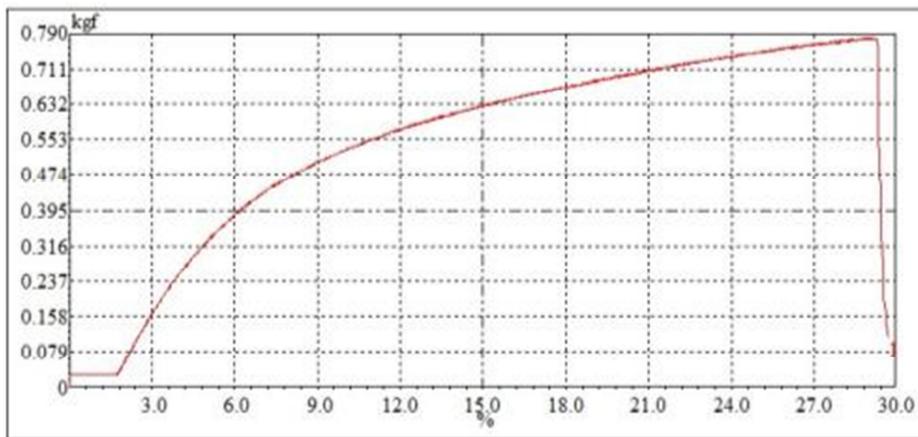
LC-5木質素/聚乙烯醇

圖48. 木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜之照片

木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜的成絲性與均勻度直接地影響抗拉強力以及其他性質。圖49分別為LC-2和LC-5木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜之抗拉強力測試曲線，LC-2木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜之抗拉強力為0.284 kgf，斷裂伸長率約為15.1%，LC-5木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜之抗拉強力為0.781 kgf，斷裂伸長率約為28.8%。此結果顯示LC-5木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜的成絲性佳、表面均勻，使奈米纖維膜呈現較高的抗拉強力及斷裂伸長率。



