

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

全組成分離木質素產品應用開發
Application Development of All-composition Separated Lignin

計畫編號：NL1070400

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

協同主持人：

研究期程：中華民國 107 年 4 月至 107 年 11 月

研究經費：新臺幣 95 萬元

核研所聯絡人員：唐培芳

報告日期：107 年 11 月 30 日

目 錄

目 錄.....	I
中文摘要.....	1
ABSTRACT	3
壹、計畫緣起與目的.....	4
貳、研究方法與過程.....	20
參、主要發現與結論.....	33
肆、參考文獻.....	74

中文摘要

行政院原子能委員會核能研究所運用全組成分離回收技術，使木質原料各組成(纖維素、半纖維素及木質素)分離，其中木質素為低成本碳纖維的重要原料之一。在前二年的研究中，證實木質素纖維的碳化率優於纖維素纖維，惟其在離子液體中之溶解性及濕式紡絲性不佳。以添加纖維素改善木質素紡絲性，可順利以濕式紡絲技術製成木質素纖維原絲，再製成不織布並碳化得到木質素碳氈，需能承受更高碳化溫度以降低電阻值，提高碳氈之可應用性。今年度計畫以高分子量木質素為主要原料，藉由分析其熱性質與溶解性，獲得高分子量木質素纖維紡絲製程技術。並且將進一步評估高分子量木質素纖維之高溫碳化製程，比較所獲得的碳材料與市售產品之特性，評估碳材料產品之應用性。預期本計畫之執行將能拓展全組成分離木質素產品之產品應用範疇。計畫執行迄今，已使用核能研究所純化之木質素為原料，完成3組高分子量(>2,000)木質素性質分析(含SEM、DSC、TGA及分子量)，並選擇其中二款較高分子量的DCM-C及DCM-J成功地利用甲苯磺酸溶劑溶解木質素，經濕式紡絲技術嘗試製備木質素纖維原絲，與紡絲性評估，並完成木質素纖維性質分析(含SEM、DSC、TGA、纖維直徑及強力)。本研究已具體完成1種木質素碳材料製造技術，包含以對甲苯磺酸(p-toluenesulfonic

acid, p-TsOH) 溶解木質素，並添加聚丙烯腈/二甲基乙醯胺 (PAN/DMAc) 改善木質素纖維成絲性不佳的缺點，進而順利以乾噴溼紡技術製造出木質素纖維。接著將木質素纖維剪成短纖維，以溼式抄紙技術製成不織布，先經低溫600°C 穩定化處理，再於高溫1,600°C 碳化製成碳氈，其基重882g/m²、厚度9mm、碳含量99.3%及表面電阻1.80 x 10⁻¹ Ω/□。本研究之木質素/PAN複合纖維碳氈與市售碳氈相比，在透氣度、比表面積、表面電阻、碳含量等性質均優於市售碳氈產品，而在強力部分則低於市售碳氈產品，值得未來進一步提升，擴大其可應用性。

Abstract

Cellulose, hemicelluloses, and lignin can be separated well using all-composition separation and recovery technology. Lignin is one of the important feedstock of low-cost carbon fibers. In the previous studies, it has been found that the carbonization of lignin fibers was better than cellulose fibers. However, the dissolution ability in ionic liquid and wet-spinning feasibility were not good. We have analyzed 3 types of lignin which show molecular weight higher than 2,000. Two of them (DCM-C and DCM-J) were chosen to assess the wet spinning for lignin fibers. The lignin was dissolved in p-Toluenesulfonic acid followed by wet spinning. According to the results, we have concluded a production technology of lignin-based carbon material including preparing a lignin/PAN solution followed by wet-spinning. The carbon fiber felts were prepared by wet-laid the lignin/PAN composite fibers and subsequently carbonization at 600°C and 1,600°C. The lignin/PAN composite carbon fiber felt showed better air permeability, specific surface area, surface resistance, and carbon content than the commercial carbon felt. However, the tensile strength needs to be improved in the future works.

壹、計畫緣起與目的

一、計畫緣起

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) (Ninkileri, 2014)，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。

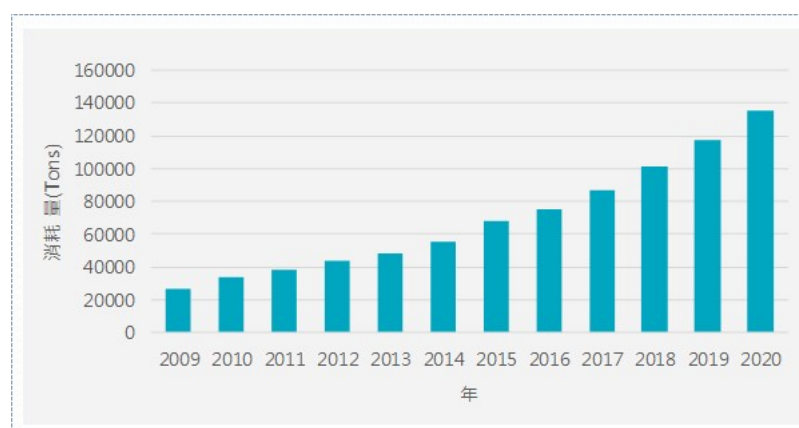


圖 1. 2009-2020 全球碳纖維需求量預測 (Ninkileri, 2014)

碳纖維首度被使用於愛迪生的燈絲的測試，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選用鎢絲，而直到 1950 年代開始使用嫫縈 (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，將聚丙烯腈 (Polyacrylonitrile, PAN) 材料當成碳纖維原料之發現，也使得碳纖維製造工藝帶來突破性的發展，PAN 原料挾帶了比嫫縈纖維高的產率—其產率約為 50%，而嫫縈纖維原料僅 30% 的產率，再加上 PAN 製成之碳纖維物理性質較嫫縈佳，最終以丙烯腈為原料之碳纖維製程以及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，各國朝向使用可再生非石油機的高附加價值材料發展，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，因此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。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（陳育誠等人，2015），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，與聚丙烯腈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。

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。通過木質素可以產生多種中間產物，目前已知有合成氣、碳水化合物、巨型分子、氧化產物、酚類等產品，作為一種天然的原料來源，木質素的結構具有多種的芳香族化合物，因此所能衍生的產品非常多樣化，除了可製程售價較低的燃料、各種木質素磺酸鹽在衍生產品，也可利用原料本身具有芳香族化學結構特性，形成各種 BTX (B: 苯、T: 甲苯、X: 二甲苯) 衍生之產品、酚類產品以及碳纖維及其衍生產品，此外，也可製造當成食品的香草醛及其相關衍生產品。國內在木質素產品研發上，核能研究所對木質原料(如木片、蔗渣等)的全組成分離回收技術有相當的突破，可以使各組成(纖維素、半纖維素及木質素)

分離，提高纖維原料有效使用率，並經由減壓濃縮、過濾程序提升木質素純度並導入紡絲製備碳纖前瞻技術。

如同前面所敘述的，碳纖維在現今節能、省碳的全球趨勢下，因為具有質輕且強度高的特性，在加上各種優良的特性，使此種材料在應用上非常廣泛，可以說是一種建構未來低碳與低汙染環境使用的理想材料，但綜觀其原料來源以及製程，除了航太領域較常使用瀝青原料及其製程製作之高模數系碳纖維外，以聚丙烯腈原料及其製程所製造的高強度系碳纖維則為目前應用的大宗，舉凡汽車工業、運動產品、軍事方面等，皆使用此種製程，其相關產品占整個碳纖維市場的八成以上，但受到丙烯腈原料成本影響，使得碳纖維成本一直偏高，在加上此原料仍屬於石油產品衍生物，受到石油儲量以及二氧化碳排放之議題影響，故一些研究者便思考屬天然生質來源且具有芳香族化合物的木質素當成碳纖維之原料，除了木質素原料本身價格便宜再加上屬於天然可再生資源，可汲取於各種非糧食資源及其廢棄物以及造紙業產生的黑液中，其中造紙業產生之木質素最為大宗，全球在 2013 年經由造紙業生產之木質素廢棄物便達五千萬噸，但僅有 2% 的木質素被用於製造經濟產品，這是由於雖木質素通過反應可生成各項產品，但其組成複雜且組分不固定，這使得此材料在加工應用上有著一定的困難度，故目前木質素基碳纖維技術仍然不具經濟規模，尚在小型實驗工廠規模。

木質素基碳纖維的發展從 1960 年代開始，Otani 等人 (Otani, Fukuoka, Igarashi & Sasaki, 1969) 在 1969 年所發表的專利中，首度從木質材料通過化學處理方式製造碳纖維，發展出使用不同種類木質素來源之碳纖維製程，包括鹼木質素 (Alkali lignin)、硫酸鹽木質素 (Kraft lignin)、木質素磺酸鹽 (Lignosulfonates) 這些不同取得木質素之處理方式所得到的木質素。其中自硬木通過硫酸鹽處理法取得的木質素在使用混合溶劑／熔融紡絲的技術後，可取得碳纖維強度達 0.785 GPa、纖維直徑為 20 μm 到 30 μm 之碳纖維產品；1970 年，日本的 Nippon Kayaku 公司製造名為「Kayacarbon」的木質素基碳纖維商品，其製程則是使用了木質素磺酸鹽當成原料通過乾式紡織法製程碳纖維產品，在這之後 Johnson 等人發展乾式紡織技術製造碳纖維 (Johnson et al., 1975)；1973 年，來自德國的 Manfred 等人 (Cited by Andreas Attwenger, 2014) 則是提出製造木質素基碳纖維之製程專利，並認為良好的碳纖維原料必須是容易取得並且含碳量高，以及價格便宜；到了 1990 年代，ORNL 實驗室則首度將木質素基纖維素用於汽車結構上，此實驗是選用有機溶劑法取得木質素並藉此加工成產品，這類有機溶劑木質素的原料主要通過兩種方式取得，其一為使用了乙醇/水 (稱為 Alcell) 以及另一種為乙酸加上部分無機酸構成 (又稱 Acetosolv) 兩種，自此 ORNL 實驗室長期投入對木質素系碳纖維之製程以及其應用進行研究，並在 2011 年成

立美國橡樹嶺碳纖維複合材料協會 (Oak Ridge Carbon Fiber Composites Consortium)，其主要目的是為了加快低成本碳纖維的發展並用於增強複合材料。該組織擁有整個碳纖維包含從原料到下游供應鏈的 52 多名會員，並訂立了適用於汽車領域 1.72 GPa 拉伸強度和 172 GPa 模量數的木質素基碳纖維特性標準。

1992 年 Sudo 與 Shimizu (1992) 則是首度針對蒸氣爆破前處理方式取之木質素進行碳纖維製程研究，並透過甲醇萃取前處理過後之木質素，而後製成碳纖維，其缺點為產率偏低，最終則透過改變不同溶劑使得回收率改善至 43.7%；而在 2002 年，Kadla 等人(2002) 則是選用 PET (Polyethylene terephthalate)，來改善以硫酸鹽木質素產生的碳纖維產品缺陷，相較於有機溶劑木質素來源所製成之高強度碳纖維相比，此種來源所製成之碳纖維其拉伸強度以及模組數較低，約為 0.4-0.55 GPa 以及 30-60 GPa，而透過不同比例的 PET/碳纖維混合將可強化碳纖維性質，最終研究發現添加 5%的 PET 將可得到最佳的碳纖維性質。

透過觀察木質素基碳纖維的發展可以發現，木質素基碳纖維在發展上主要會受到幾個因素影響，首先在於原料的選擇上，由於木材原料可分為硬木 (木質素含量約 28%) 以及軟木 (木質素含量約 20%)，一般而言硬木來源的木質素較適用於碳纖維的製造，其次在前處理部分，有機溶劑萃取的木質素所製成之碳纖維有著較佳的強

度以及特性，但使用硫酸鹽木質素則占了整體木質素產出的大宗，這是由於此類木質素大多為造紙業所產出之廢棄物「黑液」中主要的成分，故發展此種木質素的製程的開發，除有助增加木質素的附加價值外，也可大幅的減少廢棄物的產生以及生產成本，表 1 (Norberg, 2012) 則為各種不同來源木質素基碳纖維與傳統碳纖維產品性質之比較。

