

國立臺灣大學生物資源暨農學院

森林環境暨資源學研究所

碩士論文

School of Forestry and Resource Conservation

College of Bio-Resources and Agriculture

National Taiwan University

Master Thesis

木質素磺酸鹽製備炭材特性之研究

Study on Charcoal Materials Fabricated from
Lignosulfonate

陳旗旗

Kei-Kei Chan

指導教授：張豐丞 博士，鄭智馨 博士

Advisor: Feng-Cheng Chang, Ph.D.,

Chih-Hsin Cheng, Ph.D.

中華民國 107 年 8 月

August 2018



誌謝



由衷的感謝我的指導教授張豐丞老師和鄭智馨老師對我碩士論文的指導及建議。以及感謝林翰謙老師，羅盛峰老師以及郭佩鈺老師能撥空出席口試並給予寶貴的意見。

感謝以下單位願意出借儀器及對論文實驗的幫忙

國家同步輻射中心，宜蘭大學，台大實驗林，林業試驗所，台大貴儀中心，台大新興物質與前瞻元件科技研究中心，台大化工系粉粒體實驗室陳俊吉先生、陳沁瑄小姐和譚丹瑋小姐，台大材料系謝坤州先生及黃詠騫學長，還有最溫馨的森林系裡各個被我敲過門的實驗室，特別感謝張資正學長的幫忙。

能完成這本論文，最感謝的是張豐丞老師，不知道不覺就進了 206 五年了，從大學三年級到碩班畢業，這五年來學了很多，除了做研究之外，也學了很多學術以外的知識和人生經驗，最難忘的大概就是跟老師同台演出台大管樂團校友團的公演，我想應該沒幾個學生能有這樣的經驗，跟指導教授玩同一種樂器然後還可以同台演出。也很感謝老師在我遇到瓶頸時都會給予我寶貴的意見，令我獲益良多，真的很謝謝老師當初願意收我當學生。

也非常感謝鄭智馨老師願意當我的共同指導教授，謝謝老師對論文提供了很多寶貴的意見和指導。

謝謝 206 的大家，哈哈、夏恩、旭晴、嵐婷、石像、岱岱、思涵和欣辰，還有 301 的大家，苡涵、音蓁、佳宜，以及兩間實驗室的各位學弟妹，謝謝你們在日常和實驗的各種幫忙和 cover，謝謝你們的支持和幫忙，讓我更有力量去完成這本論文。還要謝謝在碩班教導我知識的各位老師，謝謝農化系的陳尊賢教授和生工系的張文亮教授，讓我了解很多土壤方面的知識，還有系上材料組的各位老師，以及袁老師、丁老師、鹿老師和木工室曹師傅、B99 的大家以及身邊的所有朋友對我的關心和 support。

最後要感謝我的父母讓我出生來到這世上，讓我可以看見和體驗這美好的世界，謝謝我的家人，謝謝你們大學和碩班的畢業典禮都能飛過來台灣參加。謝謝你們支持我所做的每個決定，永遠愛你們。

中文摘要



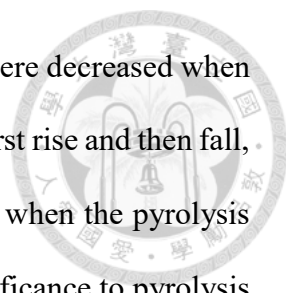
本實驗利用工業木質素—木質素磺酸鹽作為研究材料，探討木質素磺酸鹽原材料性質及生產炭材的製程及其產物性質，不同的製程條件包括熱裂解加熱溫度、升溫速率和持溫時間以及後續的不同洗滌處理（去離子水超音波振盪水洗或磷酸浸泡酸洗）。分析項目可分為：表面形態和孔隙性質、化學性質以及熱性質。表面形態及孔隙性質包括了掃描式電子顯微鏡及比表面積、孔隙率和孔徑分析；化學性質分析包括了熱裂解氣相層析質譜分析了解化合物組成，元素分析了解碳元素含量變化，傅立葉轉換紅外線光譜分析了解化學官能基變化，X-射線繞射分析及近邊緣 X 光吸收近邊緣結構光譜分析了解石墨化程度和芳香環碳及羧酸碳的變化，界面電位分析了解材料分散性、表面電荷及等電位點；熱性質包括了示差掃描熱量分析及熱重分析，分析材料吸放熱情形及熱穩定性。研究結果顯示，木質素磺酸鹽經高溫熱裂解後從原本棕色的粉末顆粒狀變成了黑色的固塊狀，顆粒相互熔融在一起，表面佈滿孔洞以及出現顆粒膨脹變形的情况，推測為在熱裂解過程中，因自活化及高溫所發生的交聯反應和氯化反應導致氣體蒸散所造成炭材的多孔性。此外，炭材的碳含量會隨著熱裂解溫度上升而增加，但熱裂解溫度上升會使產率下降。對於炭材的洗滌處理，結果顯示，水洗處理和酸洗處理皆有效去除焦油和灰分等雜質使產物的碳含量增加，且酸洗會優於水洗。但水洗處理的炭材卻有最佳的熱穩定性及分散性。研究結果也顯示，當熱裂解溫度上升時，水洗處理炭材中的芳香環的碳結構呈增加趨勢，而羧酸的碳結構則是呈下降趨勢，熱裂解溫度需超過 600°C 時，才會有較多的芳香環的碳，形成石墨化的結構。而水洗處理炭材的平均孔徑會隨熱裂解溫度增加而變小，而比表面積會隨著熱裂解溫度上升，會呈先上升後下降的趨勢，熱裂解溫度為 900°C 時有最高的比表面積，為 688.5 m² g⁻¹。而炭材的孔隙度大小則跟熱裂解溫度沒有太大的相關，整體都落在 70–80% 之間。而吸脫附等溫線和孔徑分佈的結果都顯示了木質素磺酸鹽炭材的孔隙結構為微孔的構造。

關鍵字：木質素、木質素磺酸鹽、炭材、熱裂解、多孔性材料

Abstract



In this study, the properties of lignin-based charcoal materials made by lignosulfonate (a technical lignin) through different process parameters were investigated, such as pyrolysis temperature, heating rate, holding time and washing treatment (Deionized water washing with ultrasonicator, acid washing by phosphoric acid). Analysis tests include surface morphology and pore properties, chemical properties and thermal properties. Surface morphology and pore properties include scanning electron microscope, surface area porosity and pore diameter analysis. Chemical properties include pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, elemental analysis, fourier transform infrared spectroscope, X-ray diffraction, near edge X-ray absorption fine structure and zeta potential. Thermal properties include differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. Results show that after pyrolysis processing, lignosulfonate particles would form porous charcoal spheres, caused by self-activation, cross-linking and gasification reaction caused by high temperature, gas emission during pyrolysis resulted in the porous structures for the lignin-based charcoals, producing the more porous structures for lignin-based charcoals. Furthermore, the carbon content of lignin-based charcoals has significantly increased with elevating pyrolysis temperatures. As the degreaser, deionized water and phosphoric acid can remove impurity of lignin-based charcoal increased the carbon content. In contrast to carbon content, the yields of lignin-based charcoals decreased with elevating pyrolysis temperatures and washing treatment. Acid washing charcoals have the highest carbon content, but deionized water washing charcoals have the best thermal stability and dispersibility. The results also show that the charcoal's aromatic ring structure would increase and carboxylic carbon would decrease when pyrolysis temperature was increased. However, the graphitized structure could form only when the pyrolysis temperature was over 600°C. And the average pore



diameter of the lignin-based charcoals washing by deionized water were decreased when the pyrolysis temperature was increased, but the surface area would first rise and then fall, the lignin-based charcoal has the highest surface area ($688.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) when the pyrolysis temperature was at 900°C . The porosity of the charcoals has no significance to pyrolysis temperature, the porosity of all lignin-based charcoals washing by deionized water was between 70–80%. The results of adsorption isotherms and pore size distribution both show that the pore structures of lignin-based charcoals are micro-pore.

Keywords: lignin, lignosulfonate, charcoal, pyrolysis, porous material

目錄



誌謝.....	i
中文摘要.....	ii
Abstract.....	iii
目錄.....	v
圖目錄.....	vii
表目錄.....	xi
一、前言.....	1
二、文獻回顧.....	2
2.1. 木質素.....	2
2.1.1. 木質素結構與合成.....	2
2.1.2. 工業木質素.....	4
2.1.3. 木質素熱裂解過程.....	5
2.2. 生物質多孔性炭材料.....	6
2.2.1. 活性碳.....	6
2.2.2. 生物炭.....	9
2.3. 生物質炭材料孔洞形成機制.....	9
2.3.1. 化學活化.....	9
2.3.2. 物理活化.....	10
2.3.3. 自活化.....	11
2.4. 製程條件對炭材料性質之影響.....	11
三、材料與方法.....	12
3.1. 木質素磺酸鹽原材料.....	12
3.2. 木質素磺酸鹽炭材製程.....	13
3.3. 性質分析.....	17
3.3.1. 形態與孔隙分析.....	17
3.3.2. 化學性質分析.....	18
3.3.3. 熱性質分析.....	19
3.4. 實驗流程.....	20

四、結果與討論.....	21
4.1. 木質素磺酸鹽材料及其性質分析.....	21
4.1.1. 木質素磺酸鹽形態分析.....	21
4.1.2. 木質素磺酸鹽化學性質分析.....	21
1. 元素分析.....	21
2. 熱裂解產物分析.....	22
3. 傅立葉轉換紅外線光譜分析.....	24
4.1.3. 木質素磺酸鹽熱性質分析.....	26
1. 示差掃描熱量分析.....	26
2. 熱重分析.....	29
4.2. 木質素磺酸鹽炭材及其性質分析.....	31
4.2.1. 持溫條件及升溫速率對木質素磺酸鹽炭材之特性影響.....	31
4.2.2. 熱裂解溫度及洗滌處理對木質素磺酸鹽炭材之特性影響.....	33
1. 表面形態特徵.....	33
2. 產率及元素比例改變.....	35
3. 熱性質分析.....	37
4. 界面電位.....	44
5. 小結.....	45
4.2.3. 水洗處理木質素磺酸鹽炭材後續特性分析.....	45
1. 化學官能基變化.....	45
2. 石墨化程度.....	48
3. 化學結構變化.....	48
4. 界面電位.....	49
5. 孔隙性質.....	51
6. 小結.....	54
4.2.4. 炭材形成機制探討.....	54
1. 木質素熔融機制.....	54
2. 木質素磺酸鹽炭材孔洞形成機制.....	55
五、結論.....	58
參考文獻.....	60