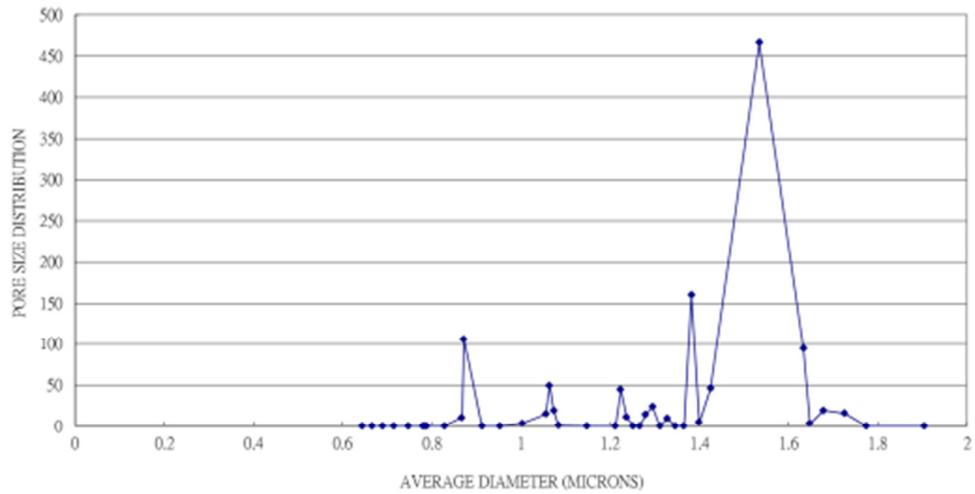
(a) LC-2木質素/聚乙烯醇



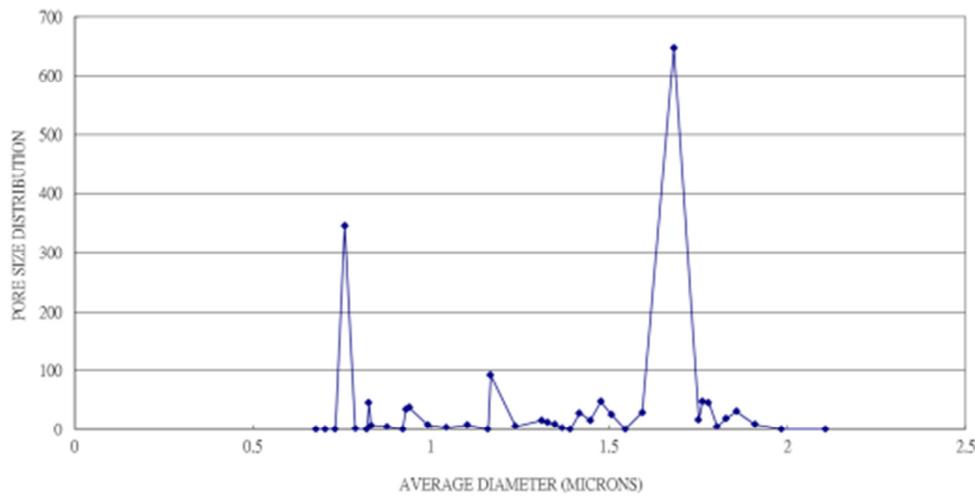
(b) LC-5木質素/聚乙烯醇

圖49. 木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜之抗拉強力曲線

木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜的孔徑分析係以孔徑分析儀(PMI Porometer)測試，其原理屬於氣液排出法，又被稱為泡點法(bubble point)、泡壓法、毛細流動法(capillary flow)。操作方法是：先將多孔材料樣品置於潤濕劑中，則潤濕劑會在毛細力的作用下進入樣品孔道。浸潤後的樣品放入專用的測試元件，樣品密封後通入壓縮氣體(一般是氮氣或壓縮空氣)。由於樣品孔道被液體封堵，需要一定的壓力才能開孔，而且孔徑越小則對應的開孔壓力越大。隨著氣體壓力的增加，最先被打開的孔則是樣品的最大孔，最後被打開的是最小孔，因此透過檢測樣品在乾燥和潤濕狀態下的氣體壓力和流量關係曲線，就可以計算樣品的孔徑分佈。圖50分別為LC-2和LC-5木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜之孔徑分布圖，可以觀察到LC-2木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜之平均孔徑為 $1.5\ \mu\text{m}$ ，最大孔徑為 $2.0\ \mu\text{m}$ ；LC-5木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜之平均孔徑為 $1.7\ \mu\text{m}$ ，最大孔徑為 $2.2\ \mu\text{m}$ ，顯示奈米纖維膜的孔隙相當微細且集中，極具有過濾應用潛力。



(a) LC-2木質素/聚乙烯醇



(b) LC-5木質素/聚乙烯醇

圖50. 木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜之孔徑分布圖

為了瞭解及比較木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜對於微粒之過濾效率，研究中以氯化鈉微粒(平均粒徑 $0.26\ \mu\text{m}$ )在測試流率為 $10.5\ \text{L}/\text{min}$ 之條件下評估過濾效率以及空氣阻抗的大小。在量測儀器方面，採用TSI 8130 (Automated Filter Tester, Model 8130, TSI Inc., St., Paul, MN, USA)是美國職業安全衛生研究所 (National Institute of Occupational Safety and Health, NIOSH) 在進行拋棄式防塵口罩測試時所使用之儀器設備。TSI 8130的原理是利用微粒散光光度計 (light scattering photometer) 分別量測濾材上、下游之微粒的相對

濃度，藉此求得濾材之微粒穿透率。該儀器的靈敏度為0.001%。由表10可以觀察到LC-2木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜的過濾效率達98.74%，壓損23.6 mmH<sub>2</sub>O以及透氣度2.68 cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>/sec；LC-5木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜的過濾效率達99.83%，壓損23.9 mmH<sub>2</sub>O以及透氣度2.05 cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>/sec。奈米纖維膜是由許多奈米級的纖維所形成的緻密微細多孔結構，對於微粒的過濾效率極佳，對照圖51的歐盟EN 1822 高效濾網分類標準，奈米纖維膜濾材具有HEPA (High efficiency particulate air)等級如H13、H14 高效空調濾網的應用潛力，傳統上HEPA濾網由於需採用機械攔截的過濾機制，以確保過濾效率不會隨使用時間增加而衰退，因此都以超細玻璃纖維作為濾材，但其價格昂貴且不環保，未來可望以奈米纖維濾材取代玻璃纖維濾材，應用範疇如無塵室精密濾網或空氣清淨機濾網等。