表 1. 不同原料來源製成碳纖維機械性質比較

碳纖維原料 組成	延展度 (%)	抗拉強度 (GPa)	彈性模數 (GPa)	產率 (%)
HKL	1.12	420	40.0	45.7
HKL/PET 95/5	1.06	670	—	—
Alcell hardwood lignin	—	1100	69-83	—

SW	Acetic acid lignin	0.71	30	3.6	23.3
HW	Acetic acid lignin	1.03	160	15.2	8.7
Steam explosion	lignin	1.63	660	40.7	15.8-17.4
Kayocarbon		1.0	250	27.0	—
Pitch (GP)		—	780-980	39-49	—
Pitch (HP)		—	1300-2400	170-960	—
PAN		—	2700-7100	290-590	—

附註：HKL 指硬木硫酸鹽木質素；PET 指聚對苯二甲酸乙二醇

酯 (Polyethylene terephthalate); GP 指一般性能; HP 指高性能; SW 指軟木, HW 指硬木。

木質素基碳纖維製程上, 由於不同木質素來源在製程碳纖維的製程會略有不同, 另與 PAN 製程步驟相較, 木質素原料必須增加前處理製程, 因此主要的步驟則為原料前處理→紡絲 (Spinning)→氧化 (Oxidation)→碳化 (Carbonization)→石墨化 (Graphitization)→表面處理 (Surface treatment)→上漿 (Sizing) 幾個步驟:

原料前處理: 首先在原料前處理部分, 由於木質素原料與丙烯腈原料不同的地方, 在於木質素原料常伴隨著揮發物質以及水分, 這些成分將不利於後續的熔融紡絲法製程, 為了避免這類物質的干擾, 先前的清洗以及乾燥是必要的, 以處理黑液這種含木質素的廢棄物為例, 其前處理方式就必須經過沉澱藉以分離液體以及木質素, 接著進行清洗的製程, 並藉以去除雜質, 而後通過噴霧乾燥的方式, 藉以去除木質素的水分以及揮發物質, 而後通過雙螺桿擠出以及切割製程形成顆粒狀木質素粒, 並準備進入熔融紡絲的製程步驟。

紡絲: 同樣受限於原料, 不同碳纖維原料所選用的紡絲方法也有所不同, 目前工業上常見的紡絲技術包含了熔融紡絲 (Melt spinning)、乾式紡絲 (Dry spinning)、濕式紡絲 (Wet spinning) 以及電紡絲 (Electrospinning), 相較於乾式紡絲以及濕式紡絲都須使

用溶劑，熔融紡絲的製程不需要溶劑的特性顯得較為環保，因此瀝青以及木質素為原料的碳纖維製程技術大多選用此種方式，但丙烯腈基的碳纖維受限於丙烯腈之熱性質較差，在聚丙烯腈熔融前便會產生降解，故在製程上則會選用乾式或是濕式紡紗的技術，至於相較於傳統的熔融紡絲技術能夠製造直徑為 0.03 mm 到 1 mm 的碳纖維，電紡絲技術能夠製造的纖維僅為 0.1 μm ，使其逐漸受到重視並發展。

氧化（又稱穩定化）：在進入碳化步驟前，必須先進行處理使得材料由線性結構轉變為較為穩定的六角型排列，此步驟在執行上，需先將材料通過富含氧氣且高溫的爐體，爐體溫度約為 200-300°C 不等，在此製程中氧氣將會使得纖維結構中的高分子鏈產生交聯反應，進而增加其密度以及穩定性。

碳化或石墨化：一旦纖維經過氧化步驟後，下一階段的製程則是將溫度加熱至 1,000°C 到 3,000°C 數分鐘，此時高分子結構中的氧、氫以及其他不純物都會因為高溫而散失，最終纖維內僅剩高含量的碳，而藉由調整加熱溫度以及時間將可改變碳的含量，在較低溫下（1,315°C）可得到約為 93%到 95%的碳纖維，此步驟稱之為碳化，當溫度提升至 1,900°C 到 2,480°C 則可得到碳含量高達 99%的產品，此步驟稱之為石墨化，石墨化製程不總是接在碳化製程後面，而是根據終端產品需求不同而有所增減（McConnell, 2008）。

表面處理以及上漿：碳纖維表面化學特性關係著之後製成複合材性能之重要因素，為增加樹脂與碳纖維之親和性，則將碳纖表面氧化，並導入所需要的官能基進行改質。表面處理法有氣相法、臭氧處理、空氣氧化法與形成主流之電解氧化處理法等。而在經過表面處理過程後便會進行上漿的製成，透過環氧樹脂、聚酯、尼龍以及氨基甲酸乙酯這類漿料的塗佈，將可在碳纖上形成薄膜並保護及避免碳纖維在後續的加工形成損傷。

在成本上，木質素碳纖維相較於現今已在市場存在的丙烯腈基碳纖維來說其成本相對便宜，比較這兩種製程(圖 2) (Balias et al., 2015)，丙烯腈基碳纖維在通過前處理以及紡絲技術所得之前導體成本為每公斤 11.1 美元，而木質素基碳纖維僅需 1.1 美元，此外在製造碳纖維製程成本上，也因為原料的不同而造成各項步驟成本不同，最終丙烯腈基碳纖維生產成本為每公斤 21.7 美元，而木質素基碳纖維僅需 6.6 美元，面對日漸增加需求量的碳纖維市場，木質素基碳纖維的發展將有助於解決碳纖維售價過高的問題，有助於推動低成本碳纖維製品應用技術的發展。

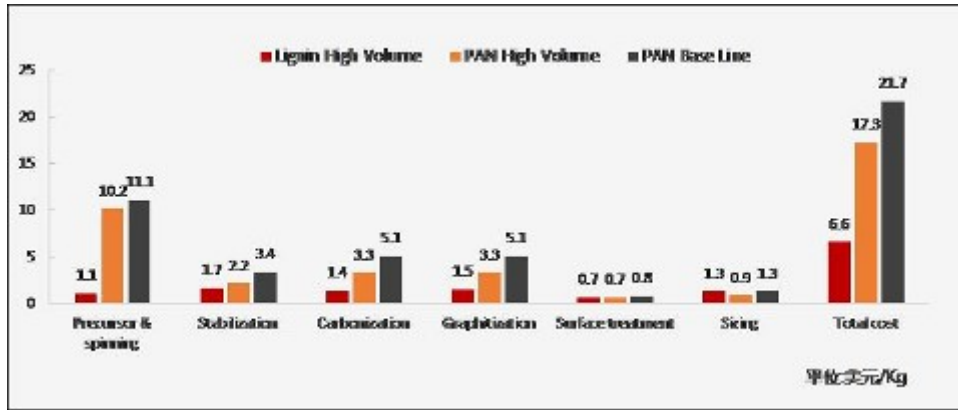


圖 2. 木質素基碳纖維及 PAN 基碳纖維製作成本比較

隨著美國前總統歐巴馬於 2009 年宣佈，2012 至 2016 年車輛平均油耗標準（Corporate Average Fuel Economy Standards, CAFE）需達成 35.5mpg（約為 15.1km/l）的法案通過後，美國政府甚至希望在 2025 年的平均油耗標準提升至 54.5mpg（約為 23.1km/l）。其中以提高燃油經濟性的最有效的方法是減少汽車的重量，而目前整車零部件中重量最大的是車身和底盤，約占總重的 60%，輕量化潛力最大。而對於車身底盤材料的選擇，最重要的性能指標是強度和模量。對比各種材料的比模量和比強度，可發現碳纖維性能優勢明顯，遠優於其它材料，但由於丙烯腈基碳纖維增強複合材料雖將重量減 60%。但有鑑於此種材料佔了碳纖維製造成本 50% 以上，相較於此木質素基碳纖維能夠以低於三分之一的價格生產是最有希望的競爭者之一，此外 ORNL 實驗室研究者更認為木質素基碳纖維之成本還有下降空間，理想的木質素基碳纖維應當在降至每公斤 8 美元左右，

惟目前木質素基碳纖維發展規模僅達實驗工廠規模之研究，再加上必須克服因來木質素來源造成成品物理性質差異過大之問題以及木質素熔融製程技術，故根據 Frost & Sullivan (2014) 的研究報告預測，木質素基碳纖維預計能夠大規模投入生產將落於 2020 年之後，在台灣碳纖維生產以及相關衍生產業發展規模完善如捷安特、美利達以及永虹科技，其中台塑企業之台麗朗事業部自 1983 年起開始投入碳纖維領域中，並於 1987 至 2008 年間進行擴產，投入近百億之資金，直至 2008 年止台塑的碳纖維產能已增加到 6,150 噸／年，為全球第四大的碳纖維製造廠商，此外捷安特以及美利達則以製作腳踏車聞名，而近來永虹科技開發的高階碳纖維製造技術則一舉反轉傳統高階碳纖維市場受到美日兩國壟斷的困境，由此可知，台灣在碳纖維產業市場深具潛力，如能再開發木質素基碳纖維相關研究並進行量產，將能在未來提升自我競爭力以及符合全球發展趨勢，並提供更具競爭力的產品。

二、研究目的

在過去二年的委託研究中，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 350MPa~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。為提升木質素之紡絲性，我們利用木質素/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 $1.1-1.6 \times 10^7 \Omega/\square$ ，此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，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，提高碳氈之可應用性。

因此，今年的委託研究將會朝向從原料面、製程面及應用面等

三大構面來開發木質素碳材料之產品應用。

1.原料面：在全組成分離製程中，藉由木質素溶解與析出的溶劑配方，開發高分子量木質素。

2.製程面：開發高分子量木質素溶解配方與紡絲製程。利用高分子量木質素，提高濕式紡絲纖維的木質素固含量，進而提升木質素碳纖維的強力與模數，以獲得高強力與高模數的木質素碳纖維。

3.應用面：開發木質素碳材料產品及應用性評估，並與市售碳材料產品進行比對，拓展木質素碳材料的產品應用領域。

貳、研究方法與過程

一、研究方法

本計畫木質素碳纖維製作流程三步驟為：

(1) 原料：

- 高分子量木質素原料: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

下圖為以全組成分離木質素作為原料，製作碳纖及碳氈之研究流程：



圖 3. 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--嫠縈纖維(Rayon)，此種纖維廣泛應用於 20 世紀初的紡織品。目前，嫠縈普遍地被運用在各種服飾上，但由於經過加工處理後的嫠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、切棉等處理即成嫠縈棉。

濕式紡絲：

1. 高分子量木質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(Roller2)上，本實驗將調整木質素與纖維素的比率以得到適合乾噴濕紡紡絲之複合黏液。

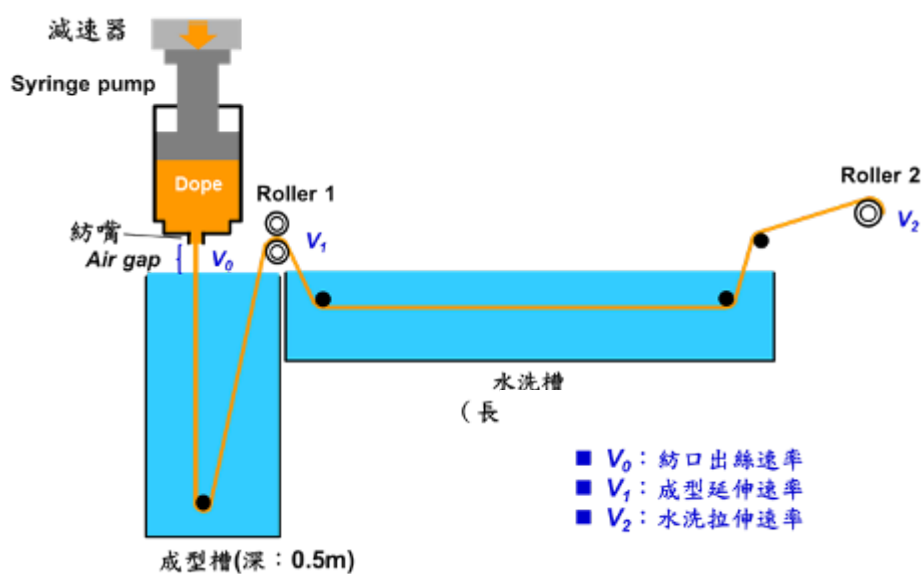


圖 4. 乾噴濕紡紡絲示意圖

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 Cl^- 、 NO_3^- 、 CH_3COO^- ；反觀 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 $1 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$ 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(PF_6^-)、Tetrafluoroborate(BF_4^-)、Trofluoromethylsulfonate(CF_3SO_3^-)、Bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide[(CF_3SO_2) $_2\text{N}^-$]、Acetate(CH_3CO_2^-)及 Halide(Br^- , Cl^- , I^-)等，下圖為本計畫使用之離子液體主要結構：