圖目錄

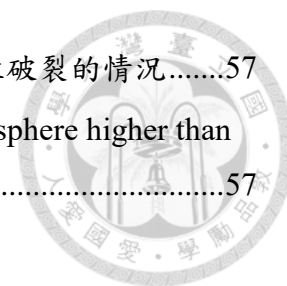


圖 1. 木質素結構示意圖	2
Figure 1. Structure of lignin.	2
圖 2. 木質素單體結構.....	2
Figure 2. The monolignols of lignin.....	2
圖 3. 木質素結構中的鍵結	3
Figure 3. The main linkage motifs present in lignin.	3
圖 4. 木質素單體經由共振合成低聚合物機制.....	3
Figure 4. Mechanism of oligomerization.	3
圖 5. 製漿方式.....	4
Figure 5. Pulping ways.....	4
圖 6. 加熱過程中石墨化所發生的結構改變模型.....	7
Figure 6. Model of structure change under heating process.	7
圖 7. 自活化和傳統活化的比較圖.....	11
Figure 7. Comparison of Self-activation and Conventional-activation.	11
圖 8. 木質素磺酸鹽單體結構.....	12
Figure 8. The monolignol of lignosulfonate.....	12
圖 9. 木質素磺酸鹽經由 Cross-linking 形成聚合物結構.....	12
Figure 9. The monolignol synthetic polymer by cross-linking.	12
圖 10. 實驗流程圖.....	20
Figure 10. Experimental flow chart	20
圖 11. 木質素磺酸鹽電子顯微鏡 SEM 圖.....	21
Figure 11. SEM images of lignosulfonate.....	21
圖 12. 木質素磺酸鹽 FT-IR 光譜圖.....	24
Figure 12. FT-IR of Lignosulfonate.....	24
圖 13. 木質素磺酸鹽 DSC 圖.....	27
Figure 13. DSC analysis of Lignosulfonate	27
圖 14. 木質素磺酸鹽熱重分析.....	30
Figure 14. TGA and DTG of lignosulfonate.	30
圖 15. 500°C 熱裂解溫度下，不同持溫時間之木質素磺酸鹽炭材熱重損失圖.....	31
Figure 15. TGA of Lignosulfonate charcoal product by different holding time	

(pyrolysis temperature was 500°C).....	31
圖 16. 500°C 熱裂解溫度下，不同升溫速率之木質素磺酸鹽炭材熱重損失圖.....	32
Figure 16. TGA of Lignosulfonate charcoal product by different heating rate (pyrolysis temperature was 500°C).....	32
圖 17. 木質素磺酸鹽炭材之 SEM 圖 (CH1000)	33
Figure 17. SEM images of lignosulfonate charcoal. (CH1000).....	33
圖 18. 不同熱裂解溫度之木質素磺酸鹽炭材之 SEM 圖 (C400–C1000)	34
Figure 18. SEM images of lignosulfonate charcoal produce by different pyrolysis temperature. (C400–C1000).....	34
圖 19. 不同洗滌處理之木質素磺酸鹽炭材之 SEM 圖.....	35
Figure 19. SEM images of lignosulfonate charcoal with different washing treatment. 35	35
圖 20. 不同熱裂解溫度之木質素磺酸鹽炭材之產率及碳含量.....	36
Figure 20. Yields and carbon contents of Lignosulfonate charcoal product by different pyrolysis temperature and treatments.....	36
圖 21. 不同熱裂解溫度之木質素磺酸鹽炭材之氫碳比.....	37
Figure 21. H/C ratio of Lignosulfonate charcoal product by different pyrolysis temperature and treatments.	37
圖 22. 不同熱裂解溫度及不同洗滌處理之木質素磺酸鹽炭材之 TGA 圖.....	39
Figure 22. TGA of Lignosulfonate charcoal product by different pyrolysis temperature and washing treatment.	39
圖 23. 不同熱裂解溫度及不同洗滌處理之木質素磺酸鹽炭材之 DTG 圖.....	40
Figure 23. DTG of Lignosulfonate charcoal product by different pyrolysis temperature and washing treatment.....	40
圖 24. 不同熱裂解溫度及洗滌處理之木質素磺酸鹽炭材之總熱重損失圖.....	41
Figure 24. TGA total loss of Lignosulfonate charcoal product by different pyrolysis temperature and washing treatment.	41
圖 25. 不同熱裂解溫度之木質素磺酸鹽炭材之 TGA 圖 (單一溫度下不同洗滌處理比較)	42
Figure 25. TGA of Lignosulfonate charcoal product by different pyrolysis temperature. (Different washing treatment with same temperature.).....	42
圖 26. 不同熱裂解溫度之木質素磺酸鹽炭材之 DTG 圖 (單一溫度下不同洗滌處理比較)	43

Figure 26. DTG of Lignosulfonate charcoal product by different pyrolysis temperature. (Different washing treatment with same temperature.).....	43
圖 27. 不同熱裂解溫度之木質素磺酸鹽炭材之界面電位.....	44
Figure 27. Zeta Potentials of Lignosulfonate charcoal product by different pyrolysis temperature and treatments.	44
圖 28. 不同熱裂解溫度之木質素磺酸鹽炭材之 FT-IR 圖	47
Figure 28. FT-IR of Lignosulfonate charcoal materials product by different pyrolysis temperature.....	47
圖 29. 不同熱裂解溫度之水洗木質素磺酸鹽炭材 XRD 圖	48
Figure 29. XRD of Lignosulfonate charcoal materials product by different pyrolysis temperature and washing by DI water.....	48
圖 30. 不同熱裂解溫度之水洗木質素磺酸鹽炭材 NEXAFS 圖	49
Figure 30. NEXAFS of Lignosulfonate charcoal materials product by different pyrolysis temperature and washing by DI water.....	49
圖 31. 不同熱裂解溫度之水洗木質素磺酸鹽炭材在不同 pH 值之界面電位.....	50
Figure 31. Zeta Potentials under different pH value of Lignosulfonate charcoal product by different pyrolysis temperature and washing by DI water.	50
圖 32. 不同熱裂解溫度之水洗木質素磺酸鹽炭材的 CO ₂ 吸附等溫線	52
Figure 32. CO ₂ adsorption isotherms of lignosulfonate charcoal product by different pyrolysis temperature and washing by DI water.	52
圖 33. 熱裂解溫度為 1000°C 之水洗木質素磺酸鹽炭材 (CH1000) 的 CO ₂ 吸脫附等溫線.....	53
Figure 33. CO ₂ adsorption and desorption isotherms of lignosulfonate charcoal (CH1000) product by 1000°C pyrolysis temperature and washing by DI water.	53
圖 34. 熱裂解溫度為 1000°C 時之水洗木質素磺酸鹽炭材 (CH1000) 的孔徑分佈.....	53
Figure 34. Pore size distribution of lignosulfonate charcoal (CH1000) product by 1000°C pyrolysis temperature and washing by DI water.....	53
圖 35. 木質素交聯反應機制.....	55
Figure 35. Cross-linking reaction mechanism of lignin.....	55
圖 36. 木質素炭材的孔洞狀態.....	56
Figure 36. Pore shape of lignosulfonate charcoal materials	56

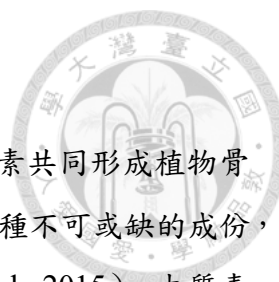
圖 37. 木質素內氣體壓力大於木質素顆粒可承受的壓力時顆粒破裂的情況.....57
Figure 37. lignin sphere was burst when gas pressure inside lignin sphere higher than
outside pressure.57



表目錄



表 1. 不同原材料所製成的活性碳及其性質比較.....	8
Table 1. Properties of active carbons product by different raw materials.....	8
表 2. 化學和物理不同活化劑的活化機制.....	10
Table 2. Mechanism of chemical and physical active agent.....	10
表 3. 不同持溫及升溫速率條件實驗參數.....	15
Table 3. Experiment parameters: Holding Time and Heating Rate.....	15
表 4. 不同熱裂解溫度實驗參數.....	16
Table 4. Experiment parameters: Pyrolysis temperature.....	16
表 5. 木質素磺酸鹽碳材料代號.....	17
Table 5. lignin carbons code.....	17
表 6. 本研究所測得的木質素磺酸鹽元素分析及跟前人研究的對比.....	22
Table 6. EA of Lignosulfonate. (This experiment and reference).....	22
表 7. Py-GC-MS 木質素磺酸鹽分析.....	22
Table 7. Py-GC-MS of lignosulfonate.....	22
表 8. 木質素磺酸鹽 FT-IR 光譜波峰及其對應的官能基.....	25
Table 8. FT-IR Assignments of Lignosulfonate.....	25
表 9. 木質素磺酸鹽鍵結斷鍵位置及斷鍵所需溫度和能量.....	28
Table 9. Temperature and energy of lignosulfonate bond-breaking.....	28
表 10. 500°C 熱裂解溫度下，不同持溫時間之木質素磺酸鹽炭材元素分析.....	32
Table 10. Elemental Analysis of Lignosulfonate charcoal product by different holding time (pyrolysis temperature was 500°C).....	32
表 11. 500°C 熱裂解溫度下，不同升溫速率之木質素磺酸鹽炭材元素分析.....	32
Table 11. Elemental Analysis of Lignosulfonate charcoal materials product by different heating rate (pyrolysis temperature was 500°C).....	32
表 12. 不同熱裂解溫度之水洗處理木質素磺酸鹽炭材之孔隙性質.....	52
Table 12. Porous properties of DI water washing lignosulfonate charcoal materials product by different pyrolysis temperature.....	52