表10. 木質素/聚乙烯醇奈米纖維膜之過濾效率、壓損與透氣度分析

	LC-2木質素/聚乙烯醇 奈米纖維膜	LC-5木質素/聚乙烯醇 奈米纖維膜
過濾效率(%)	98.74	99.83
壓損(mmH <sub>2</sub> O)	23.6	23.9
透氣度(cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> /sec)	2.68	2.05

Group	Filter class	Integral value		Local value	
		Filtration efficiency	Penetration	Filtration efficiency	Penetration
EPA	E10	85 %	15 %	-	-
	E11	95 %	5 %	-	-
	E12	99.5 %	0.5 %	-	-
HEPA	H13	99.95 %	0.05 %	99.75 %	0.25 %
	H14	99.995 %	0.005 %	99.975 %	0.025 %
ULPA	U15	99.9995 %	0.0005 %	99.9975 %	0.0025 %
	U16	99.99995 %	0.00005 %	99.99975 %	0.00025 %
	U17	99.999995 %	0.000005 %	99.99999 %	0.0001 %

圖51. EN 1822 高效濾網分類標準

根據 BCC Research 公司發表的研究報告顯示，全球奈米纖維市場2007達至4,800萬美元，2012年以年複合增長率(CAGR) 30%將攀升至1.76億美元，並於2017年時達到8.25億美元的規模(CAGR 36%)。奈米纖維的應用主要以機械及化工領域應用居多，以下僅就相關領域主要應用現況進一步陳述。

表11. 全球奈米纖維的全球市場

產業領域	2005	2006	2007	2012	2007-2012 CAGR%	2017	2012-2017 CAGR%
機械、 化工	30.3	32.2	35.3	127.6	29.3	521.7	32.5
能源	6.2	6.8	7.9	29.0	29.7	116.3	32.0
電子	1.7	1.9	2.2	13.0	42.7	137.9	60.4
其它	2.0	2.3	2.6	7.2	22.6	49.6	47.1
總共	40.2	43.2	48.0	176.8	29.8	825.5	36.1

### 1. 過濾方面應用

與一般規格的纖維相較，次微米等級的小直徑纖維在相同的過濾條件壓降下，其過濾效率明顯提升。目前已有廠商將奈米尺寸纖維應用在濾材產業，並有商業化產品問世。應用不同纖維直徑所產出的濾材可以精密的製程條件生產出不同的過濾孔徑，而唯有奈米纖維尺寸做成的濾材才能設計成攔截分子級的粒子。以靜電紡絲所產出的直徑250奈米的纖維在消費性及防禦性產品的應用已經超過20年歷史，靜電紡絲所生產的奈米纖維可以比熔融紡絲所紡出的最細纖維還低5-10倍。以Donaldson 公司所生產的Ultra-Web®為例已經可以使用在不織布上，並且廣泛應用在過濾工業。商業應用過濾材是將靜電紡絲所產出的奈米纖維覆蓋在纖維素纖維基材做為空氣過濾運用。前述商業應用所用的奈米纖維直徑在250奈米左右，而纖維素基材所用的纖維素纖維直徑則是超過10 微米。在不影響滲透效能的情況下，奈米纖維尺寸所製成的濾材可明顯提升過濾效率。經過多次實驗室測試及實際操作環境下的驗證，奈米纖維濾材除了可以提升過濾效能外，還可以提升濾材壽命，所以奈米纖維過濾基材可以使用在更多的應用環境及污染源範圍。