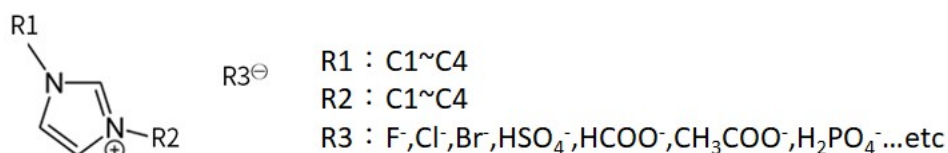


圖 5. 離子液體主要結構

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： δ_d (Dispersion contribution)、 δ_p (Polar contribution)、 δ_h (Hydrogen bonding contribution)，如下所示：

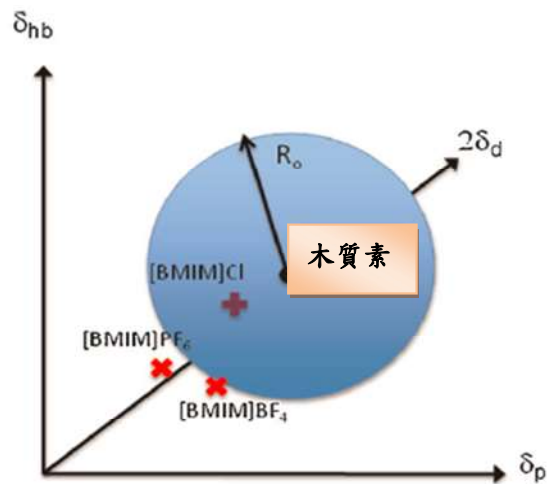


圖 6. 離子液體的 Hansen 溶解參數圖

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。

碳纖維製作:

黏膠嫫縈(viscose rayon)系碳纖維:對於製作碳纖維而言，嫫縈是重要的來源之一，嫫縈在進行裂解過程中並不需要溶解。但天然產的嫫縈像棉花和苧麻，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嫫縈纖維次一等的纖維。用來製造碳纖維最普遍且常用之嫫縈纖維為紡織級嫫縈，它是一種再生的嫫縈，人造絲嫫縈纖維已經廣為做碳化之用。

利用螺縈纖維為原料，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；因為螺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。將螺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°C 可急熱昇溫，此時開始脫水，為熱分解重要階段，在 280°C 時環間之結合力開始切斷，纖維結晶構造消失，放出 H_2O 、Tar、CO 與 CO_2 ；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縈絲放在惰性氣體中，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。螺縈絲碳化過程中質量的損失很大約 75%。

圖 7. 木質素碳纖維製作流程圖

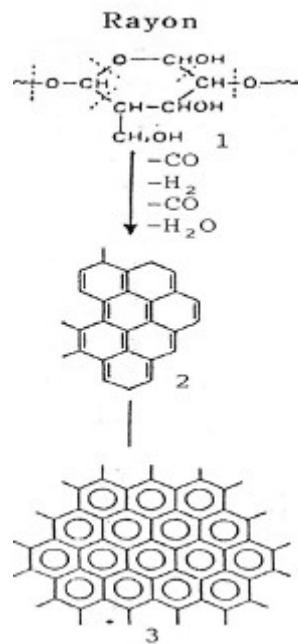


圖 8. 黏膠螺縈(viscose rayon)系碳纖維結構

今年度計畫以高分子量木質素為主要原料，藉由分析其熱性質與溶解性，獲得高分子量木質素纖維紡絲製程技術。並且將進一步評估高分子量木質素纖維之高溫碳化製程，比較所獲得的碳材料與市售產品之特性，評估碳材料產品之應用性。

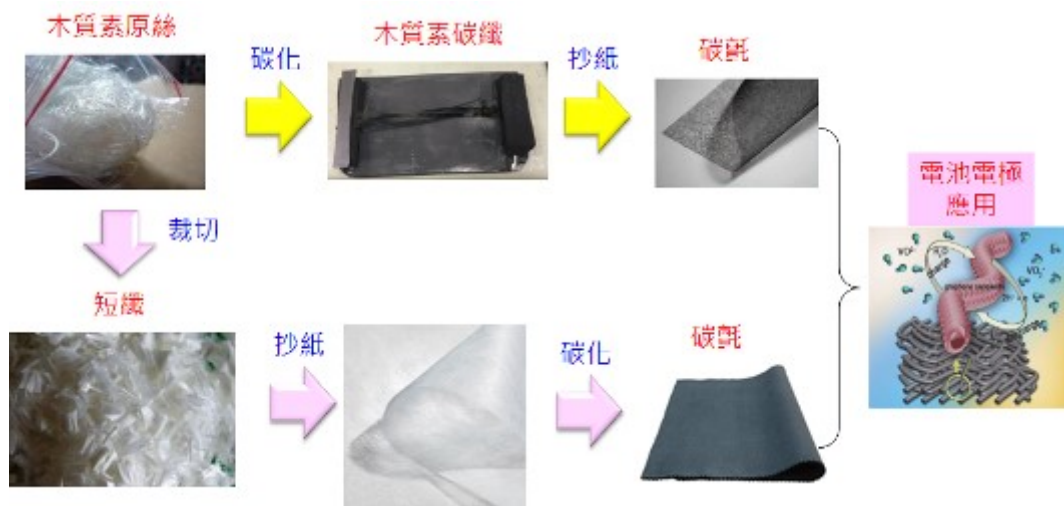


圖 9. 碳氈抄紙製作流程

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					※1							
第 2 季： (1)高分子量木質素 性質分析						※2						
第 3 季： (1)木質素碳材料製 造技術							※3					
第 4 季： (1)木質素碳材料產 品及應用性評估									※4			

(2)結案報告												
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</p> <p>第1季：</p> <p>(1)完成委託研究計畫書，內容包含本案之執行方法、步驟、預定進度表 和具體成果，以及國內外木質素碳 材料製造技術與產品應用相關文獻整理。</p> <p>※2</p> <p>第2季：</p> <p>(1)完成高分子量木質素性質分析(含 SEM、DSC、TGA 及分子量)與紡絲性評估(含紡絲配方 2 組)，並提交木質素纖維製造條件 2 組及木質素纖維性質分析(含 SEM、DSC、TGA、纖維直徑及強力)。</p>
--------------	---

※3

第 3 季：

(1)完成 1 種木質素碳材料製造技術，並與市售碳材料特性進行比對(含基重、厚度、碳含量(>90%)及表面電阻(<1000Ω/□))。

※4

第 4 季：

(1)完成 2 組木質素碳材料產品及應用性評估(含強力、比表面積、孔徑分析、透氣度及接觸角)，並與市售碳材料產品進行比對。

(2)結案報告

參、主要發現與結論

一、結果與討論

木質素樣品分子量分析依照 ASTM 1795-96，調配 0.5M 之乙二胺銅水溶液(cupriethylenediamine hydroxide solution)，並選定適當之乙二胺銅纖維素濃度，之後固定 25°C 以烏氏黏度計搭配黏度測定槽測量(如圖)測量溶液通過 a-b 的時間並取得內生黏度後，再配合 DIN54270 算式得到聚合度(DP)後，再換算為分子量(MW)。

$$MW = DP \times 162 + 18$$

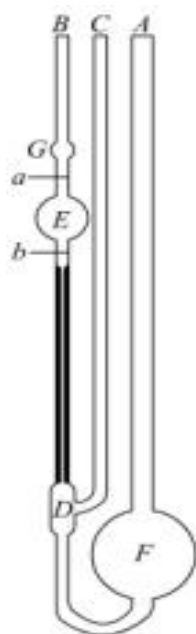


圖 10. 烏氏黏度計與黏度測定槽

表 2 為市售鹼化木質素(Sigma-Aldrich)與核研所分離純化之木質素樣品 L1~L8 之分子量比較。市售鹼化木質素聚合度 8.62、分子量 1414。解聚的 L1~L8 木質素樣品，聚合度 5.89~9.62、分子量 972~1576。其中 L3 的分子量最高達 1576；其次為 L1 的 1542。而 L4 的分子量最低僅 972。

表 2. 鹼化木質素與 L1~L8 木質素樣品分子量

樣品名稱	聚合度(DP)	分子量(MW)
鹼化木質素	8.62	1,414
L1	9.41	1,542
L2	6.89	1,134
L3	9.62	1,576
L4	5.89	972

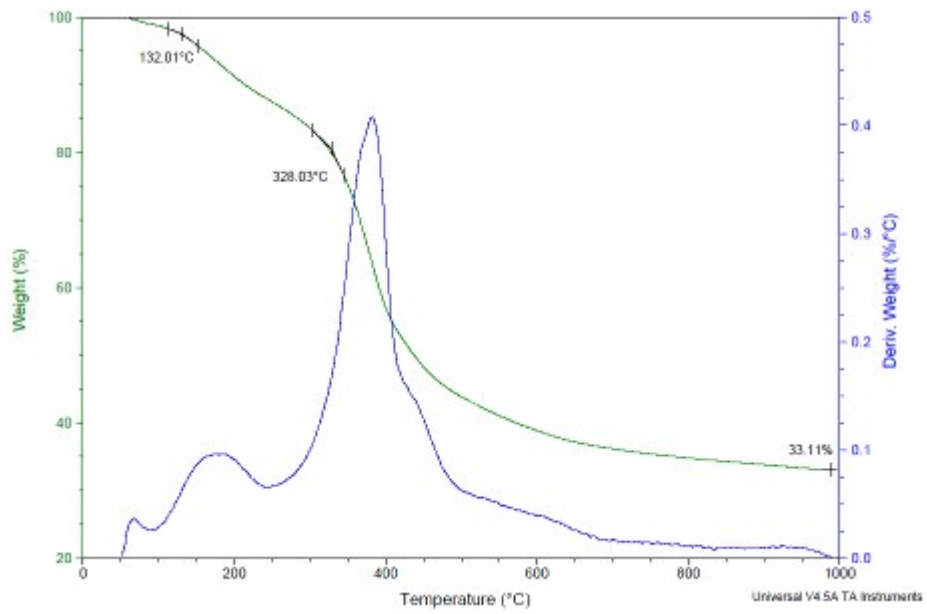
L5	8.03	1,319
L6	7.89	1,296
L7	6.28	1,035
L8	7.99	1,312

表 3 為 DCM-A、DCM-C、DCM-J 木質素樣品的分子量分析結果。DCM-A 的聚合度 12.3、分子量 2,010；DCM-C 的聚合度 14.5、分子量 2,367；DCM-J 的聚合度 15.4、分子量 2,512。其分子量由高至低依序為 DCM-J>DCM-C>DCM-A。DCM 系列的分子量均>2,000，明顯高於上述 L 系列的木質素樣品。因此，我們選用分子量較高的 DCM-C 及 DCM-J 二款木質素進行後續研究。