一、前言

木質素為是構成植物細胞壁的成分之一，與纖維素和半纖維素共同形成植物骨架的主要成分，支撐著植物體並增強其機械強度，為植物體內一種不可或缺的成份，也是繼纖維素外，自然界最豐富的天然有機物之一 (Watkins et al., 2015)。木質素同時也是制漿造紙工業的副產品，全世界制漿工業一年約會產生 5000 萬噸的工業木質素 (Zhang, 2008)。縱然木質素儲量豐富，但目前發展出的實際可應用層面和高利用率卻遠不如纖維素，只有小部分從製漿廢液中提取出的木質素得到應用，如水泥及建築工程方面的應用、石油開採的應用和農業化肥方面的應用等。其中應用最廣的是作為水泥及建築工程方面的減水劑 (Liu et al., 2008)，而大部分木質素都是被製漿廠當作燃料所使用。近年因環保意識抬頭，製漿廢液木質素綜合利用的研究已經逐漸被世界各國所關注，特別是碳材料的開發應用上，因木質素的熱穩定性較纖維素和半纖維素佳 (Yang et al., 2007)，所以原料中木質素含量越高，所製得的碳材料有越高的產率 (Demirbas, 2004 ; Di Blasi, 2001 ; Wang, 2011 ; Muley et al., 2016 ; Klemetsrud et al., 2017)，故常作為工業廢棄物的木質素很適合作為開發碳材料的原料。

目前已有一些研究應用工業木質素在碳材料的開發上，如活性碳 (Myglovets et al., 2014)，生物炭 (Li et al., 2014) 和碳纖維 (Kadla et al., 2002 ; Baker and Rials, 2013 ; Steudle et al., 2017) 等。這些材料能應用在廢水處理，空氣污染防治或土壤性質改良上。其中跟林業和農業比較相關的就是發展成生物炭改善土壤性質，生物炭因其多孔洞的性質可添加在土壤中改變土壤的導水係數及土壤容積密度，改善土壤的排水或保水性，及影響土壤中的化學性質和土壤中微生物的數量和種類，從而影響植物的生長 (Matsubara et al., 2002 ; Novak et al., 2009 ; Dugan et al., 2010 ; Van et al., 2010 ; Liu et al., 2014)。且有研究指出，生物質材料中的木質素含量越高，其機械強度和硬度會越高 (Aygün et al., 2003)。

故本研究將利用工業木質素—木質素磺酸鹽為原材料，探討木質素原材料的基本性質如化學性質，表面形態及熱性質等，並製備木質素磺酸鹽炭材，探討其材料性質，以利未來在開發炭材的應用時可以更精確預測產品的結構特性。



二、文獻回顧

2.1. 木質素

2.1.1. 木質素結構與合成

木質素主要由對香豆醇 (p-Coumaryl alcohol, H)、松柏醇 (Coniferyl alcohol, G), 芥子醇 (Sinapyl alcohol, S) 三種單體所組成, 木質素結構和組成單體如圖 1 和 2 所示 (Kärkäs et al., 2016; Parthasarathi et al., 2011)。

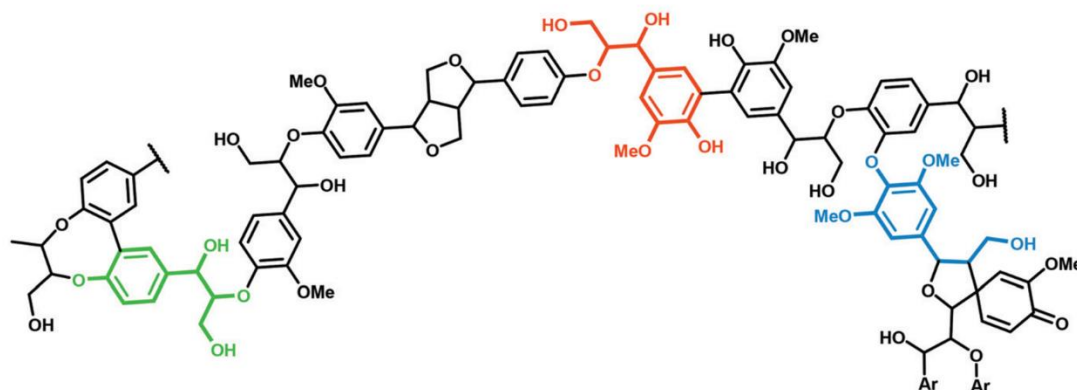


圖 1. 木質素結構示意圖 (Kärkäs et al., 2016)

Figure 1. Structure of lignin. (Kärkäs et al., 2016)



圖 2. 木質素單體結構 (Kärkäs et al., 2016)

Figure 2. The monolignols of lignin. (Kärkäs et al., 2016)

木質素結構中的鍵結有, β -O-4、4-O-5、 α -O-4、 β -1、 β -5、5-5、 α -1 等, 其中, β -O-4 連接醚和 C-C 鍵, 4-O-5 和 α -O-4 兩者連接醚、 β -1、 β -5、 β - β 、5-5 及 α -1 連接 C-C 鍵 (如圖 3 所示), 木質素單體通過共振方法連接這些鍵結形成聚合物, 其

中含量最多為 β -O-4 鍵結，約 45–60%，過程如圖 4 所示 (Kärkäs et al., 2016 ; Parthasarathi et al., 2011 ; Rodrigues Pinto et al., 2011 ; Shu et al., 2016 ; Asina et al., 2017)。

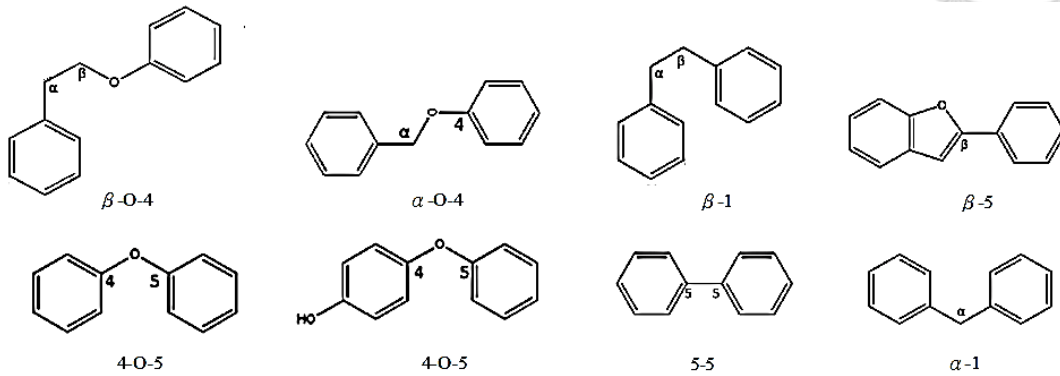


圖 3. 木質素結構中的鍵結 (修改自 Parthasarathi et al., 2011)

Figure 3. The main linkage motifs present in lignin.

(Modified from: Parthasarathi et al., 2011)

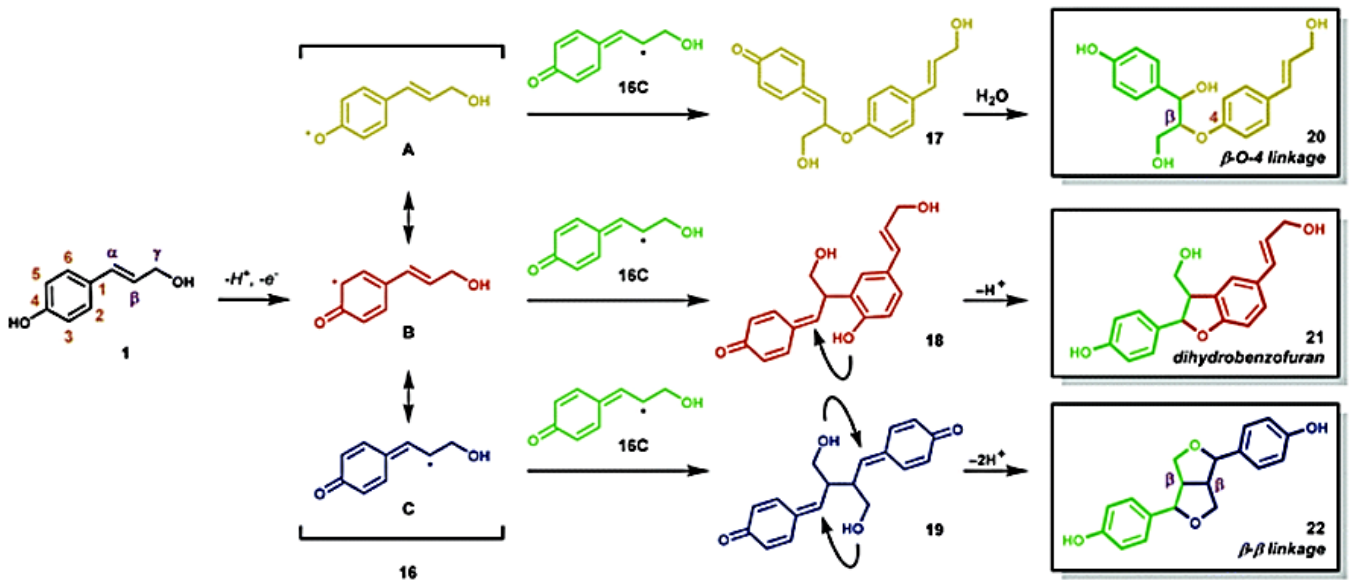


圖 4. 木質素單體經由共振合成低聚合物機制 (Kärkäs et al., 2016)

Figure 4. Mechanism of oligomerization. (Kärkäs et al., 2016)



2.1.2. 工業木質素

工業木質素為製漿造紙過程的副產物，因製漿方式的不同（圖 5），所得到的木質素也會有差異，以下介紹兩種較主流的工業木質素。

1. 鹼木質素（Kraft lignin）

是由硫酸鹽法制漿（Kraft pulping）所得的木質素，結構上帶有巯醇（-SH，thiol），可溶於有機溶劑。鹼木質素、半纖維素和其他有機物如糖酸組成了黑液，鹼木質素占了工業木質素總產量的 85%，為工業木質素中產量最高（Wallberg et al., 2006；Chandra et al., 2007；Tejado et al., 2007）。

2. 木質素磺酸鹽（Lignosulfonate/sulfite lignin）

是由亞硫酸鹽法制漿（Sulfite pulping）所得的木質素，結構上帶有亞硫酸基（-SO₃²⁻，sulfurous acid），可溶於水。木質素磺酸鹽只能由特定幾種樹種所生產，且占了工業木質素總產量的 10%，但其高分子量可以提高其機械性質，添加在水泥當中。木質素磺酸鹽比起鹼木質素有更高的水溶性和分散度，目前主要用作表面活性劑和分散劑（Laurichesse and Avérous, 2013；Asina et al., 2017）。