### 2. 生醫應用

以生物學觀點來看，幾乎所有人類的組織或器官都是由奈米尺寸的纖維狀(nano fibrous forms or structures)物質所形成或架構出來的。包括骨骼、牙齒象牙質、膠原、軟骨和皮膚都是由奈米級纖維狀物質經過系統化組合而成，正因如此，所以生物工程應用是現階段靜電紡絲奈米纖維研究聚焦重點之一。在生物工程領域可以輕易發掘不同的應用，例如智慧型紡織品、義肢假牙、藥物載體、創傷敷材、面膜以及組織支架等都是潛在應用。用於治療皮膚創傷及燒燙傷也是奈米纖維在生醫應用之一，因奈米纖維可以做生醫止血材料，將生物可分解聚合高分子以靜電紡絲方式直接紡出批覆在傷口，纖維將形成薄網覆蓋在皮膚傷口處，此一薄網可將細菌隔離避免傷口感染，讓傷口盡速復原，並將傷疤減到最小。奈米纖維不織布也用在生醫領域的移植和創傷敷材，研究發現，細胞可以成功在此類不織布附著及增殖，因為奈米纖維實在很小，所以可以在不織布層間加入具不同功能或機能性的棉網。

### 3. 軍方及國防應用

防護性衣著尤其是提升維持生命、長時間保護、惡劣天候以及核生化防護都是軍方的應用需求。現有的防護性衣著多為厚重織物所製成，布質太輕或多孔織

物會讓化學氣體輕易滲透織物，並造成織物分解。因為奈米纖維的表面積大氣孔小，其所製成的織物適合用於製作防護性衣著。另外此類織物可提供中性的電化性，也可以藉由織物微細孔讓空氣進出但又阻絕化學性氣體的入侵，所以適合軍方防護需求。另外利用奈米感測器做為追蹤器、奈米電氣特性做各種控制用途以及奈米複合材料作為發光平台也都是軍方的應用範疇。

#### 4. 降低噪音應用

與習知的降低噪音系統相比，奈米纖維網的優勢在於纖維尺寸是奈米級，所以纖維所形可孔隙與空間也是奈米尺寸，所以噪音的能量會有效的被轉換成熱能，由於轉換效率極佳，所以大部分噪音的頻寬會被吸收。另外，因為噪音被吸收，所以奈米纖維網也形成熱隔離的效果。奈米纖維比傳統紡織纖維至少細300倍，比紡黏纖維細100倍也比熔融紡纖維細30倍，所以震動吸收噪音效率比任何傳統纖維都來得好。除了細緻的奈米纖維網外，奈米纖維也可以做成傳統不織布的形式。不同高分子以靜電紡絲所出的奈米纖維可以做成不同厚度棉網覆蓋在不織布表面，類似組合可以用熱或化學方式加以黏合，因為奈米纖維所製造出來的棉網可以形成奈米尺寸的空間結構並具備極大的比表面積，此一特殊結構可以讓棉網內部含有大量的氣體，此大量停滯不動的氣體自然形成熱隔離效果。以奈米纖維所建構的隔音板提供另一“輕質”的優點，有利汽車及航空器減重的發展。

## 二、專利分析

為了瞭解本研究開發之木質素碳纖維的專利性，我們針對中華民國專利資料庫，以「木質素」與「碳纖維」二個關鍵詞進行檢索，共有1篇獲准專利與5篇公開專利，專利權人包括茵芬提亞公司(INNVENTIA AB，瑞典)、東邦特耐克絲歐洲股份有限公司(TOHO TENAX EUROPE GMBH，德國)及史託拉安索公司(STORA ENSO OYJ，芬蘭)。

表12. 木質素碳纖相關中華民國專利

公告(開)號	專利名稱	專利權人	國際分類號
1579421	製造連續木質素纖維之方法，使用該木質素纖維製造結構碳纖維之方法，及用其方法製造的結構碳纖維	茵芬提亞公司 INNVENTIA AB 瑞典	D01D 1/00 D01F 9/17
201715106	製造成形體的方法	史託拉安索公司 STORA ENSO OYJ 芬蘭	D01F 2/02 D01F 9/17 D01D 1/02
201345959	可熔之木質素衍生物及其製造之木質素衍生物纖維	東邦特耐克絲歐洲股份有限公司 TOHO TENAX	C08H 7/00 D01F 9/17