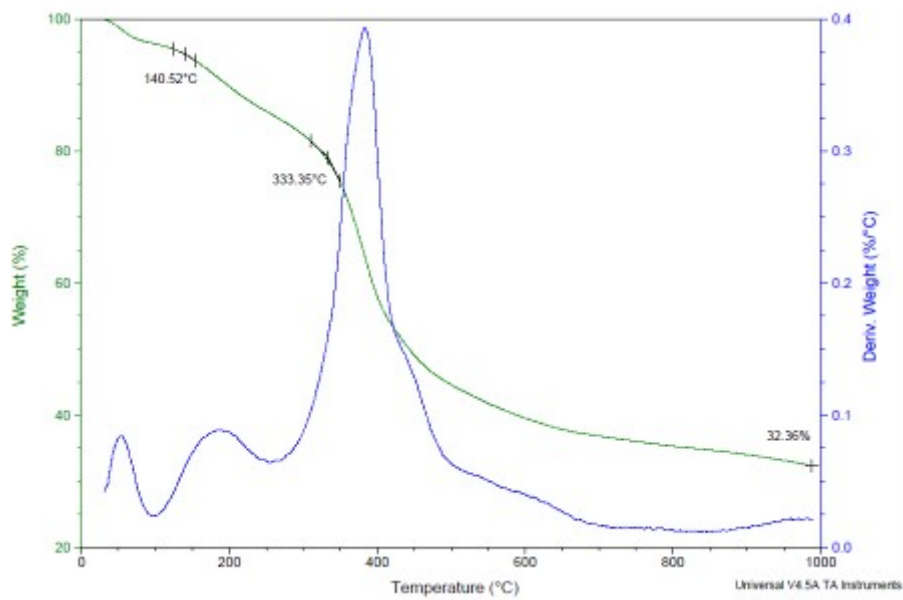
表 3. DCM-A、DCM-C、DCM-J 木質素樣品分子量

樣品名稱	聚合度(DP)	分子量(MW)
DCM-A	12.3	2,010
DCM-C	14.5	2,367
DCM-J	15.4	2,512

DCM-C 及 DCM-J 木質素之 TGA 分析如圖 11 所示，二者均呈現主要的二階段重量損失。DCM-C 的第一熱裂解溫度為 132.01°C、第二裂解溫度為 328.03°C，最終灰分殘留為 33.11%。DCM-J 的第一熱裂解溫度為 140.52°C、第二裂解溫度為 333.35°C，最終灰分殘留為 32.36%。100°C 以前可能是木質素內含的水分或溶劑，而 100~300°C 主要為木質素內的大分子裂解為小分子。300°C 以後為最大的熱裂解重量損失區，主要為木質素的芳香環的開環或縮聚，最後再變為焦炭。TGA 的灰分殘留率亦代表木質素的碳化率，DCM-C 及 DCM-J 樣品的碳化率均 > 32%，明顯高於去年將木質素添加於纖維素的碳化率 (< 20%)。



(a)



(b)

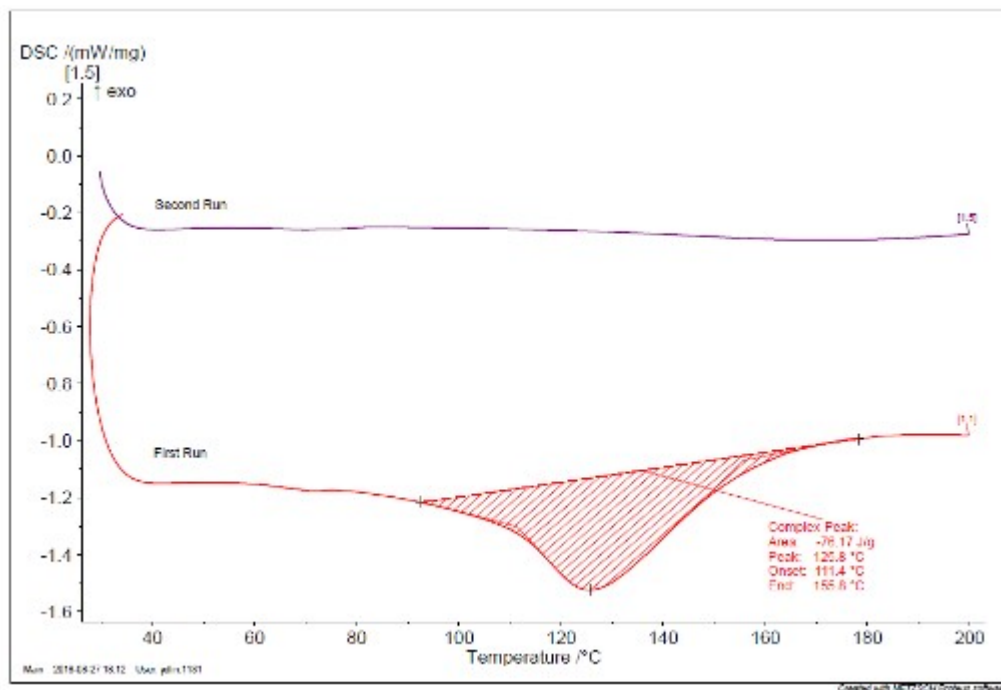
圖 11. 木質素之 TGA 分析(a) DCM-C、(b) DCM-J

表 4. DCM-C 及 DCM-J 木質素之 TGA 分析比較

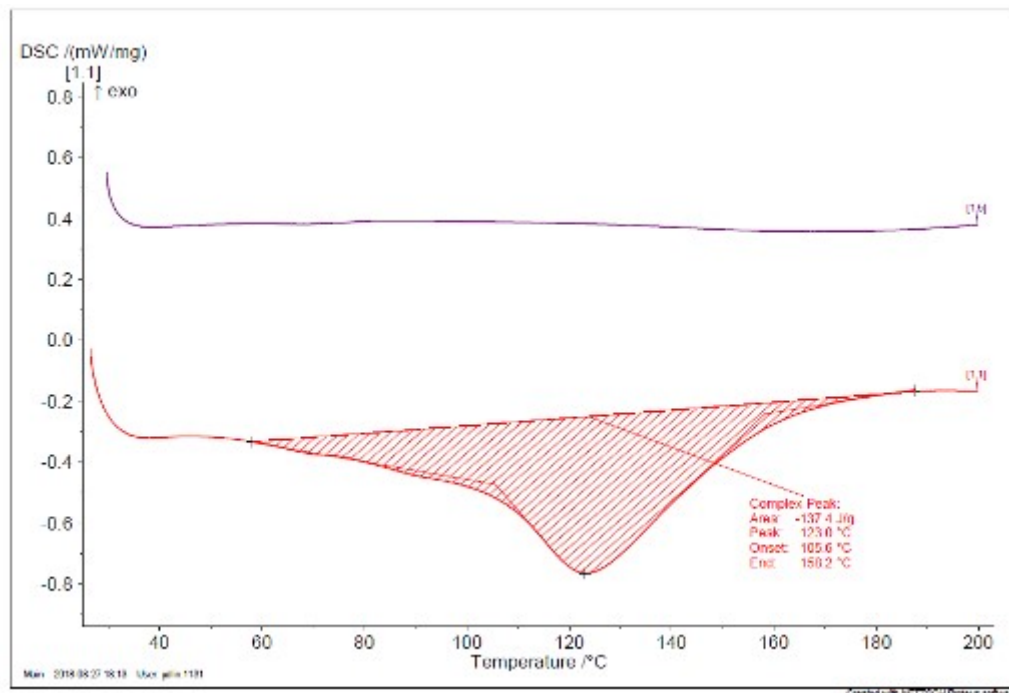
編號	DCM-C	DCM-J
第一熱裂解點 Td1	132.01°C	140.52°C
第二熱裂解點 Td2	328.03°C	333.35°C
灰分殘留	33.11%	32.36%

圖 12 為木質素之 DSC 分析結果。DCM-C 與 DCM-J 的熱性質相仿，從 DSC 可以看到二者殘留的水分約 125°C 可以幾乎揮發完，但二者均沒有明顯的 Tg 點，因此無法直接熔融紡絲。一般木質素區分為二類：(1)含硫木質素：kraft lignin (kraft pulping)、lignosulfonate (sulfite pulping)；(2)無硫木質素：其他製漿法，如 soda、organosolv、steam explosion、acid hydrolysis。Hardwood lignin 一般比 softwood lignin 容易加工，如 Kadla 等人[12]以未經改質的硬木木質素加入 5% PEO 作為增塑劑，可以熔紡木質素纖維，進而碳化成碳纖維。軟木

木質素如鹼化木質素無法熔融，必須透過化學改質或混摻等方法改善。Norberg 等人[13]在軟木 kraft lignin 中加入純化的硬木 kraft lignin 作為軟化劑，才能使軟木 kraft lignin 得以連續紡絲。



(a)



(b)

圖 12. 木質素之 DSC 分析(a) DCM-C、(b) DCM-J

一般木質素依其製漿方法可區分為二類：

- 含硫木質素：kraft lignin (kraft pulping)、lignosulfonate (sulfite pulping)。
- 無硫木質素：其他製漿法，如 soda、organosolv、steam explosion、acid hydrolysis。

Hardwood lignin 一般比 softwood lignin 容易加工，如 Kadla 等

人[12]以未經改質的硬木木質素加入 5% PEO 作為增塑劑，可以熔紡木質素纖維，進而碳化成碳纖維。軟木木質素如鹼化木質素無法熔融，必須透過化學改質或混摻等方法改善。Norberg 等人[13]在軟木 kraft lignin 中加入純化的硬木 kraft lignin 作為軟化劑，才能使軟木 kraft lignin 得以連續紡絲。

本研究以溶劑溶解木質素，再利用濕式紡絲製程紡製木質素纖維，其流程如下圖，共分為溶解、過濾、脫泡及抽絲 4 大步驟。



圖 13. 濕式紡絲流程

首先在木質素溶液配置部分，其流程如下：

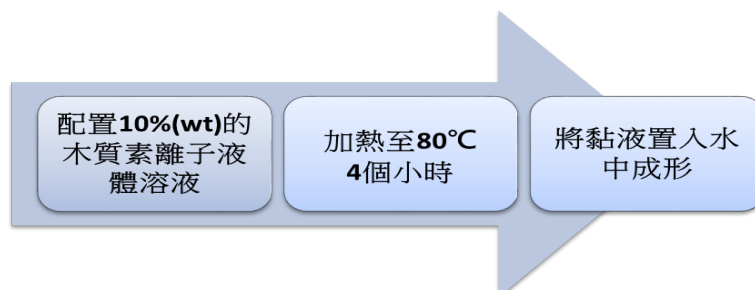


圖 14. 木質素溶解流程

- 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%。
- 加熱至 80°C 連續 4 小時溶解，進行過濾形成黏液。



圖 15.木質素紡絲液

我們發現離子溶液無法完全溶解木質素，雖然可以將未溶解的木質素過濾掉進行紡絲，但是紡絲液的固含量較低，會造成紡絲時容易斷絲。因此，我們另外嘗試甲苯磺酸(p-toluenesulfonic acid, p-TsOH)能夠完全溶解木質素，製備10wt%、20wt%的lignin/p-TsOH溶液，塗膜後用水洗去p-TsOH讓木質素析出，木質素無法形成連續

的薄膜，可能是木質素的分子量較低的因素。後續可以嘗試加入少量PEG來增加黏度，使lignin/p-TsOH溶液具有可紡絲性。

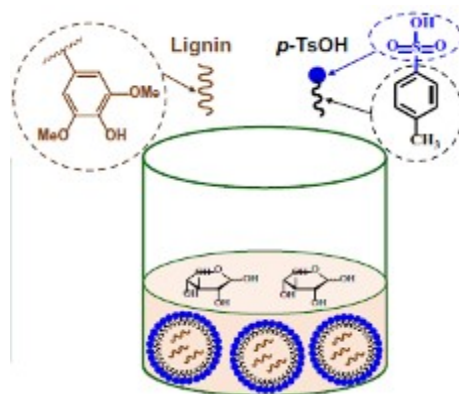


圖16. p-TsOH對木質素的溶解示意圖

我們嘗試在同樣固含量20%的濃度下以p-TsOH溶解DCM-A、DCM-C及DCM-J木質素，其溶液黏度分別為5,500cps、8,000cps、8,500cps，溶液黏度與分子量呈正相關趨勢，由高至低依序為DCM-J > DCM-C > DCM-A。

我們使用DCM-C與DCM-J二款溶液進行濕式紡絲的可行性評估，紡絲機構如圖17所示，採用單孔紡絲板，孔徑0.25mm，凝固浴為乙醇。以乙醇作為凝固浴可得到形態較好的木質素纖維，但是其強度仍然相當差，在凝固浴即容易斷裂，DCM-J的成絲性比DCM-C

稍微好一點(圖18)。木質素纖維的SEM照片如圖19所示，DCM-C纖維的平均直徑 $318.3\mu\text{m}$ ；DCM-J纖維的平均直徑 $224.0\mu\text{m}$ 。由拉伸強力測試(表5)可以得知，DCM-C的纖維強力約 0.25kgf/cm^2 ；DCM-J的纖維強力約 0.51kgf/cm^2 ，由於纖維強力相當差，呈現脆性，故無法測得斷裂伸長率。由結果得知，較高分子量的木質素較容易紡絲，纖維較容易細化，且可以獲得強力較佳的纖維。所以在之後的實驗可能要思考如何提高木質素的分子量或是與其他較高分子量的原料(如PAN)混合紡絲。