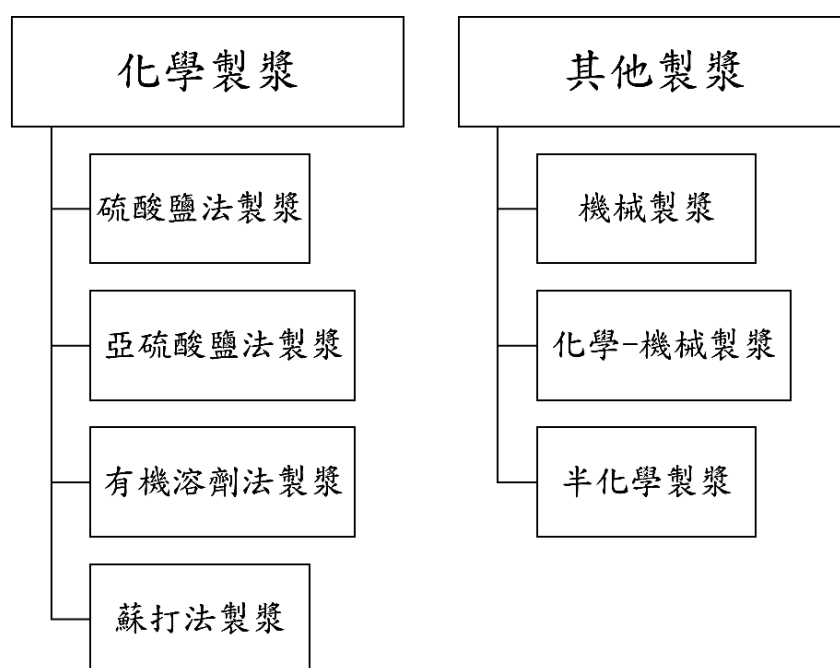


圖 5. 製漿方式（修改自 Asina et al., 2017）

Figure 5. Pulping ways. (Modified from: Asina et al., 2017)



2.1.3. 木質素熱裂解過程

1. 產物

生物質在加熱的過程中會發生熱裂解，產生氣體，液體和固體的產物，熱裂解的速度越慢，所形成的固體產物會越多。氣體產物包括二氧化碳、氫氣、一氧化碳、甲烷、乙烷、乙烯、乙炔和苯等。液體產物有焦油，高分子碳氫化合物和水。固體產物就是炭，而熱裂解速率越慢，所產生的固體產量會提高 (Zanzi, 2001)。

Yang 等人 (2007) 用傅立葉紅外光譜 (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) 分析了木質素，纖維素以及半纖維素在高溫熱裂解時所得到的氣體含量。文獻中測了四種氣體，分別是 CO_2 、 CO 、 CH_4 及有機化合物 ($\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$)。作者推測 CO_2 來自 $\text{C}=\text{O}$ 和 COOH 鍵的斷裂； CO 為側鏈上的醛基去羧基化反應 (Decarbonylation) 而得； CH_4 則來自甲氧基 ($-\text{OCH}_3-$) 及亞甲基 ($-\text{CH}_2-$)。推測當溫度上升時，隨著熱裂解溫度上升，芳香環上的甲氧基鍵結 ($-\text{OCH}_3-$) 以及側鏈上的羥基 ($-\text{OH}$) 會斷裂，釋出自由基結合成 CH_4 ， CO 及 CO_2 。比起纖維素以及半纖維素，木質素釋出較多的 CH_4 以及 CO ，但只釋出極少量的有機化合物氣體 ($\text{C}=\text{O}$ ， $\text{C}-\text{O}-\text{C}$) (Yang et al., 2007)。

Chen 等人 (2015) 研究了多種植物中的木質素熱裂解實驗，除了核桃殼木質素熱裂解產生較多的有機氣體 ($\text{C}=\text{O}$ ，乙醇) 外，其他植物的木質素熱裂解產生的氣體量跟 Yang 等人 (2007) 所做的實驗接近。

2. 熱穩定性

Yang 等人 (2007) 發現，木質素的質量損失是隨著熱裂解溫度上升而呈現緩慢減少，到達 900°C 時只有損失一半質量左右，但纖維素以及半纖維素的質量損失大幅高於木質素，Chen 和 Zhou (2012) 用木質素磺酸鹽進行熱重分析，發現溫度到達 900°C 時質量損失了約 70%，但其重量損失曲線的趨勢跟 Yang 等人 (2007) 接近。而 Chen 等人 (2015) 發現核桃殼木質素的重量損失達 70%，其他木質素損失為 40–60%，但稻殼木質素損失只有 30%，其中稻殼的酸不溶性灰分為所有木質素中最高。



2.2. 生物質多孔性炭材料

2.2.1. 活性碳

活性碳是一種具有高度比表面積的多孔性材料，其主要成分為碳，伴隨著氮，氫，氧等元素，依材料尺寸大小的不同可分類為粉末活性碳，顆粒狀活性碳，纖維狀活性碳等。因其高比表面積的特性，常被用來當作吸附劑或催化劑的載體應用在各種領域中，如污水處理，空氣淨化，食品加工，醫療保健，貴金屬回收，重金屬污染防治等 (Marsh and Rodríguez-Reinoso, 2006)，日常生活中經常會看到活性碳的產品，與人類的的生活息息相關。

製備活性碳的材料有很多，其中農林業的廢棄物是最常被使用，如椰子殼，熱帶木材，木屑和其他植物果殼等 (Daud and Ali, 2003)。

活性碳製備過程主要分為二大部分，分別是碳化和活化，兩者可同時進行或分開進行 (Marsh and Rodríguez-Reinoso, 2006)。碳化，是指有機物質在隔絕空氣的情況加熱，加熱過程中會發生熱裂解，使分子重新排列形成一個結構更穩定的物質，除了碳之外，大部分的雜質在這過程中會蒸散。如圖 6 所示，當溫度增加時，化學結構也會跟著改變，最終碳原子會形成排列成蜂巢狀的結構 (Marsh and Rodríguez-Reinoso, 2006)。活化則是利用活化劑與材料進行化學反應從而使材料的比表面積以及孔洞增加，形成一個具有高比表面積的多孔材料，根據國際純化學和應用化學聯合會 (IUPAC) 的定義，孔洞依大小可分為微孔 (<2 nm)，中孔 (2–50 nm) 和大孔 (>50 nm)；而活化方法可分為物理活化法和化學活化法和自活化 (Marsh and Rodríguez-Reinoso, 2006；Ioannidou and Zabaniotou, 2007)。

活性碳的性質會由原材料，碳化溫度，持溫時間，活化條件等影響 (劉素玲和盧崑宗, 2013；Gomez et al., 2005；Budinova et al., 2006；Ould-Idriss et al., 2011；Danish et al., 2013；Heidari et al., 2014；Hou et al., 2015；Shaaban et al., 2015；Yorgun et al., 2015)。表 1 列出了不同原材料所製成的活性碳及一部分的性質，包括比表面積，孔洞體積等。

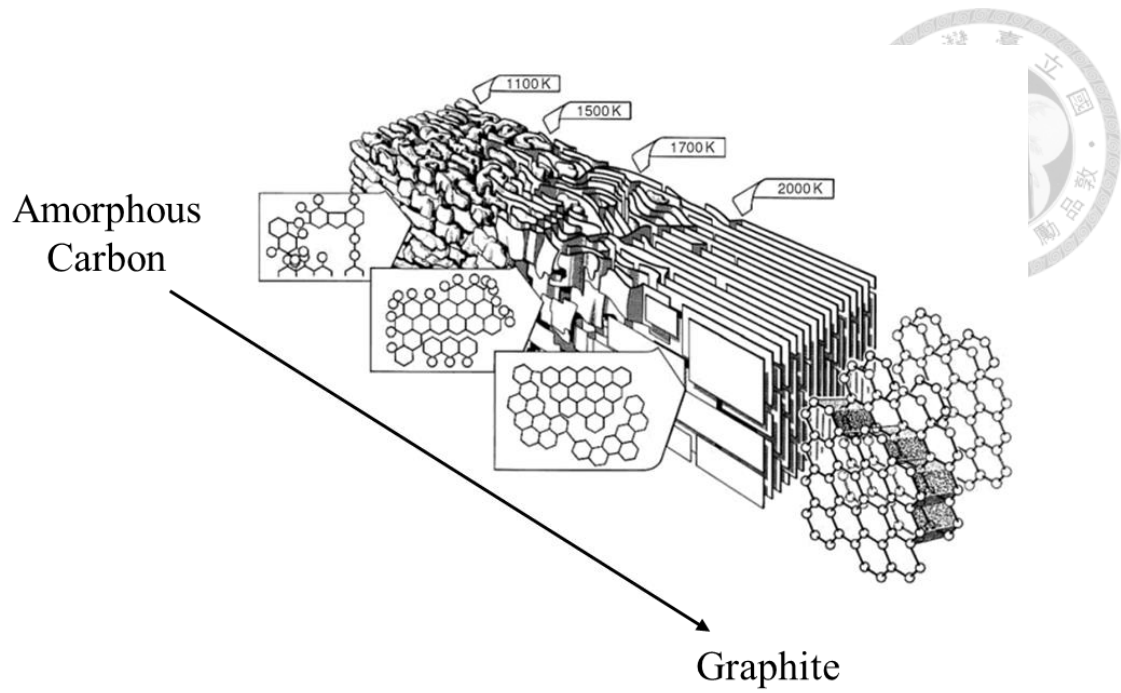


圖 6. 加熱過程中石墨化所發生的結構改變模型 (修改自 Marsh and Rodríguez-Reinoso, 2006)

Figure 6. Model of structure change under heating process. (Modified from : Marsh and Rodríguez-Reinoso, 2006)

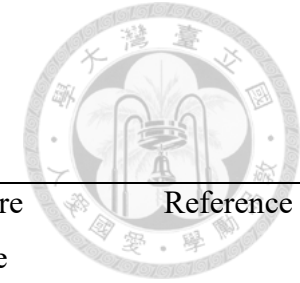


表 1. 不同原材料所製成的活性碳及其性質比較

Table 1. Properties of active carbons product by different raw materials.