		EUROPE GMBH 德國	
201335452	穩定木質素纖維以進一步轉換成碳纖維之方法	茵芬提亞公司 INNVENTIA AB 瑞典	D01F 9/17
201219457	用於製造碳纖維的熱塑性木質素	東邦特耐克絲歐洲股份有限公司 TOHO TENAX EUROPE GMBH 德國	C08H 6/00 D01F 9/17
201031692	木質素衍生物，含該衍生物之成形體及由該成形體所製成之碳纖維	東邦特耐克絲歐洲股份有限公司 TOHO TENAX EUROPE GMBH 佛勞恩霍夫爾公司 FRAUNHOFER- GESELLSCHAFT ZUR FORDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E. V. 德國	C08H 6/00 D01F 9/17

茵芬提亞公司針對木質素纖維及其穩定化和轉換成碳纖維的方法提出2件專利。TW I579421揭露一種製造連續木質素纖維之方法，其包含以下步驟：a)提供經分級且分離之硬木鹼木質素或經分級且分離之軟木鹼木質素；b)視情況將未分級之軟木鹼木質素及/或未分級之硬木鹼木質素(下文亦統稱為「未分級之木質素」或簡稱「木質素」)添加至經分級之硬木鹼木質素中；或c)視情況將未分級之硬木鹼木質素添加至經分級之軟木鹼木質素中；d)擠壓所形成之材料，藉以獲得連續木質素纖維。同時揭露一種製造結構碳纖維之方法，由前述所製成之木質素纖維經歷以下後續方法步驟：e)使木質素纖維穩定化；f)使穩定化之木質素纖維碳化。

下圖展示一方面未分級之軟木鹼木質素比率與另一方面經分級之硬木鹼木質素比率之間的關係。具有單一玻璃轉移溫度之較窄單一玻璃轉移溫度範圍可獲得適於擠壓之均勻木質素材料。木質素材料熔融擠壓的溫度超過該木質素材料之玻璃轉移溫度20-85°C，以便形成連續木質素纖維。選用於擠壓之溫度區間取決於一方面未分級之軟木鹼木質素及/或未分級之硬木鹼木質素與另一方面經分級

之硬木鹼木質素之間的比率。擠壓溫度應在 $T_g$ (玻璃轉移溫度)與 $T_d$ (分解溫度)之間選擇。對於可能性最低之經分級硬木鹼木質素部分(1.5%)，宜選擇175-215 $^{\circ}\text{C}$ 之擠壓溫度，而對於100%經分級之硬木鹼木質素，較佳擠壓溫度在135-210 $^{\circ}\text{C}$ 之範圍內。本發明之所有木質素比率(含有至少1.5%經分級之硬木鹼木質素)得到的連續木質素纖維經發現為實心且均勻，無開裂及孔隙，纖維直徑在25-125 $\mu\text{m}$ 範圍內。