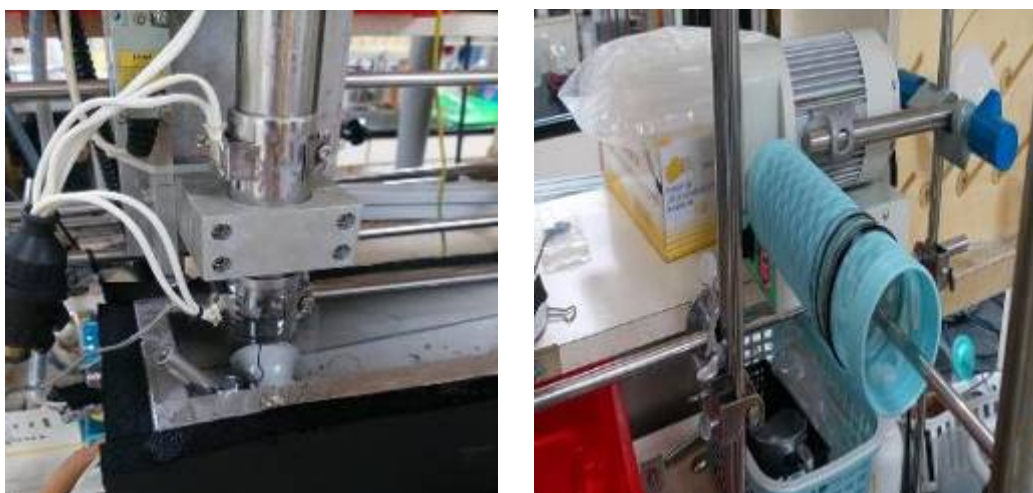


圖 17. 濕式抽絲機與捲取實驗機

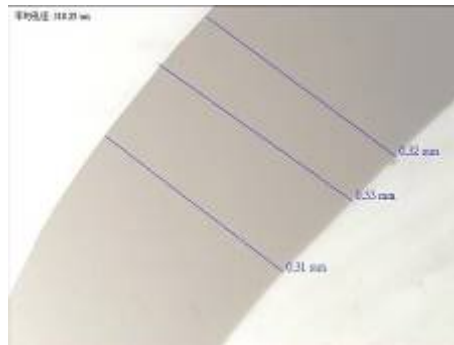


(a)

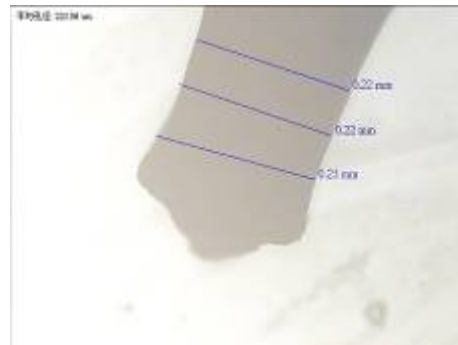


(b)

圖 18. 木質素纖維照片(a) DCM-C、(b) DCM-J



(a)



(b)

圖 19. 木質素纖維 SEM 照片(a) DCM-C、(b) DCM-J

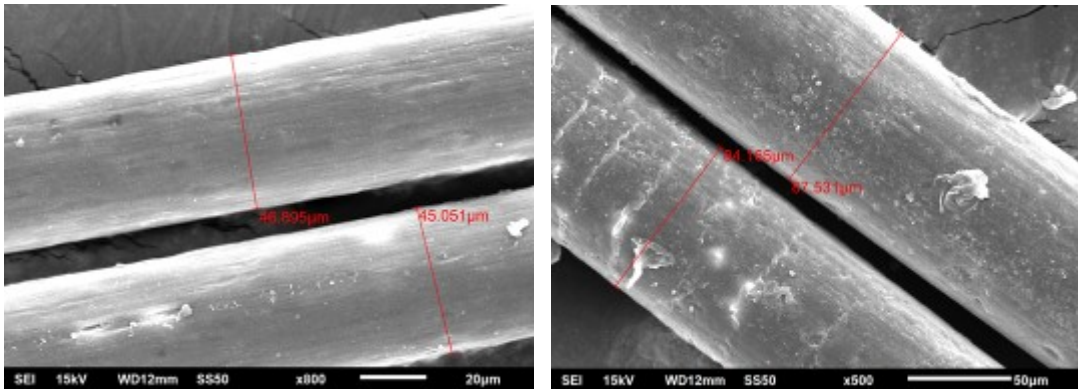
表 5. DCM-C 及 DCM-J 木質素纖維之強力比較

木質素編號	DCM-C	DCM-J
纖維強度(kgf/cm ²)	0.25	0.51
纖維伸度(%)	-	-

考量後續碳化處理，選用同比例的聚丙烯腈/二甲基乙醯胺 (PAN/DMAc) 溶液，混合成複合紡絲液後再進行紡絲，其比例如下表，木質素與PAN的固含量分別為15wt%，即總固含量30wt%。紡絲時的牽伸速率為98和44 m/min，由SEM觀察(圖20)，牽伸速率98 m/min時的木質素/PAN複合纖維直徑為46.0 μ m；牽伸速率44 m/min時的木質素/PAN複合纖維直徑為85.8 μ m。

表 6. 紡絲液參數與操作條件

紡絲液參數與操作條件	
木質素含量(wt%)	15
PAN含量(wt%)	15
溶劑含量(wt%)	70
溶劑組成	DMAc : TsOH = 1 : 1
牽伸速率(m/min)	(a) 98 ; (b) 44

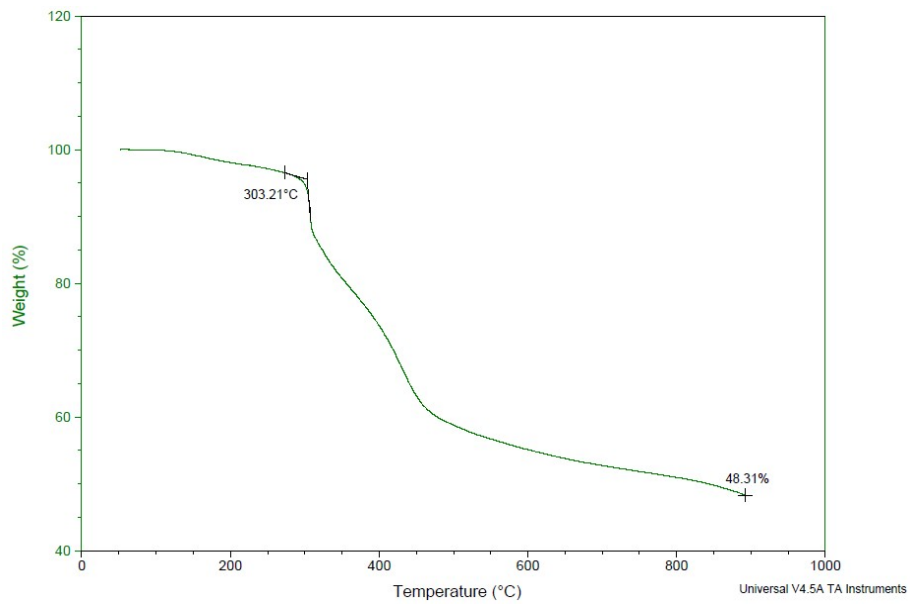


(a)

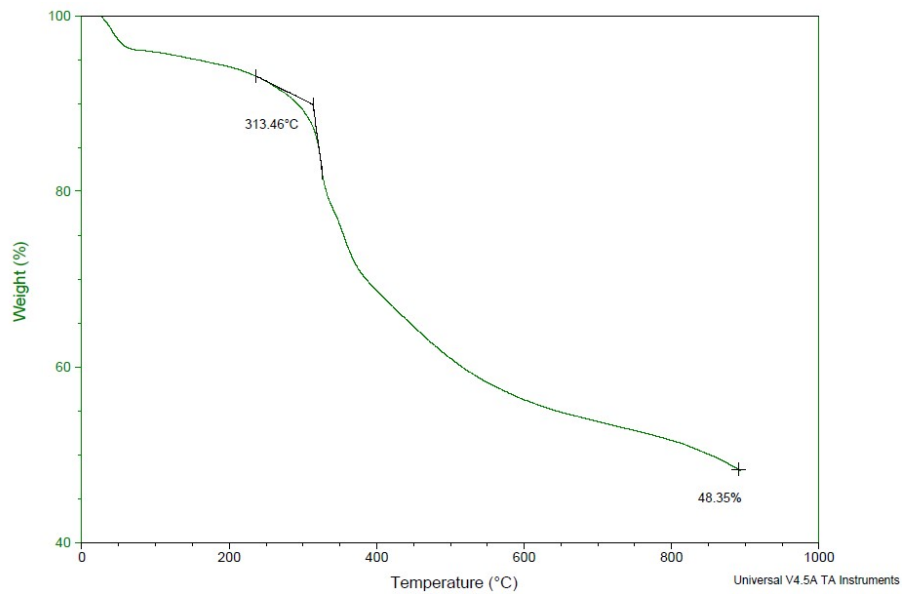
(b)

圖 20. 木質素纖維 SEM 照片(a)牽伸速率 98m/min、
(b)牽伸速率 44m/min

以TGA分析PAN纖維及木質素/PAN複合纖維，PAN纖維的裂解溫度約為303°C，碳化殘留為48.31%，而木質素/PAN複合纖維的裂解溫度約為313°C，碳化殘留為48.35%，顯示PAN加入木質素後，略為提高了PAN的熱裂解溫度，可能是木質素中的苯環讓材料的熱性質右移。



(a)



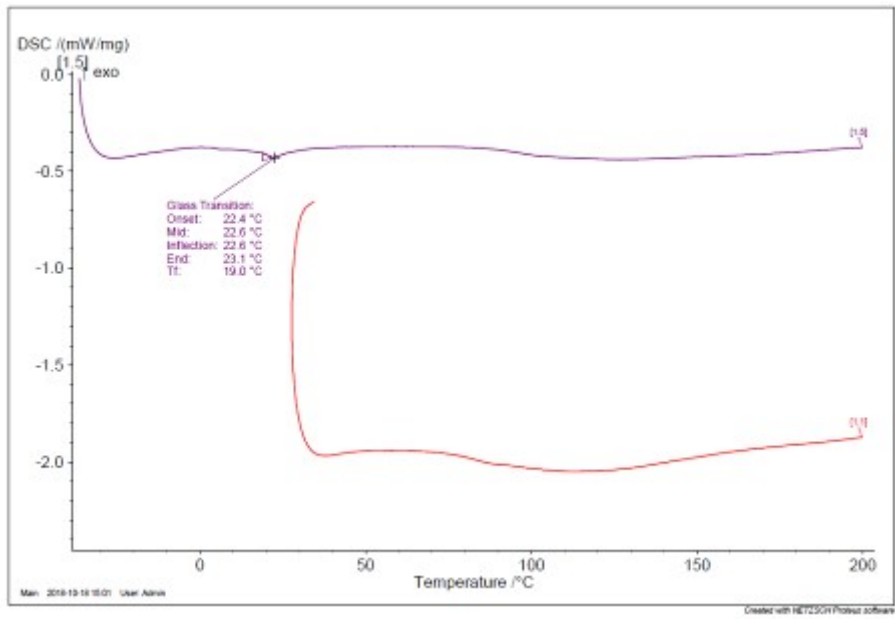
(b)