Raw materials	Active agent	ratio	T (°C) /Time	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Total pore Volume (cm ³ g ⁻¹)	Micropore volume (cm ³ g ⁻¹)	Mesopore volume (cm ³ g ⁻¹)	Reference
馬占相思	H ₃ PO ₄	0.5	500 /2h	1039	0.556	0.338	0.182	Danish et al., 2013
泡桐	H ₃ PO ₄	4	400 /1h	2806	1.746	1.196	0.549	Yorgun et al., 2015
板栗樹	H ₂ O/ H ₃ PO ₄	N/A	500 /3h	783	0.440	0.431	0.009	Gomez et al., 2005
橡膠樹	1.ZnCl ₂ /2.HCl*	N/A	500 / 0.5h	1301	N/A	0.540	N/A	Shaaban et al., 2015
橄欖樹	H ₃ PO ₄	3.5	550 /1 h	904	1.198	0.328	0.679	Ould-Idriss et al., 2011
赤桉	1. H ₃ PO ₄ /2. KOH*	2 / 3.5	450 /1 h / 900 /1 h	2595	1.275	1.236	0.039	Heidari et al., 2014
銀合歡	1.KOH /2.CO ₂ *	4	800 /1 h / 800 /4h	2327	1.222	0.843	0.379	Hou et al., 2015
樺木	H ₃ PO ₄ with steam	1.5	700 / 2 h	1360	1.026	0.485	0.541	Budinova et al., 2006
麻竹	ZnCl ₂	N/A	400–500°C /2h	1994	N/A	1.3476	1.0246	劉素玲和盧崑宗，2013

*1,2 為先後順序



2.2.2. 生物炭

生物炭 (Biochar)，生物有機材料在缺氧或低氧狀態下經熱裂解 (Pyrolysis) 後的固體產物，與活性碳的分別為其碳化溫度較低及較少進行活化的步驟。木炭為最多人認識的生物炭，在土壤中添加生物炭可以使植物生長得更好，農作物的產量可以大大地提高。有很多研究證據都證明了生物炭會影響土壤中的物理性質，化學成份和土壤中微生物的數量和種類，從而影響植物的生長 (Matsubara et al., 2002 ; Novak et al., 2009 ; Dugan et al., 2010 ; Van et al., 2010 ; Liu et al., 2014)。

製造生物炭的原料來源有很多種，大多都是農業廢棄物，如麥梗，稻穀等，也有其他像是木屑，竹材和植物性廚餘 (Rajkovich et al., 2012) 等都曾拿來當作原料製作成生物炭應用在土壤改良上。

Demirbas (2004) 利用茶葉渣，玉米桿和橄欖果殼製作生物炭材料，原材料中橄欖果殼有最高的木質素含量，其次為茶葉渣，最後為玉米桿，把三者都製成生物炭材料後，發現生物炭產率及碳元素含量都會隨著材料木質素含量增加而上升，產率及碳元素含量最高的為橄欖果殼生物炭，其次為茶葉渣生物炭，最後為玉米桿生物炭。其他文獻都有此趨勢 (Di Blasi, 2001 ; Wang, 2011 ; Muley et al., 2016 ; Klemetsrud et al., 2017)。其中，Klemetsrud 等人 (2017) 發現，木質素含量從 17% 增加到 22%，進行 500°C 快速熱裂解溫度時，生質油的產率會從 73% 下降到 65%，同時生物炭固體產率從 17.5 增加到 27.2%。

2.3. 生物質炭材料孔洞形成機制

2.3.1. 化學活化

化學活化是利用化學藥劑進行活化，主要是把材料浸漬於化學藥劑中，使材料發生脫水、氧化反應，從而使孔隙擴張。常利用的活化劑有氯化鋅，磷酸，氫氧化鉀等。化學活化法的活化和碳化可同步進行，大幅減少製程的時間，而且在熱裂解過程中可抑制焦油的形成，降低孔隙阻塞，並減少灰分的產生，增加活性碳的產率。缺點是需要進行化學藥劑的回收和處理 (Hayashi et al., 2000 ; Marsh and Rodríguez-Reinoso, 2006 ; Ioannidou and Zabaniotou, 2007)。

實驗過程中的不同參數，如活化劑的不同，化學藥劑的浸漬比例，活化溫度，持溫時間等都會影響活性碳產物的各種性質，如比表面積大小，孔隙度，孔洞結構，表面官能基等 (Hayashi et al., 2000 ; Laine and Calafat, 1991 ; Cao et al., 2006 ; Marsh and Rodríguez-Reinoso, 2006)。依活化劑種類不同，與材料發生反應形成孔洞的機制也有所差異(表 2)。硫酸，磷酸和氯化鋅，主要當作脫水劑 (dehydration reagent) (Hayashi et al., 2000 ; Myglovets et al., 2014)，而碳酸鉀和氫氧化鉀則是當作脫氫劑 (dehydrogenation reagent) (Hayashi et al., 2000 ; Huang et al., 2015)。

活化劑的浸漬比例和活化溫度和時間長短對產物比表面積和孔隙也有很大影響。浸漬比例為活化劑與材料之重量百分比，浸漬比例太高會使反應劇烈，使材料與活化劑過度反應從而降低其比表面積及孔隙度 (Laine and Calafat, 1991)；同樣的，活化的溫度越高，材料的比表面積也會增大，但當溫度太高時，會使材料的孔壁發生激烈的氯化反應，會有擴孔的現象發生，使微孔變成中孔，中孔變成大孔，使材料的比表面積降低 (Hayashi et al., 2000 ; Cao et al., 2006)。

2.3.2. 物理活化

物理活化又稱為氣體活化，主要是利用二氧化碳，氧氣和水蒸氣作為活化劑在高溫下與材料進行氧化反應及氯化反應，從而造成孔洞，被氧化和氯化的部位，氧化和氯化的時間越長，所形成的孔洞就越大。缺點是製程時間長，相對較為耗能 (Hayashi et al., 2000 ; Marsh and Rodríguez-Reinoso, 2006)。二氧化碳和水蒸氣主要發生氧化反應 (Rashidi and Yusup, 2016)

表 2. 化學和物理不同活化劑的活化機制

Table 2. Mechanism of chemical and physical active agent.

Active agent	Mechanism	Reference
CO ₂	$C + CO_2 \rightarrow 2CO\uparrow$	Rashidi and Yusup, 2016
Steam	$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO\uparrow$	Rashidi and Yusup, 2016
KOH	$6KOH + 2C \rightarrow 2 K_2CO_3 + 2K + 3H_2$	Huang et al., 2015
H ₃ PO ₄	$4 H_3PO_4 + 10C \rightarrow P_4 + 10CO + 6H_2O$	Myglovets et al., 2014

2.3.3. 自活化

自活化 (Self-activation) 是指生物質在製造成活性碳，生物炭或碳纖維等碳材料時不再添加其他活化劑如化學活化劑或物理活化劑時仍然可以進行活化的步驟，稱為自活化，自活化的活化劑為材料本身進行熱裂解時所產生的副產物，如二氧化碳等 (圖 7)。自活化的好處是在進行活化的步驟時不用添加其他活化劑，從而降低成本，並可減少使用化學活化劑對環境所造成的負面影響，因此自活化比傳統活化更環保 (Xia and Shi, 2016)。

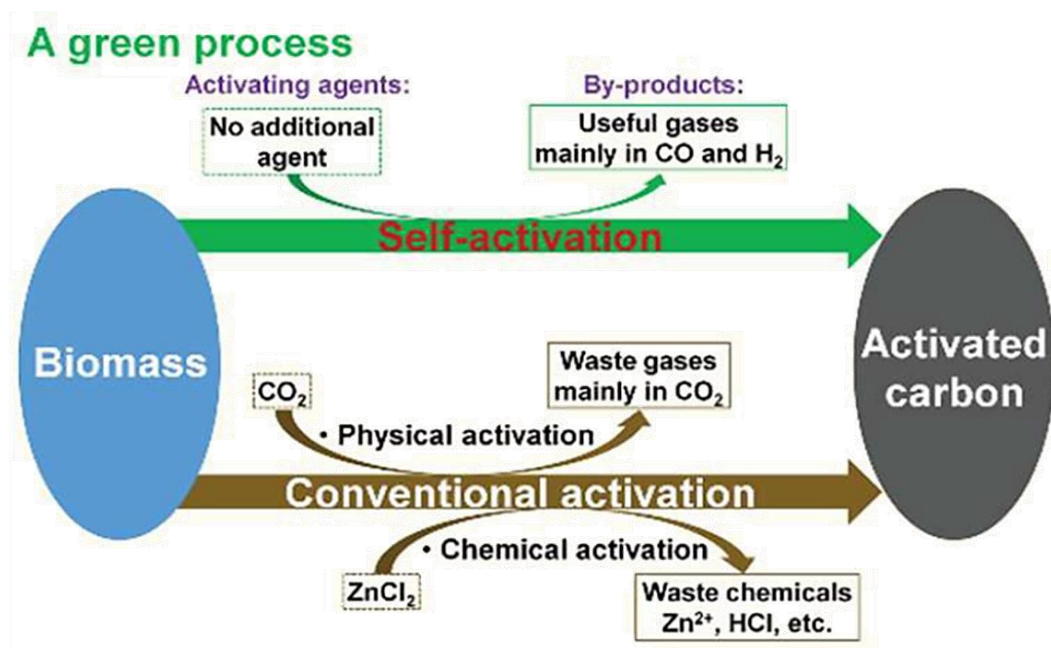


圖 7. 自活化和傳統活化的比較圖 (Xia and Shi, 2016)

Figure 7. Comparison of Self-activation and Conventional-activation. (Xia and Shi, 2016)

2.4. 製程條件對炭材料性質之影響

熱裂解溫度，持溫時間，升溫速率等皆會影響碳材料的材料特性，如熱裂解溫度越高，材料含碳量會越高 (Demirbas, 2004)，但產物的產量會下降 (Guo and Rockstraw, 2006)，持溫時間越長，材料熱穩定性較佳 (Montané et al., 2005)，但持溫時間過長也會影響材料的孔隙性質，令比表面積下降 (Gomez et al., 2005)。此外，階段性循序漸進的熱裂解，比起一次性的高溫熱裂解，其熱穩定性較佳 (Montané et al., 2005)。



三、 材料與方法

3.1. 木質素磺酸鹽原材料

製備木質素磺酸鹽炭材的原料為闊葉樹木質素磺酸鹽 (lignosulfonate, LS)，為亞硫酸製漿法所去除的木質素副產物，由挪威 Borregaard 公司所生產，平均分子量為 $8 \times 10^3 \text{g mol}^{-1}$ ，顏色為棕黃色，可溶於水，不溶於有機溶劑。實驗式為 $\text{C}_9\text{H}_{8.2}\text{O}_{3.1}\text{S}_{0.5}(\text{OH})_{0.55}(\text{OCH}_3)_{0.82}$ (Rodrigues Pinto et al., 2011)。組成木質素磺酸鹽的基本結構單元如下