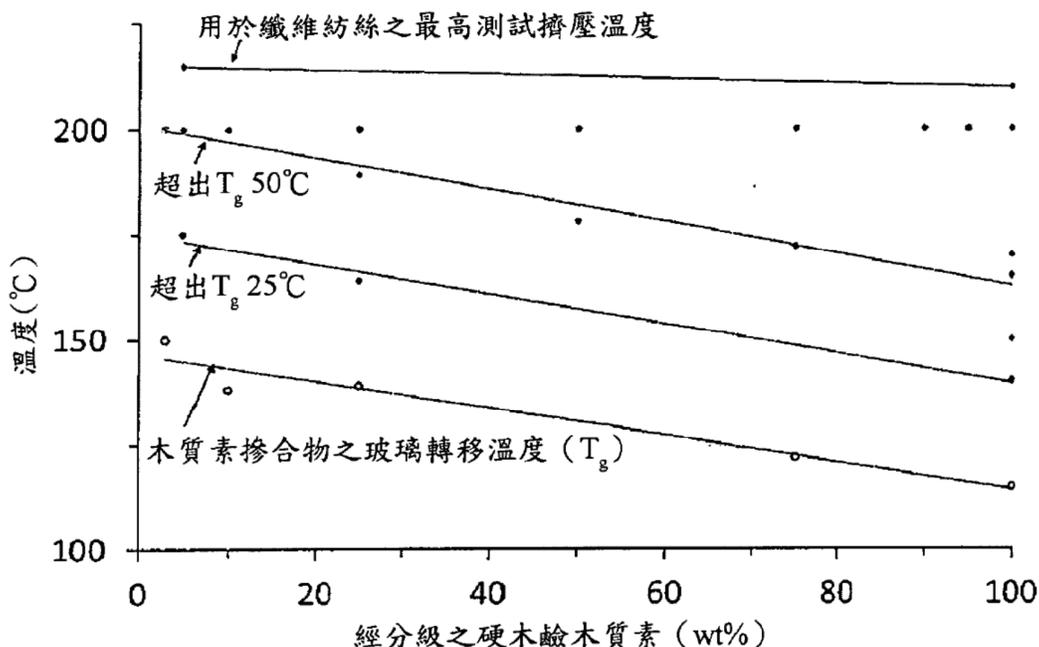


圖52. 未分級之軟木鹼木質素比率/經分級之硬木鹼木質素比率與擠壓溫度之間的關係

如前所述，此專利亦提供一種製造結構碳纖維之方法，其中根據第一態樣所製成之木質素纖維經歷以下後續方法步驟：e)使木質素纖維穩定化；f)使穩定化之木質素纖維碳化。例如將所製成之木質素纖維藉由空氣或氧氣穩定化。隨後，可在惰性(例如氮氣)氛圍中進行碳化，所製成之結構碳纖維為完全實心且均勻。

TW 201335452揭露藉由在不存在氧化劑之情況下熱處理，自軟木鹼性木質素製造經穩定之木質素纖維的方法。可進一步處理該經穩定之木質素纖維以獲得碳纖維。在諸如氮氣、氬氣、氖氣、氫氣、氫氣及/或氫氣之惰性氛圍中穩定所獲得之木質素纖維。穩定旨在誘導木質素之熱固性特性，由此防止經擠出之木質素纖維束熔化且使得其能夠保留其纖維形式。所施加之穩定條件，如溫度增量、最終溫度及等溫保持時間視纖維之木質素材料的組成而定。穩定可在170 $^{\circ}\text{C}$ 至300 $^{\circ}\text{C}$ 區間內之溫度下瞬時進行。或者，可採用200-280 $^{\circ}\text{C}$ 、例如200-250 $^{\circ}\text{C}$ 區間內之溫度。所形成之木質素纖維為固態且均勻的，無裂痕及孔。纖維直徑在20-115 $\mu\text{m}$ 範圍內。可在惰性氛圍中，例如在氮氣存在下進行後續碳化。可藉由升高溫度以獲得>90%之最終碳含量而達成碳化。

東邦特耐克絲歐洲股份有限公司針對木質素衍生物、熱塑性木質素及製造木

質素衍生物纖維提出3件專利。TW 201031692揭露一種木質素衍生物，其係由實驗式為 $L(OH)_z$ 的木質素產生，其中L為不含羥基的木質素，OH為與L鍵結的自由羥基，並且z代表與L鍵結之100%的自由羥基，該種木質衍生物之特徵在於：在木質衍生物中，有與L鍵結的自由羥基與二價殘基 $R_x$ 衍生化，該殘基係經由酯基、醚基或胺基甲酸乙酯基與L鍵結，與L鍵結的自由羥基與單價殘基 $R_y$ 衍生化，該殘基係經由酯基、醚基或胺基甲酸乙酯基與L鍵結， $x+y=100\%$ 且 $z=0\%$ 。此外，也提出了一種含有該種木質素衍生物之成形體。這種成形體可以為纖維的形態，用於製造碳纖維的先質纖維，並進一步製造碳纖維。