圖 21. (a) PAN 纖維及(b)木質素/PAN 複合纖維之 TGA 分析

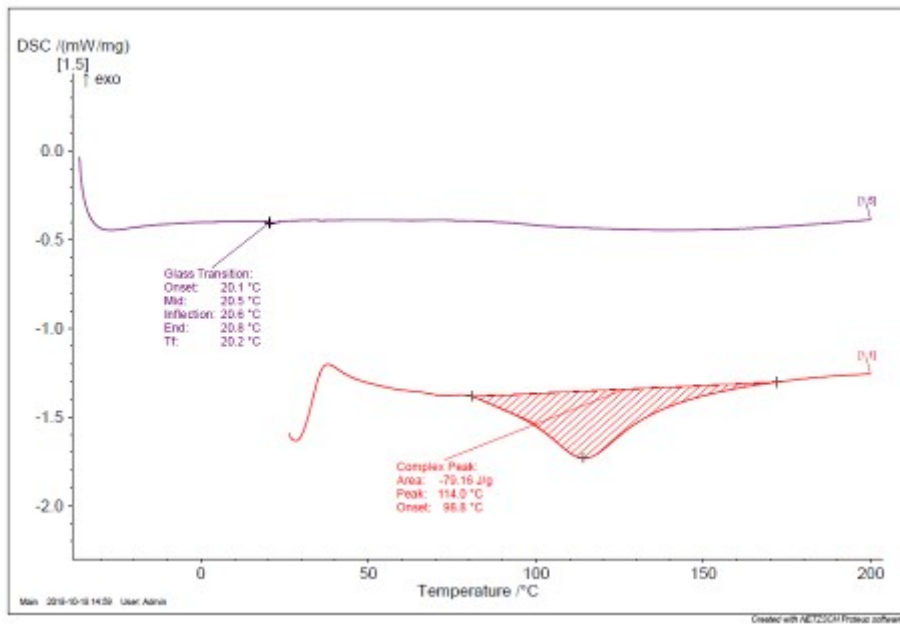
表 7. PAN 纖維及木質素/PAN 複合纖維之 TGA 分析結果

樣品	PAN 纖維	木質素/PAN 纖維
熱裂解點 Td	303°C	313°C
碳化殘留	48.31%	48.35%

以DSC分析PAN纖維及木質素/PAN複合纖維，PAN纖維的Tg溫度約為22.4°C，而木質素/PAN複合纖維的Tg溫度約為20.1°C，吸收峰溫度為114°C，加入木質素的PAN在第一次加熱過程中於114°C附近有較明顯的吸收峰出現，可能是木質素帶有OH基較親水，所以出現帶水份蒸發的吸收峰，比對TGA圖，在100°C附近也有5%的熱重損失，所以可能是吸水造成。



(a)



(b)

圖 22. (a) PAN 纖維及(b)木質素/PAN 複合纖維之 DSC 分析

表 8. PAN 纖維及木質素/PAN 複合纖維之 DSC 分析結果

樣品	PAN 纖維	木質素/PAN 纖維
Tg 溫度	22.4°C	20.1°C
吸收峰溫度	-	114°C

我們分別以600°C及900°C燒解來評估木質素/PAN複合纖維之碳化製程。牽伸速率98 m/min的木質素/PAN複合纖維直徑為46.0μm，經600°C無張力燒解後的直徑為55.2μm，有張力燒解的直徑為29.1μm，經900°C無張力燒解的直徑為38.2μm，有張力燒解的直徑為29.8μm。牽伸速率44 m/min的木質素/PAN複合纖維直徑為85.8μm，經600°C有張力燒解的直徑為40.4μm，經900°C無張力燒解後的直徑為55.2μm。顯示無施加張力下燒解，纖維會自然收縮，呈捲曲狀；施加張力燒解，收縮較劇烈，纖維直徑較小，且呈直線狀。此外，木質素/PAN複合纖維可能由於2種成分的熱收縮及碳化程度不同，造成纖維內部存在大量孔洞。

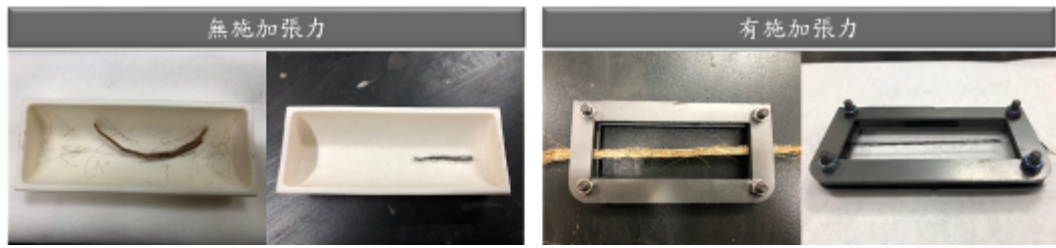
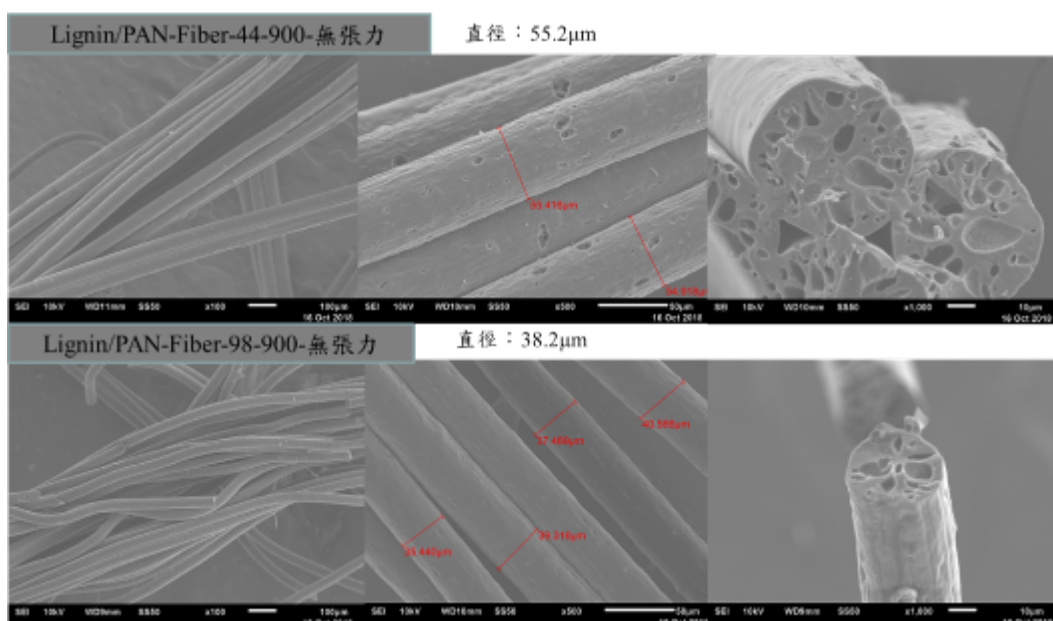


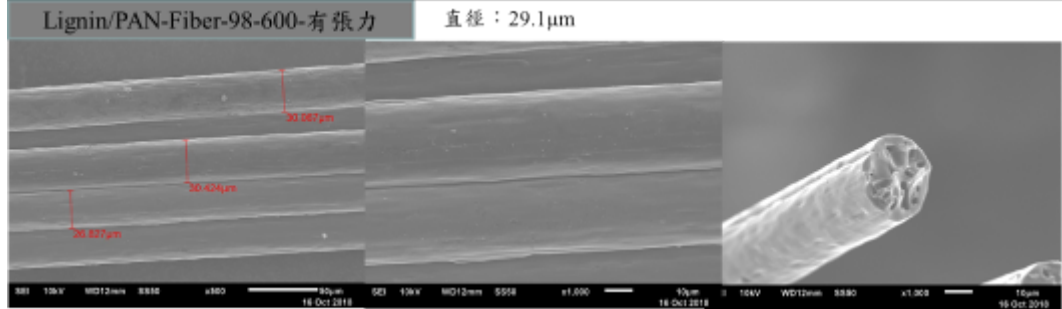
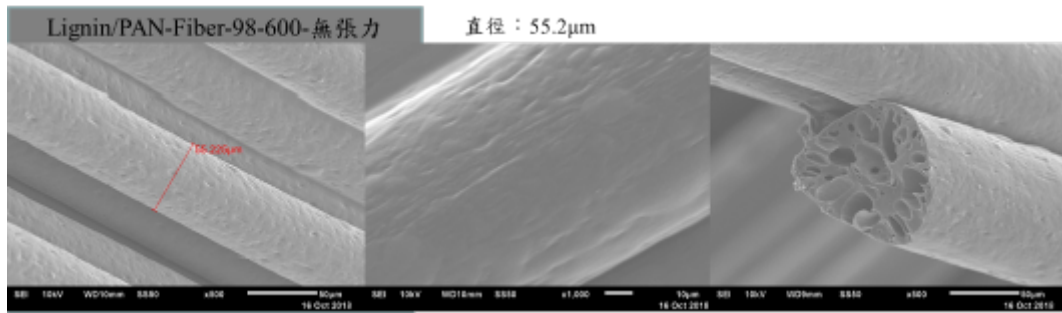
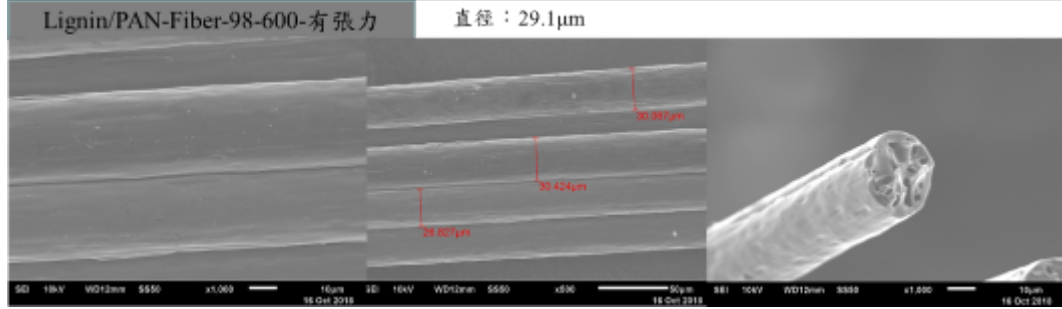
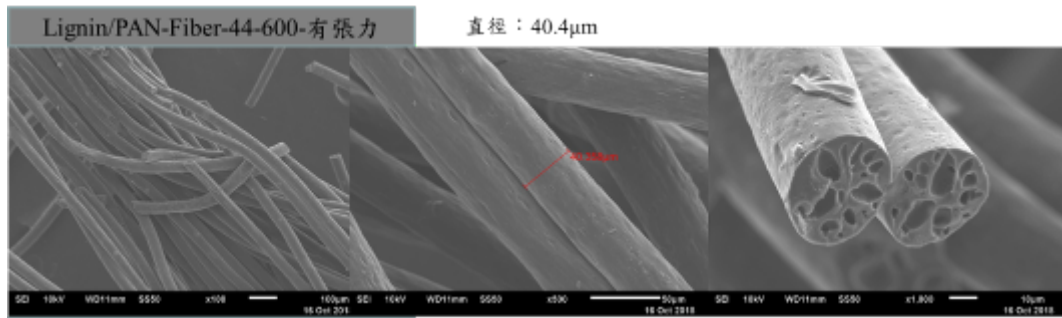
圖 23. 木質素/PAN 複合纖維之碳化方式

表 9. 木質素/PAN 複合纖維之碳化結果

序號	碳化編號	持溫溫度 (°C)	持溫時間 (min)	施加張力	纖維直徑 (μm)
1	Lignin/PAN-44 -900-無張力	900	60	無	55.2
2	Lignin/PAN-98 -900-無張力	900	60	無	38.2
3	Lignin/PAN-44 -600-有張力	600	60	有	40.4