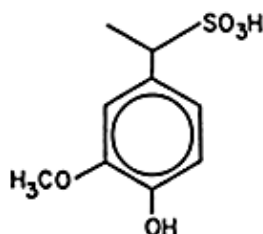
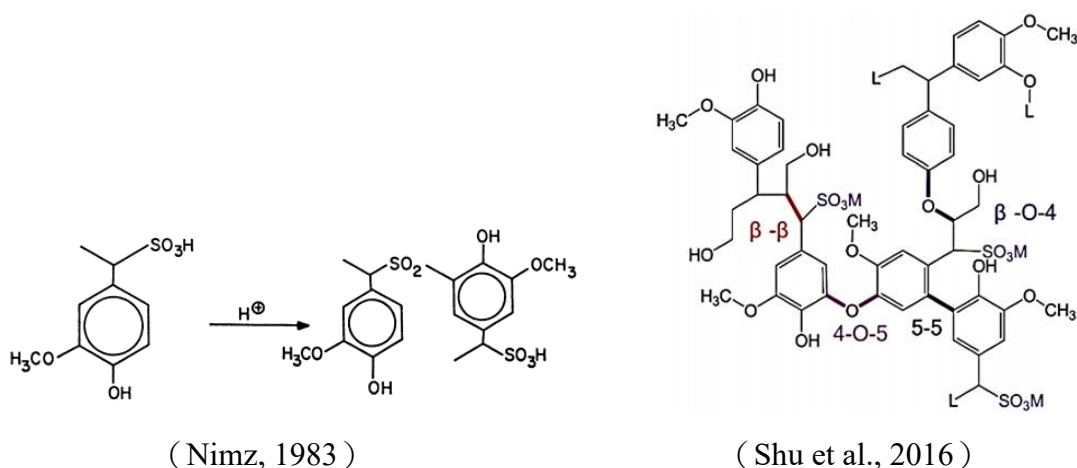


圖 8. 木質素磺酸鹽單體結構 (Nimz, 1983)

Figure 8. The monolignol of lignosulfonate. (Nimz, 1983)

分子間鍵結結構如下，鍵結分別為 β -O-4、4-O-5、 β - β 、5-5、 α -O-4 等 (Rodrigues Pinto et al., 2011；Shu et al., 2016)



(Nimz, 1983)

(Shu et al., 2016)

圖 9. 木質素磺酸鹽經由 Cross-linking 形成聚合物結構 (Nimz, 1983；Shu et al., 2016)

Figure 9. The monolignol synthetic polymer by cross-linking. (Nimz, 1983；Shu et al., 2016)



3.2. 木質素磺酸鹽炭材製程

木質素進行熱裂解前會先放進烘箱以 80°C 烘乾一天，目的是為了去除木質素磺酸鹽內部水分。本實驗利用高溫電熱爐進行木質素磺酸鹽的熱裂解及碳化製成木質素磺酸鹽碳材料，使用高溫電熱爐儀器型號為 Thermolyne™ Single Zone Split Tube Furnaces 59300 (Texas, USA)，實驗過程中通入氮氣隔絕空氣以防木質素磺酸鹽與空氣中的氧氣進行氧化反應。升溫速度每分鐘 5–30°C 升溫至 110°C，持溫 15–60 分鐘後再以升溫速率每分鐘 5–30°C 升溫至 300°C，持溫 15–60 分鐘後再以升溫速率每分鐘 5–30°C 升溫至目標碳化溫度 (約 400–1000°C)，持溫 15–60 分鐘後於氮氣環境中冷卻至室溫。詳細實驗參數如表 3 及表 4 所示。分為三組探討持溫時間、升溫速率及熱裂解溫度對炭材性質之影響。

製程採三段式熱裂解，從室溫至低溫、低溫至中溫、中溫至高溫這三個階段進行，主要是因為從室溫開始熱裂解進行三個階段的熱裂解比起一個階段高溫的熱裂解，所得到產物的熱穩定性較佳 (Montané et al., 2005)。且從文獻資料發現木質素磺酸鹽的熱重損失幾個段分別落在 110°C、297°C，主要損失區間在 200–400°C 之間 (Lemes et al., 2010)，故本實驗的三個階段的設置溫度為第一階段 110°C，第二階段 300°C，第三階段 400–1000°C。

熱裂解結束後，將所得到的產物分成三份，其中三分之一會不經任何處理直接進行分析，三分之一會利用去離子水進行水洗後再分析，三分之一會利用磷酸進行酸洗後再分析，從而比較水洗或酸洗前後的差異，不同洗滌處理之木質素磺酸鹽碳材料代號如表 5 所示。最後利用各種實驗儀器分析木質素磺酸鹽碳材料產物特性。

水洗處理：

把產物放在玻璃燒杯中，注入去離子水 (Deionized water, DI water) 至高度蓋過產物。放進超音波振盪器中加熱至 95°C 並振盪一個小時，振盪結束後拿出產物，利用布氏漏斗進行抽氣過濾 (濾紙型號為 Advantec 1 號定性濾紙，直徑為 90 mm，孔徑 6 μm ，厚度 0.2 mm)，再用去離子水沖洗產物，再過濾，重覆數次至過濾水無肉眼可見雜質，再把產物放進烘箱以 80°C 烘乾一天，得到水洗木質素磺酸鹽炭材產物。

酸洗處理：

把產物放在玻璃燒杯中，注入 80%磷酸 (Phosphoric acid, H_3PO_4)，以磷酸與產物重量百分比例 4：1 浸泡一小時，其間不時進行攪拌動作，時間到把產物置入另一杯裝有去離子水的燒杯中，再利用布氏漏斗進行抽氣過濾（濾紙型號同水洗處理之濾紙），再把產物移至索氏提取器中，進行 22 小時的循環水洗，把剩餘的磷酸洗除，時間到後再產物拿出利用布氏漏斗再進行抽氣過濾，其後放進烘箱以 80°C 烘乾一天，得到酸洗木質素磺酸鹽炭材產物。



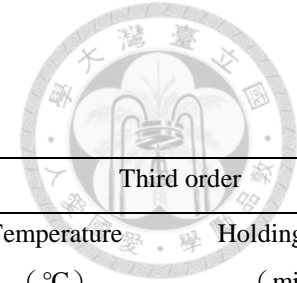


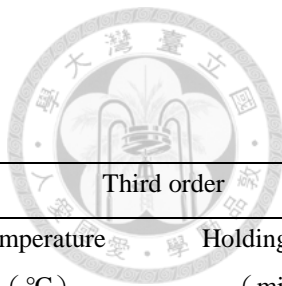
表 3. 不同持溫及升溫速率條件實驗參數

Table 3. Experiment parameters: Holding Time and Heating Rate

Number	Initial		First order		Second order		Third order	
	Temperature (°C)	Heating Rate (°C min ⁻¹)	Temperature (°C)	Holding Time (min)	Temperature (°C)	Holding Time (min)	Temperature (°C)	Holding Time (min)
C1	25	5	110	15	300	15	500	15
C2	25	5	110	30	300	30	500	30
C3	25	5	110	60	300	60	500	60
C4	25	15	110	30	300	30	500	30
C5	25	30	110	30	300	30	500	30

表 4. 不同熱裂解溫度實驗參數

Table 4. Experiment parameters: Pyrolysis temperature



Number	Initial		First order		Second order		Third order	
	Temperature (°C)	Heating Rate (°C min ⁻¹)	Temperature (°C)	Holding Time (min)	Temperature (°C)	Holding Time (min)	Temperature (°C)	Holding Time (min)
C400	25	5	110	30	300	30	400	30
C500	25	5	110	30	300	30	500	30
C600	25	5	110	30	300	30	600	30
C700	25	5	110	30	300	30	700	30
C800	25	5	110	30	300	30	800	30
C900	25	5	110	30	300	30	900	30
C1000	25	5	110	30	300	30	1000	30



表 5. 木質素磺酸鹽炭材料代號

Table 5. lignin carbons code

Third order Temperature (°C)	Carbon without treatment	Carbon washing by DI water	Carbon washing by Phosphoric acid
400	C400	CH400	CP400
500	C500	CH500	CP500
600	C600	CH600	CP600
700	C700	CH700	CP700
800	C800	CH800	CP800
900	C900	CH900	CP900
1000	C1000	CH1000	CP1000

3.3. 性質分析

分為原料分析及炭材料產物分析，依分析性質類別可分為：形態與孔隙分析，化學性質分析與熱性質分析等三類別。

3.3.1. 形態與孔隙分析

1. 桌上型掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM)，使用型號為 HITACHI TM-1000 及 TM3030 (Tokyo, Japan)，SEM 可用於觀察木質素磺酸鹽炭材表面特徵及形態。將樣品貼在載物鋁台的膠帶上，確保樣品不會掉落，把載物鋁台放進桌上型掃描式電子顯微鏡中，抽真空後便可開始觀察樣品。
2. 水銀測孔儀 (Mercury Porosimeter)，型號為 Micromeritics AutoPore® IV 9520 (Norcross, U.S.A.)，使用水銀注入分析粉末或塊狀固體的孔尺寸。水銀高表面張力與壓入孔隙所需壓力關係計算出木質素磺酸鹽炭材之孔隙度，平均孔徑大小及總孔面積，可測量範圍為 3 nm to 360 μm 。
3. 比表面積及孔徑分佈分析儀 (Surface area and pore size analyzer)，型號為 Quantachrome NOVA touch (U.S.A.)。利用氮氣及二氧化碳氣體吸附法量測炭材之比表面積及孔徑分佈。把炭材樣品置於樣品管中，插進抽氣端口 (Degas