TW 201219457揭露一種可熔木質素，其具有玻璃轉移溫度在90和160°C之間的範圍內。木質素可以經由如牛皮紙漿法、洗滌鹼AQ法或有機溶劑法之類的方法，透過使用適當的溶劑來萃取或者是透過機械分離方法(也包括超過濾或奈米過濾薄膜法)來進行分部分離而萃取出木質素來取得。用於萃取所需的溶劑端視材料源的特性而定。因此，使用甲醇、丙醇、二氯甲烷來進行萃取，或者是使用這些溶劑之混合物來進行萃取，以便於接著在由這些溶劑沈澱而出之後或者是在蒸發溶劑之後能夠獲得本發明所需特性之木質素。也可以使用溶劑將木質素材料源的各種部分予以分離，並且經由將這些部分適當的混合而配製成本發明之可熔木質素。因此，這些部分的確實組成端視各別木質素來源而定，例如，它究竟是硬木或軟木木質素。也可以將來自硬木木質素和軟木木質素的部分彼此適當地結合。

木質素能夠真正地溶解將對於來自熔紡絲之木質素的可紡性造成決定性的影響。因此，它們必須具有熔點或是溶解溫度範圍。此專利之可熔木質素具有的玻璃轉移溫度 $T_g$ 是在90和160°C之間的範圍內。同時，分子量分布或莫耳質量分布之分散性小於28。在以可熔木質素製造纖維時，非常高分子之木質素的部分會對紡織製程有破壞性的影響。因此，在熔紡製程中，增加的高分子之木質素部分會造成紡織失敗，其可能因為未熔區域所造成，即因為於熔紡中之不均勻所造成。另一方面，在熔紡絲中之低分子成分的比例太高雖然有可能會導致可紡性方面的改善；然而，這也會導致木質素玻璃轉移溫度的明顯降低，因而造成在將這種類型材料所產生之木質素先質纖維安定化以轉化成氧化、不熔狀態之困難。因此，玻璃轉移溫度較佳是在在110和150°C之間的範圍內。同樣的，分子量分布的分散性如果小於15為較佳，特佳是小於8。

TW 201345959揭露一種可熔之木質素衍生物，其玻璃轉移溫度 $T$ 是在90和180°C的範圍內，其係由無纖維素木質素所構成，經由甲醛與胺類鍵結而被衍生化。木質素衍生物為可溶性，並且具有熱塑特性。其使木質素衍生物在溫度為170至210°C的範圍內熔化成木質素衍生物熔體，並且擠壓通過一個溫度加熱到170至210°C範圍內的紡嘴，以形成木質素衍生物纖維，單絲的直徑是在7至60微米的範圍內單絲纖維，並且在曝露於空氣的情況下施以氧化處理，以產生一種安定化前驅物纖維。例如單絲纖維在空氣環境且無張力的加熱爐中，以2°C/分鐘的速率由25°C升高至100°C，並且以0.2°C/分鐘的速率由100°C升高至275°C，獲得不熔的安定化前驅體纖維。將安定化前驅體纖維以氮氣沖洗具有纖維的碳化加熱爐1小時之後，以3°C/分鐘的速率將碳化爐由25°C加熱至200°C，並且接著以2°C/分鐘的速率由200°C升高至1000°C。藉由這種方式，使安定化前驅體纖維在氮氣環境中碳化。所得之碳纖維的密度為1.56克/立方公分，抗拉強度為2796MPa，且拉伸模數為203GPa。纖維中的碳比例明顯高於70重量%。

史託拉安索公司在TW 201715106揭露一種製造包含木質素的木質素成形體的製造方法，特別是一種溶劑型的製造方法，該木質素成形體包括無端長絲紗、不織布、膜以及薄膜。所述方法可以是連續的。此專利依據專利公開第WO2012156441A1中所描述的方法製造由70根包括纖維素和木質素組成的長絲所組成的無端連續紗線。以9.5重量%的纖維素和9.5重量%的木質素與N-甲基嗎啉-N-氧化物(N-methylmorpholine-N-oxide, NMMO)水合物混合，並在90°C、50mbar下加熱，直至NMMO含量達到至少87%，而形成一紡絲原液。在氣隙紡絲裝置中，通過單一螺桿擠壓機將紡絲原液輸送至紡絲泵。調節噴嘴的輸送量和拉伸，使最終單絲的總纖度為7-8dtex。使用具有70個直徑為0.125mm的孔的噴嘴紡絲該紡絲原液。在噴嘴和凝固浴之間存有40mm的氣隙。在氣隙中流動的恒定空氣被提供至排出的紡絲原液。複絲被凝固在凝固浴中，通過填充有熱水的洗滌浴，隨後使用三個Nelson型輥以蒸餾水洗滌。然後，將預形體置於2級乾燥輥中，於120°C下乾燥以獲得含木質素-纖維素的預形體。通過元素分析(針對硫含量)，在預形體長絲紗中測出的木質素含量為28%。此專利提出可在沉澱浴中加入某些鹽而使木質素的損失最小化，解決了木質素浸析到沉澱浴中的問題。