4	Lignin/PAN-98 -600-有張力	600	60	有	29.1
5	Lignin/PAN-98 -600-無張力	600	60	無	55.2
6	Lignin/PAN-98 -900-有張力	900	60	有	29.8





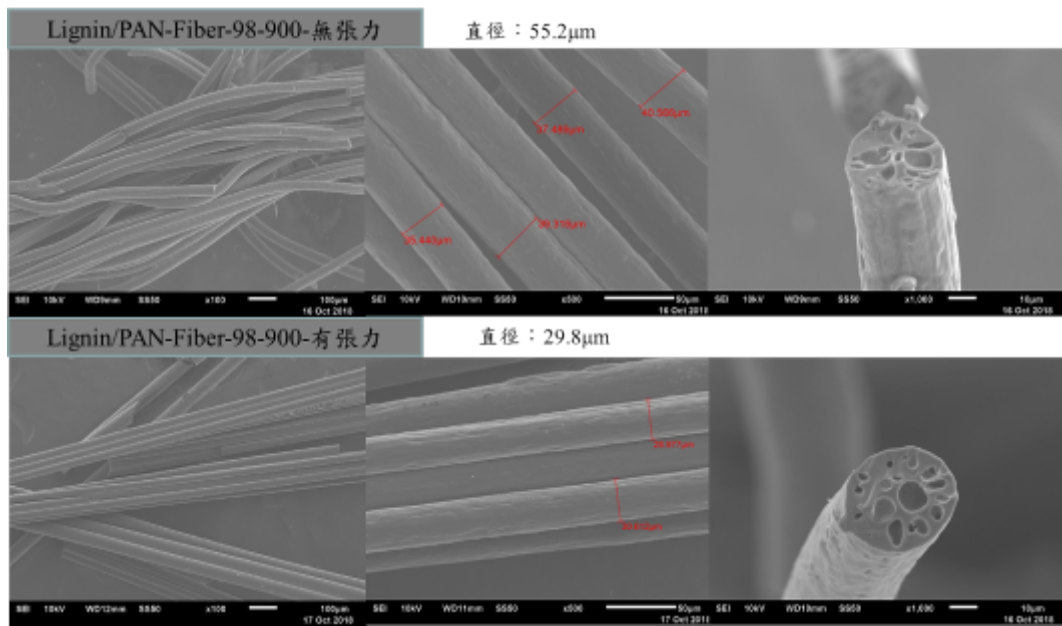


圖 24. 木質素/PAN 複合纖維碳化後之 SEM 照片

接下來，為了製備碳氈，我們大量紡製木質素/PAN複合纖維(圖 25)，在裁剪成長度10mm的短切纖維，添加0.5wt%的低熔點纖維，均勻分散於水中，利用抄紙法製備成纖維氈(圖26)，其基重約為 $315\text{g}/\text{m}^2$ 。



圖 25. 木質素/PAN 複合纖維照片



圖 26. 木質素/PAN 複合纖維氈照片

由於市售碳氈(碳能科技)是使用PAN短纖維，以針軋法製成纖維氈，經過氧化及碳化燒解，碳氈的碳化溫度為 $1,600^{\circ}\text{C}$ ，石墨氈的碳

化溫度為2,000°C，其基重為590g/m²、厚度為6.5mm。為達到與市售碳氈接近的基重，因此將木質素/PAN複合纖維氈與市售縲紫水針不織布以針軋法疊層複合，製成基重1,020g/m²的纖維氈，再進行600°C及1,600°C碳化。碳化分二階段進行，第一階段在氮氣氣氛下(流速5L/min)，以升溫速率5°C/min加熱至600°C，持溫60min。第二階段在氮氣氣氛下(流速0.5L/min)，以升溫速率3°C/min加熱至1,600°C，持溫30min。600°C碳化後的碳氈基重約為700g/m²，厚度9mm，碳含量96.1%，其表面電阻為1.45 x 10⁶ Ω/□，不過無法直接以三用電表量測電阻，表示並不導電。再經1,600°C碳化後的碳氈基重約為780g/m²，厚度9mm，碳含量99.3%，其表面電阻為8.81 x 10⁻¹ Ω/□，直接以三用電表量測電阻為6.5Ω。

將抄紙法製備的木質素/PAN複合纖維氈以三層疊合進行碳化，經600°C碳化後的碳氈基重約為1,957g/m²，厚度9mm，碳含量92.1%，其表面電阻為8.75 x 10⁴ Ω/□，不過無法直接以三用電表量測電阻，表示並不導電。再經1,600°C碳化後的碳氈基重約為882g/m²，厚度9mm，碳含量99.3%，其表面電阻為1.80 x 10⁻¹ Ω/□，直接以三用電表量測電阻為5.4Ω。表示木質素/PAN複合纖維碳氈經高溫碳化後具有相當良好的導電性。

市售1,600°C碳化的碳氈之表面電阻為2.35 x 10⁻¹ Ω/□，直接以三

用電表量測電阻為 4.5Ω ； $2,000^{\circ}\text{C}$ 碳化的碳氈之表面電阻為 $2.41 \times 10^{-1}\Omega/\square$ ，顯示 $1,600^{\circ}\text{C}$ 以上的碳化溫度對電阻的影響不大。本研究以木質素/PAN複合纖維製作的碳氈已達到與市售碳氈相同數量級的電阻值，證實提高木質素分子量可以提升碳化溫度，進而提高碳氈的導電性，有助於未來應用於能源領域，如液流電池之電極。



(a)



(b)

圖 27. 木質素/PAN 複合碳氈照片(a) 600°C 碳化；(b) $1,600^{\circ}\text{C}$ 碳化

本研究已具體完成1種木質素碳材料製造技術，包含以對甲苯磺酸(p-toluenesulfonic acid, p-TsOH)溶解木質素，並添加聚丙烯腈/二甲基乙醯胺(PAN/DMAc)改善木質素纖維成絲性不佳的缺點，進而順利以乾噴溼紡技術製造出木質素纖維。接著將木質素纖維剪成短纖維，以溼式抄紙技術製成不織布，先經低溫600°C穩定化處理，再於高溫1,600°C碳化製成碳氈，其基重882g/m²、厚度9mm、碳含量99.3%及表面電阻1.80 x 10⁻¹ Ω/□。

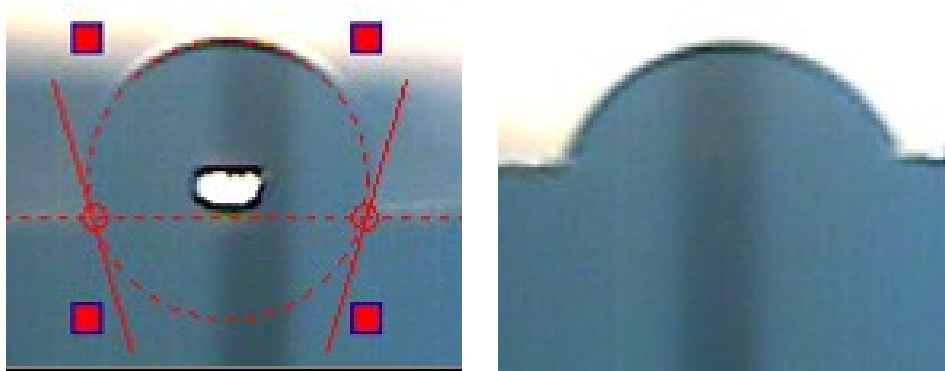
將碳化後的木質素/PAN複合碳氈樣品裁成5cm寬，以拉伸試驗機測試其抗拉強力。抗拉強力與伸長率是依照CNS 5610方法測試，拉伸速率為300mm/min，木質素/PAN複合碳氈的抗拉強力約為1.6kgf，斷裂伸長率為4.4%。對照市售碳能科技公司的產品，1,600°C碳化的碳氈之抗拉強力約為8.3kgf，斷裂伸長率為25.1%；2,000°C碳化的碳氈之抗拉強力約為2.8kgf，斷裂伸長率為18.2%。顯示本研究之木質素/PAN複合碳氈之抗拉強力較弱，其原因包括1.木質素分子的性質比PAN來得弱，纖維不容易藉由牽伸產生分子順向排列；2.木質素/PAN複合碳氈的纖維較市售碳氈短，使得碳氈的強力較低。

由木質素/PAN複合碳氈的氮氣等溫吸附脫附曲線，可以計算得到600°C碳化的碳氈之比表面積為0.62m²/g，孔徑為2.2nm；1,600°C

碳化的碳氈之比表面積為 $5.84\text{m}^2/\text{g}$ ，孔徑為 2.5nm 。對照市售碳氈之比表面積為 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ ，無觀察到細孔的存在。顯示本研究之木質素/PAN複合碳氈比市售碳氈具有高比表面積，若於碳化過程加以適當活化，可製得活性碳纖維氈，未來可應用於吸附、分離等氣體、液體淨化領域。

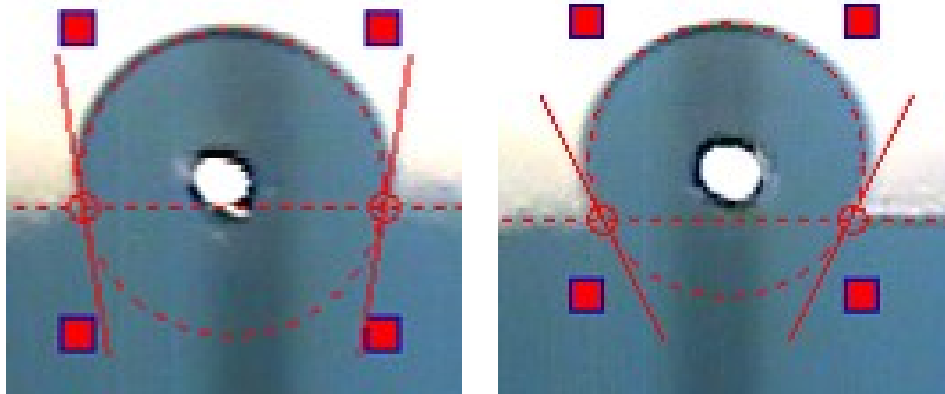
木質素/PAN複合碳氈的透氣度是依照ASTM D737方法測試，使用透氣性試驗儀在固定的壓力 125Pa 下，透過碳氈的空氣流量。經測試，木質素/PAN複合碳氈的透氣度約為 33.5cfm 。對照市售碳能科技公司的碳氈產品，其透氣度約為 20.2cfm 。顯示本研究之木質素/PAN複合碳氈具有很好的透氣度，優於市售碳氈產品。

600°C 碳化的碳氈之水滴接觸角約為 106° ，由於碳氈表面有許多孔隙，因此10秒後水滴便滲入碳氈中。 $1,600^\circ\text{C}$ 碳化的碳氈之水滴接觸角約為 100° ，水滴下瞬間便滲入碳氈中。市售 $1,600^\circ\text{C}$ 碳化的碳氈之水滴接觸角約為 100° ，5秒後水滴便滲入碳氈中。市售 $2,000^\circ\text{C}$ 碳化的碳氈之水滴接觸角約為 116° ，水滴下瞬間便滲入碳氈中。碳氈的纖維表面具疏水性，但由於表面有許多針軋的孔隙，因此水滴能快速滲入，作為液流電池之電極應用時，可能需要進行適當表面改質以提高親水性。



600°C碳化的碳氈

1,600°C碳化的碳氈



市售1,600°C碳化的碳氈

市售2,000°C碳化的碳氈

圖28. 碳氈之水滴接觸角試驗照片

以木質素為原料制造低成本碳纖維是趨勢，與聚丙烯腈基碳纖維相比，木質素非石油系原料，為可再生資源木質素。木質素碳纖維目前在抗拉強力、楊氏模數不如傳統聚丙烯腈基碳纖維，適合優先切入低強力、低模數需求的產品應用，例如電池用碳電極、吸附