Port) 中加熱抽真空把材料中的氣體除去，加熱溫度為 300°C，加熱 10 小時。抽氣完成後置於分析端口 (Analysis Port) 中分析。



3.3.2. 化學性質分析

1. 熱裂解氣相層析質譜儀 (Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry, Py-GC-MS)，由熱裂解儀、氣相層析儀及質譜儀所組合而成，熱裂解儀型號為 JHP-5 Curie Point Pyrolyzer (Japan)，氣相層析儀型號為 Agilent HP 6890 (U.S.A.)，質譜儀型號為 5973 MSD (U.S.A.)。Py-GC-MS 為快速分析高分子化合物的方法，鑑定木質素化合物組成。將樣品置於熱裂解儀內，於升溫速度 $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ，溫度上限為 500°C 的高溫下進行無氧加熱，使之迅速裂解成可揮發的小分子，利用氣相層析分離和質譜儀鑑定裂解碎片，再從裂解譜圖的特徵判斷樣品的組成、化學結構和性質。
2. 元素分析 (Elemental Analysis, EA)，使用型號為 Thermo Flash 2000 (for NCSH & O) (Milan, Italy) 測定木質素及木質素磺酸鹽炭材的含碳，氫，氮，硫比例。樣品先經球磨機磨成細粉，再以錫囊稱重包裹樣品，放入元素分析儀分析槽，利用重力置入燃燒管，經錫助燃下燃燒溫度達 1800°C 從而使樣品燃燒完全，經銅還原處理可生成 CO_2 ， N_2 ， SO_2 等混合物，分離管分離完成後熱傳導偵查器分別測定含量。
3. 傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)，型號為 Bio-Rad FTS-40 (U.S.A.)，利用散反射傅立葉轉換紅外線光譜分析 (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy, DRIFT) 鑑定木質素及木質素磺酸鹽炭材的化學官能基。檢測器為 DTGS (Deuterated Triglycine Sulphate)，解析度為 4 cm^{-1} ，掃描次數為 64 次。光譜偵測範圍在 $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ 之間，樣品需與溴化鉀 (KBr) 混合研磨成粉末。
4. X-射線繞射分析 (X-ray Diffraction, XRD)，型號為 Panalytical X'Pert PRO (Nederland)，測試木質素磺酸鹽炭材的石墨化程度。把樣品研磨成粉後置於試片座上放進儀器，測量角度範圍為 $10^{\circ} < 2\theta < 50^{\circ}$ 。利用 X-射線在材料中的繞射現象，來獲得繞射後 X-射線信號特徵。根據文獻 Wang 等人 (2014) 的結

果顯示，炭材在 XRD 圖譜 2θ 在 23° 和 43° 時會出現峰值， 23° 為不定性碳 (Amorphous carbon)， 43° 為石墨結構 (Graphite structure)。

5. 近邊緣 X 光吸收近邊緣結構光譜 (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure, NEXAFS)，利用國家同步輻射中心的 24A 光束線取得 C 1s K-edge，分析 aromatic C 和 carboxylic C 的變化。根據文獻 Solomon 等人 (2009) 和 Heymann 等人 (2011) 的結果顯示，能量在 284.9–285.5 eV 為芳香環的碳，能量在 288.0–288.5 eV 為羧酸的碳。
6. 界面電位分析 (Zeta Potential Analyzer)，型號為 Zetasizer Nano ZS (UK)，測定木質素磺酸鹽炭材的分散性以及表面電荷。取 0.005% 的木質素磺酸鹽炭材水溶液樣品，注入 cell 中，放進 Nano ZS 分析。界面電位的絕對值 >30 mV 表示粒子穩定分散； <30 mV 表示系統不穩定，粒子容易聚集；界面電位 = 0 下的 pH 值，為樣品的等電位點 (Isoelectric Point, IEP)。

3.3.3. 熱性質分析

1. 示差掃描熱量分析法 (Differential Scanning Calorimetry, DSC)，型號為 TA Instruments Q200 (New Castle, DE)，分析木質素磺酸鹽的吸放熱情形，了解其相轉變及交聯氧化等化學變化，測試溫度範圍為零下 20 – 400°C ，升溫速率為 5°C min^{-1} 。把樣品研磨成粉秤重後放置在一次性的鋁製樣品盤中，再利用壓片機壓片，製成樣品盤，置入樣品平台上，同型式的參考盤置入參考平台上，測量樣品盤對於參考盤比較的熱能變化進行分析，樣品盤和參考盤都保持相同的溫度，如樣品在升溫過程中吸收或放出熱量，為使參考盤溫度與樣品盤一致，儀器會增加或減少輸入的電熱功率，依功率的差值紀錄 DSC 曲線圖。
2. 熱重分析 (Thermogravimetric Analysis, TGA) 及導數熱重分析 (Derivative Thermogravimetry, DTG)，型號為 TA Instruments Q500 (New Castle, DE)，主要測試材料在隨溫度和時間變化時，其重量的變化量及變化速率，了解製程中熱裂解溫度對產物的熱穩定性影響，測試溫度範圍為 30 – 900°C 。升溫速率為 5°C min^{-1} 。樣品研磨成粉秤重後放置在陶瓷盤中，放進加熱爐中並通入氮氣進行加熱分析，儀器中的重量量測元件會紀錄樣品重量隨溫度上升的變化。



3.4. 實驗流程圖

實驗流程圖如圖 10 所示

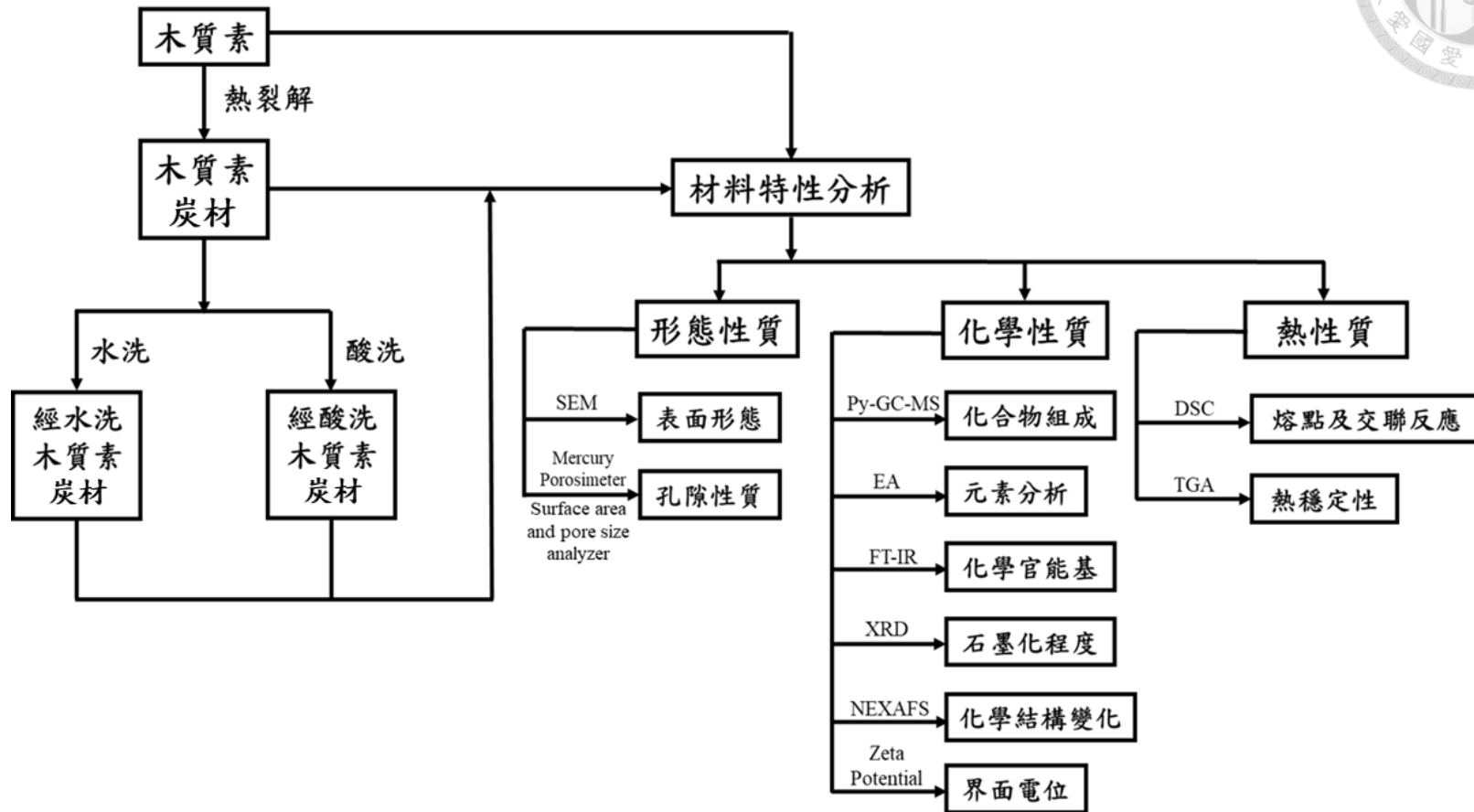


圖 10. 實驗流程圖

Figure 10. Experimental flow chart



四、 結果與討論

4.1. 木質素磺酸鹽材料及其性質分析

4.1.1. 木質素磺酸鹽形態分析

可以從圖 11.木質素磺酸鹽電子顯微鏡 SEM 圖看出，木質素磺酸鹽為顆粒狀結構。大部分為球形，碎裂的部分顯示了木質素磺酸鹽顆粒為中空結構，與 Lemes 等人 (2010) 的結果相似。

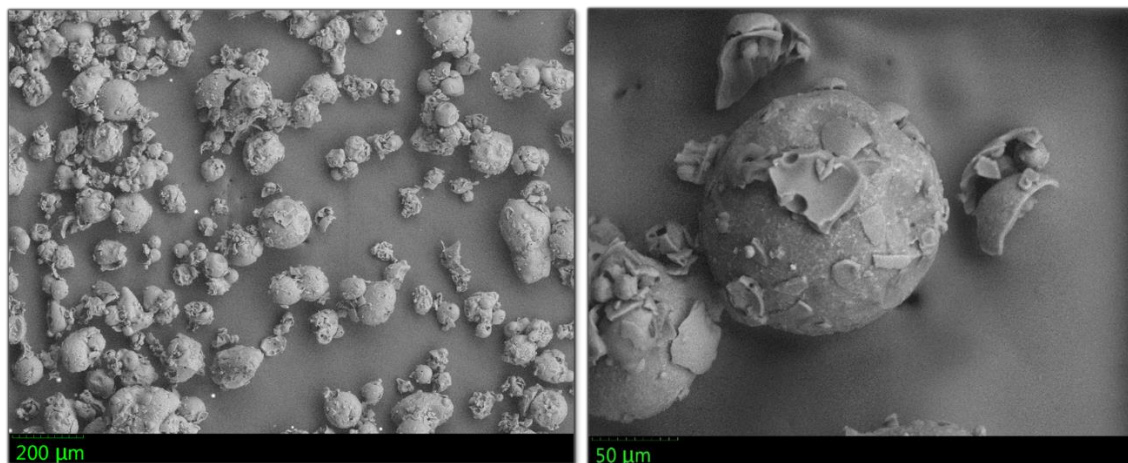


圖 11. 木質素磺酸鹽電子顯微鏡 SEM 圖

Figure 11. SEM images of lignosulfonate.