由以上專利分析可知，大部分專利著重在熱塑性木質素纖維及製程碳纖維，此法需利用木質素衍生物達到熱塑性的目的，不僅純度受限，熔紡加工也容易造成木質素降解。另外，僅1件利用NMMO溶劑溶解木質素與纖維素進行濕式紡絲，再作為碳纖維的前驅物，此法可能由於NMMO溶劑使木質素纖維降解，造成木質素在沉澱浴中的耗損。本研究利用離子溶液溶解木質素或木質素/纖維素混合物，透過濕式紡絲製成木質素碳纖維，進一步碳化成木質素碳纖維，與上述幾件專利具有現存的差異性。

### 三、結論

本計畫已成功地使用核能研究所純化之木質素為原料，利用溶劑溶解木質素，經濕式紡絲技術製成木質素纖維原絲，計畫執行迄今，已完成2組木質素/纖維素紡絲液配方及紡製纖維，5%木質素/纖維素纖維的纖維細度2.58d、強度3.38gf/d、伸度5.15%，再將纖維剪成短纖維抄製成不織布，先經低溫穩定化處理，纖維分子充分交聯獲得穩定化，再於高溫碳化製成碳氈。木質素碳氈具有高透氣度 $210 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$ 、高比表面積為 $144.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 以及相當低的表面電阻約為 $1.1-1.6 \times 10^7 \Omega/\square$ ，因此本研究之木質素碳氈可以應用於吸附、分離等氣體、液體淨化及抗靜電領域，未來若能提高碳化溫度降低電阻，將能應用於電池碳氈或導電產品。同時，我們將木質素與聚乙烯醇混合製作奈米纖維膜，可順利得到平均纖維直徑166 nm的奈米纖維膜，其過濾效率達99.83%，壓損23.9 mmH<sub>2</sub>O以及透氣度 $2.05 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$ ，可應用於高效空調濾網領域，應用範疇如無塵室精密濾網或空氣清淨機濾網等。

#### 肆、參考文獻

1. Frost & Sullivan, High-Value Opportunities for Lignin: Ready for liftoff, Frost & Sullivan, 2014.
2. V. Ninkileri, Carbon Fibers Technology - 9 Dimensional Assessment, Frost & Sullivan, 2014.
3. H. Mainka, O. Täger, E. Körner, L. Hilfert, S. Busse, F.T. Edelmann, A. S. Herrmann, Lignin - an alternative precursor for sustainable and cost-effective automotive carbon fiber, 2015, 4, 283-296.
4. 羅濟威，永續低成本碳纖維－木質素基碳纖維，國家實驗研究院 科技政策研究與資訊中心網站，2015。
5. J.F.Kadla, et al., Carbon, 2002, 40, 2913-2920.
6. Y.Kubo, et al., Carbon, 1998, 36, 1119-1124.
7. K.Sudo, K.Shimizu, J. Appl. Polymer Sci., 1992, 44, 127-134.
8. Y.Uraki, et al., Holzforschung, 1995, 49, 343-350.
9. G. Husman, "Development and Commercialization of a Novel Low-Cost Carbon Fiber," Zoltek, [https://energy.gov/sites/prod/files/2014/07/f17/lm048\\_husman\\_2014\\_o.pdf](https://energy.gov/sites/prod/files/2014/07/f17/lm048_husman_2014_o.pdf), 2014.
10. 臺炭科技股份有限公司網站 <http://taicarbon.com.tw>
11. 碳能科技股份有限公司網站 <http://www.ce-tech.com.tw>
12. CeraMaterials公司網站 <http://www.ceramaterials.com>