用活性碳纖維等。

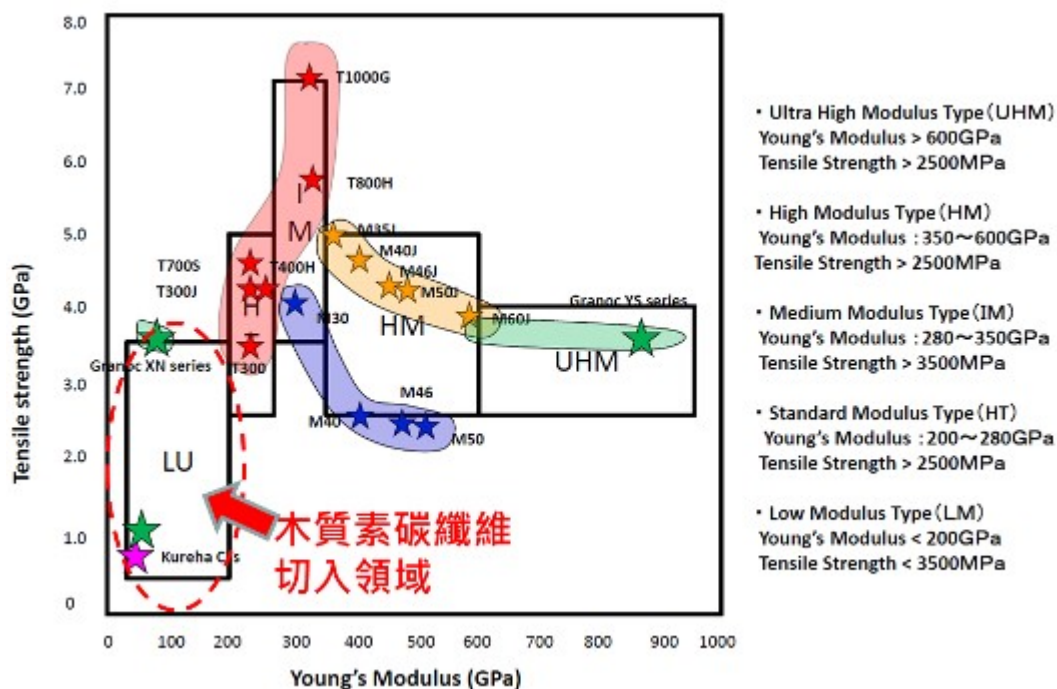


圖29. 木質素碳纖維適合切入之領域



圖30. 電池用碳電極

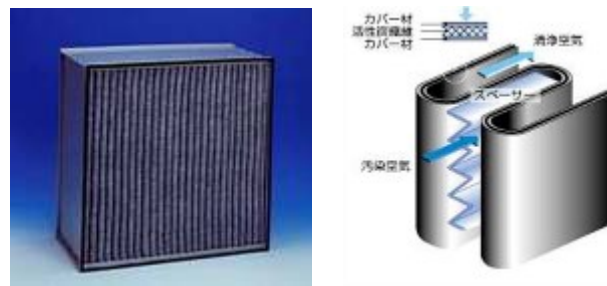
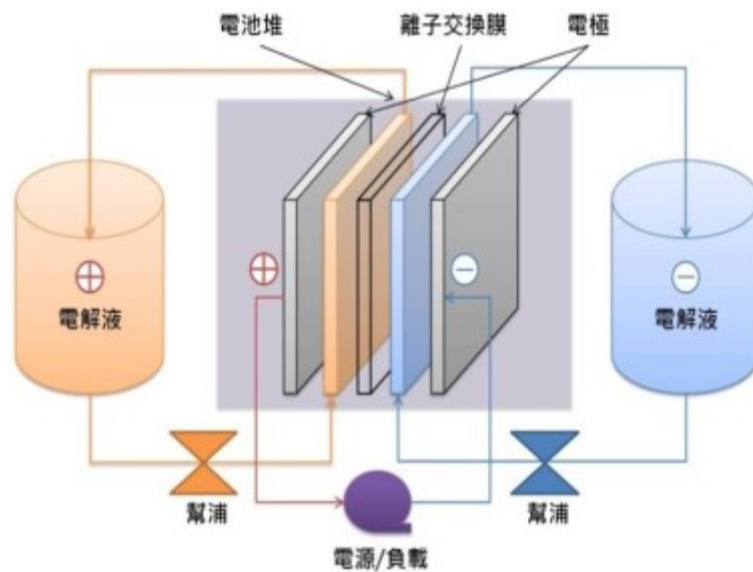


圖31. 吸附用活性碳纖維

全鈇氧化還原液流電池，或鈇液流電池，是一種可充電的液流電池，它採用不同氧化態的鈇離子來儲存化學勢能。鈇氧化還原電池利用鈇以四種不同氧化態存在於溶液中的能力，並且使用該性質製造的電池僅具有一個電活性元素而不是兩個。全鈇液流氧化還原電池儲能系統在室溫下運行、不受運行環境限制、提供數次深度充放電運行及持久可靠的低成本維修。由於多種原因，包括其體積相對較大，大多數鈇電池目前用於電網儲能，例如連接到發電廠或電網。



液流電池示意圖

全鈦液流電池的電極材料要求耐強酸腐蝕、抗強氧化，具有優良的電化學活性、導電性、重現性、穩定性、機械強度和低成本。所使用的碳素類電極材料主要包括石墨、石墨氈、玻碳、碳布和碳纖維等。石墨氈是由高分子高溫碳化後製成的氈狀多孔性材料，具有耐高溫、耐腐蝕，良好的機械強度，表面積大和導電性好等優點，在全鈦流電池研究中被廣泛用作正極材料。

目前國內液流電池研究多以碳能科技公司生產的石墨氈為電極材料，型號為GF-065。該產品為多孔洞結構石墨電極(Graphite felt)，可應用在鈦電池的陰極與陽極，在鈦電池的硫酸電解液中性能穩定，可有效提高鈦電池的運作效率，且具有優異的化學穩定性、壓

縮性佳、優異的導電性、可根據客戶需求進行客製化設計。碳氈之熱處理溫度有 $2,000^{\circ}\text{C}$ 和 $1,600^{\circ}\text{C}$ 二種，下表為石墨氈的規格及性質。

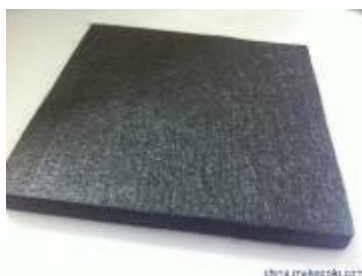


碳能科技公司石墨氈照片

碳能科技公司石墨氈性質

		石墨氈
測試項目	單位	GF-065
厚度	mm	6.5
捲材幅寬	mm	1,030
捲材長度	m	25-35
基重	g/m ²	590
碳含量	%	98.5
灰份含量	%	< 0.09
熱傳導率(1,500°C)	W/mK	0.1
抗拉強力	MPa	0.12

此外，大陸大連隆田科技公司亦生產液流電池電極專用碳氈\石墨氈，採用預氧化絲短切纖維為原料，經開鬆、梳理、鋪網、針軋成一定密度、厚度的氈體，然後經過特殊的碳化及高溫石墨化工藝處理得到，具有比重小、無粉塵、導電性優異能等特性，並可提高液流電池的電流密度，而且對雙極板的抗腐蝕有一定的保護作用，主要用於液流電池行業做電極專用。碳氈之熱處理溫度有2,000°C和1,400°C二種，下表為石墨氈的規格及性質。



大連隆田科技公司石墨氈照片

大連隆田科技公司石墨氈性質

項目	單位	典型值	
		碳氈	石墨氈
密度	g/cm ³	0.13 (0.12-0.16)	0.12 (0.10-0.14)
碳含量	%	> 96	> 99
灰分含量	%	< 0.1	< 200ppm
抗拉強力	MPa	0.15	0.20
熱傳導率	W/(m·K)	at 20°C 0.27	0.25
		at 1,000°C 0.46	0.45
水分吸收	%	< 1.0	< 0.1

處理溫度	°C	1,400	2,000
------	----	-------	-------

白俄羅斯的OJSC “SvetlogorskKhimvolokno” 公司生產一系列黏膠縲綦基碳纖維、石墨纖維、石墨氈、活性碳纖維。該公司生產的石墨氈“CARBOPON-B-22”之前驅體是0.05-0.09tex的黏膠縲綦纖維，厚度3-8mm，最大寬度65cm，含碳量99.9%以上。可應用於真空或惰性氣體爐的隔熱材料、核反應的應用(如：吸收中子)、腐蝕性介質過濾、催化劑載體、多孔電極用於貴金屬的電化學提取、抗腐蝕容器的內膽、電容除鹽電極、吸收電磁波等。

本研究之木質素/PAN複合纖維碳氈與市售碳氈(碳能科技GF-065)相比，在透氣度、比表面積、表面電阻、碳含量等性質均優於市售碳氈產品，而在強力部分則低於市售碳氈產品，值得未來進一步提升，擴大其可應用性。

表 10. 木質素/PAN 複合纖維碳氈與市售碳氈之比較

	木質素碳氈	市售碳氈	市售石墨氈
碳化溫度(°C)	1,600	1,600	2,000
基重(g/m ²)	882	590	590
透氣度(cfm)	33.5	20.2	20.2
抗拉強力(kgf)	1.6	8.3	2.8
比表面積 (m ² /g)	5.84	2.5	2.5
孔徑(nm)	2.5	---	---
表面電阻(Ω/□)	1.80 x 10 ⁻¹	2.35 x 10 ⁻¹	2.41 x 10 ⁻¹
體電阻(Ω)	5.4	4.5	4.7

碳含量(%)	99.3%	98.5	98.5
水滴接觸角(°)	100	100	116

二、結論

今年度計畫以高分子量木質素為主要原料，藉由分析其熱性質與溶解性，獲得高分子量木質素纖維紡絲製程技術。計畫執行迄今，已使用核能研究所純化之木質素為原料，完成3組高分子量(>2,000)木質素性質分析(含SEM、DSC、TGA及分子量)，並選擇其中二款較高分子量的DCM-C及DCM-J成功地利用甲苯磺酸溶劑溶解木質素，經濕式紡絲技術嘗試製備木質素纖維原絲，與紡絲性評估，並完成木質素纖維性質分析(含SEM、DSC、TGA、纖維直徑及強力)。本研究已具體完成1種木質素碳材料製造技術，包含以對甲苯磺酸(p-toluenesulfonic acid, p-TsOH)溶解木質素，並添加聚丙烯腈/二甲基乙醯胺(PAN/DMAc)改善木質素纖維成絲性不佳的缺點，進而順利以乾噴溼紡技術製造出木質素纖維。接著將木質素纖維剪成短纖維，以溼式抄紙技術製成不織布，先經低溫600°C穩定化處理，再於高溫1,600°C碳化製成碳氈，其基重882g/m²、厚度9mm、碳含量99.3%及

表面電阻 $1.80 \times 10^{-1} \Omega/\square$ 。本研究之木質素/PAN複合纖維碳氈與市售碳氈相比，在透氣度、比表面積、表面電阻、碳含量等性質均優於市售碳氈產品，而在強力部分則低於市售碳氈產品，值得未來進一步提升，擴大其可應用性。

肆、参考文献

1. Attwenger, A. (2014, May). Value-added lignin-based carbon fiber from organosolv fractionation of poplar and switchgrass. Retrieved September 15, 2015, from http://trace.tennessee.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=3842&context=utk_gradthes
2. Balias, C., Markakis, V., Anagnou, S., Koumoulos, E. P., & Charitidis, C. A. (2015). Carbon fiber production: a step-by-step design and market analysis. Retrieved September 14, 2015, from <http://www.pesxm10.gr/sites/default/files/papers/P01/Carbon%20fiber%20production.pdf>
3. Frost & Sullivan. (2014). High-Value Opportunities for Lignin: Ready for liftoff. Frost & Sullivan.
4. Johnson, D. J., Tomizuka, I., & Watanabe, O. (1975). The fine structure of lignin-based carbon fibres, 13(4), 321–325.
5. Kadla, J., Kubo, S., Venditti, R., Gilbert, R., Compere, A., & Griffith, W. (2002). Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications. *Carbon*, 40(15), 2913–2920.
6. McConnell, V. (2008, December 19). The making of carbon fiber : CompositesWorld. Retrieved September 15, 2015, from <http://www.compositesworld.com/articles/the-making-of-carbon-fiber>
7. Ninkileri, V. (2014). Carbon Fibers Technology - 9 Dimensional Assessment. Frost & Sullivan.
8. Norberg, I. (2012). Carbon Fibres from kraft lignin. Retrieved September 15, 2015, from <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:513032/FULLTEXT01.pdf>
9. Otani, S., Fukuoka, Y., Igarashi, B., & Sasaki, K. (1969, August 12). Method for producing carbonized lignin fiber.

10. Sudo, K., & Shimizu, K. (1992). A new carbon fiber from lignin. *J. Appl. Polym. Sci.*, 44(1), 127–134.
11. 陳育誠、邱純慧、陳明君、蕭亞璇、陳維宗 (2015)。2015 特用化學品產業年鑑。工研院 IEK。
12. Kadla, J.E., Kubo, S. (2004). *Composites: Part A* 35(3), 395-400.
13. Norberg, I., et. al., (2013). *J. Appl. Polym. Sci.* 128(6), 3824-3830.
14. 碳能科技公司網站 http://www.ce-tech.com.tw/cht/products.php?func=p_detail&p_id=6&pc_parent=3
15. 大連隆田科技公司網站 <http://www.dlt-tech.com/Product/459361327.html>
16. OJSC 公司網站 <http://www.sohim.by/ch/produktsiya/uglerodnye-materialy/karbopon-v-22/>