4.1.2. 木質素磺酸鹽化學性質分析

1. 元素分析

由元素分析儀可測出木質素磺酸鹽的碳、氫、氮與硫濃度。如表 6 所示，跟前人的研究作出對比，發現大部分的研究都顯示木質素磺酸鹽的含碳比例都介於 40–50%，含氮比例則都少於 1%，含硫比例為 5–6% (El Mansouri and Salvadó, 2006 ; Myglovets et al., 2014)，但 Zhang 等人 (2015) 的研究顯示，該實驗中的木質素磺酸鹽含碳比例都明顯低於前兩篇文獻及本研究，但含硫和含氮的比例則高於前兩篇文獻 (El Mansouri and Salvadó, 2006 ; Myglovets et al., 2014)，含氧比例則相近。

表 6. 本研究所測得的木質素磺酸鹽元素分析及跟前人研究的對比

Table 6. EA of Lignosulfonate. (This experiment and reference)

No.	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)	S (%)	Reference
1	41.51	5.29	0.32	N/A	6.20	This experiment
2	44.84	5.15	0.02	44.14	5.85	El Mansouri and Salvadó, 2006
3	49.50	4.52	0.17	N/A	6.19	Myglovets et al., 2014
4	25.74	5.00	4.85	46.83	12.83	Zhang et al., 2015

2. 熱裂解產物分析

由表 7 可看出，木質素磺酸鹽熱裂解分析釋出產物量，以醋酸、愈創木酚、乙烯基愈創木酚及丁香油酚最高，其中醋酸為木質素磺酸鹽和水發生濕氧化反應所產生 (Suzuki et al., 2006)，而後三者來自 LS 中 β -O-4 斷裂所產生 (Brebun and Vasile, 2010)。

表 7. Py-GC-MS 木質素磺酸鹽分析

Table 7. Py-GC-MS of lignosulfonate.


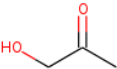
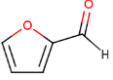
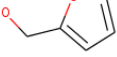
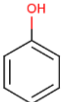

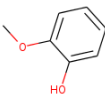
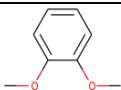
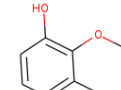
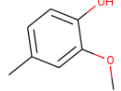
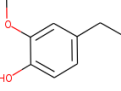
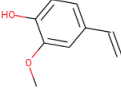
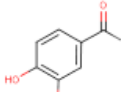
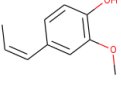
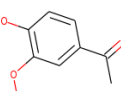
No	Release time (min)	Structural Formula	Compound	Origin	Area ratio (%)
1	2.12		Acetic Acid (醋酸)		7.01
2	2.53		2-Propanone, 1-hydroxy		2.5
3	5.19		Furfural (糠醛)	Hemicellulose	0.78
4	5.72		Furanmethanol		2.33
5	9.62		Phenol (苯酚)	H	0.72
6	12.28		2-Methyl-phenol	H	0.46
7	13.55		2-Methoxy-phenol (Guaiacol) (愈創木酚)	G	10.52

表 7. Py-GC-MS 木質素磺酸鹽分析 (續)

Table 7. Py-GC-MS of liginosulfonate. (continue).

No	Release time (min)	Structural Formula	Compound	Origin	Area ratio (%)
8	15.64		1, 2-dimethoxybenzene	G	0.59
No	Release time (min)	Structural Formula	Compound	Origin	Area ratio (%)
9	16.76		2-Methoxy-3-methylphenol	G	0.46
10	17.24		2-Methoxy-4-methylphenol	G	1.59
11	20.21		4-ethyl-2-methoxyphenol	G	1.6
12	21.5		2-methoxy-4-vinylphenol (乙烯基愈創木酚)	G	6.54
13	24.27		Vanillin (香草醛)	G	1.93
14	24.54		2-methoxy-4-(1-propenyl) phenol		2.17
15	25.98		(Eugenol) (丁香油酚)	S	11.37
16	26.99		Ethanone, 1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)	S	1.36

3. 傅立葉轉換紅外線光譜分析

LS 的化學官能基可以由傅立葉轉換紅外光譜 (FT-IR) 得知，如下圖所示，

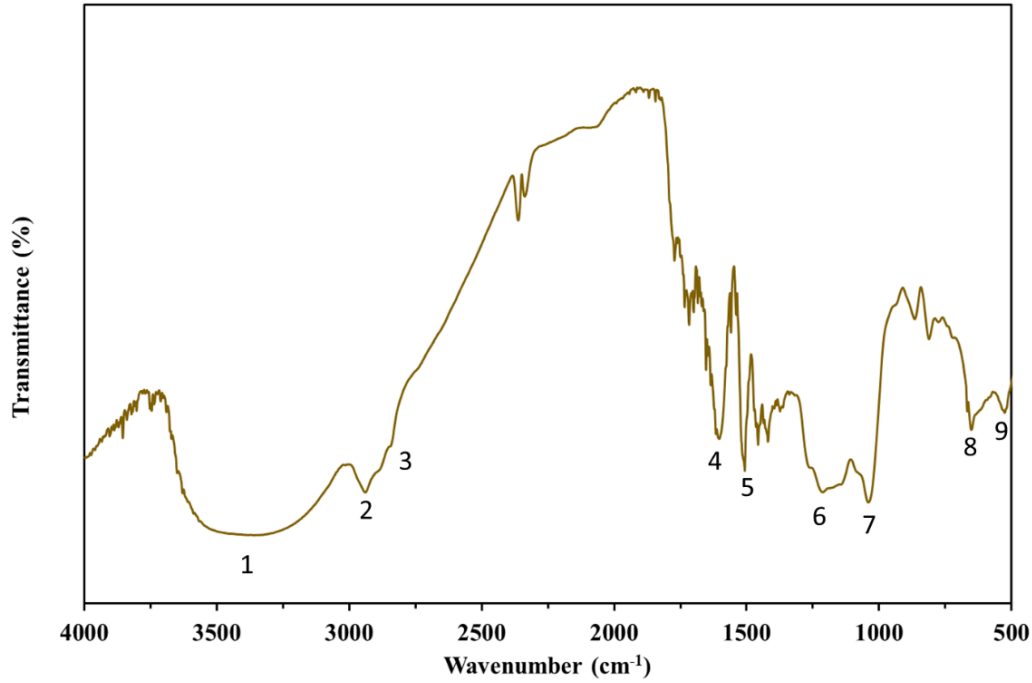


圖 12. 木質素磺酸鹽 FT-IR 光譜圖

Figure 12. FT-IR of Lignosulfonate.

其中 peak 1 (3358cm^{-1}) 的吸收峰的位置最高，為羧酸-OH 基的拉伸振動，peak 2 (2940cm^{-1}) 及 peak 3 (2853cm^{-1}) 為甲基的-CH 非對稱振動及亞甲基的-CH 對稱振動，peak 4 (1603cm^{-1}) 及 peak 5 (1508cm^{-1}) 為芳香環碳骨架振動，peak 6 (1213cm^{-1}) 為 G 型木質素 (Guaiacyl) 芳香環的 ring breathing (Liu et al., 2016 ; Liu et al., 2017) ， peak 7 (1042cm^{-1}) 、 peak 8 (650cm^{-1}) 及 peak 9 (525cm^{-1}) 為磺酸中 S-O 鍵的吸收 (Wang et al., 2016 ; Liu et al., 2017) 。其餘官能團如表 8 所示。

表 8. 木質素磺酸鹽 FT-IR 光譜波峰及其對應的官能基

Table 8. FT-IR Assignments of Lignosulfonate. (Chu et al., 2013 ; Chen et al., 2015 ; Liu et al., 2016 ; Wang et al., 2016 ; Liu et al., 2017)



Wave number (cm^{-1})	Assignments
3358	OH stretching
2940	CH asymmetric stretching
2852	CH symmetric stretching
1740	C=O stretching, in unconjugated
1718	C=O stretching, in conjugated
1603	Aromatic skeletal vibrations
1508	Aromatic skeletal vibrations
1420	C–H in-plane deformation with aromatic ring stretching
1374	Symmetric bending deformation of methyl group
1213	C–C of guaiacyl ring
1190	Typical for HGS lignin, conjugated C=O in ester groups
1139	C–O deformation in ester bond, Guaiacyl C–H and syringyl C–H
1086	C–O deformation in secondary alcohols and aliphatic ethers
1042	Absorptions of S–O bonds
866	C–H out-of-plane in position 2,5 and 6 of G units
806	C–H out-of-plane in position 2,5 and 6 of G units
650	Absorptions of S–O bonds
525	Absorptions of S–O bonds



4.1.3. 木質素磺酸鹽熱性質分析

1. 示差掃描熱量分析

示差掃描熱量分析實驗可分析木質素磺酸鹽的吸放熱情形，了解其相轉變及交聯氧化等化學變化，吸熱峰和放熱峰如圖 13 所示，溫度在 60–120°C 時，為吸熱情形，主要產生水蒸氣和醋酸蒸氣； α -O-4 和 β -O-4 的 C–O 鍵開始斷裂。

158.86°C 為木質素磺酸鹽的熔點， β -O-4 的 C–C 鍵和 C–O 鍵斷裂，4-O-5， β -1 開始斷裂，LS 從網狀結構斷成長鏈狀 (Parthasarathi et al., 2011)。

而 192.87–280°C 及 300–400°C 為放熱情形，側鏈降解 (β -O-4 斷裂) 後，甲基，乙基，香草醛，和乙烯基愈創木酚等產生，5-5， β -5， β -1 的 C–C 持續斷裂，其後 LS 長鏈進行交聯反應 (cross-linking) 交聯形成網狀結構 (Brebou and Vasile 2010; Parthasarathi et al., 2011)。詳細的木質素磺酸鹽鍵結斷鍵位置及斷鍵所需溫度和能量如圖 13 和表 9 所示。

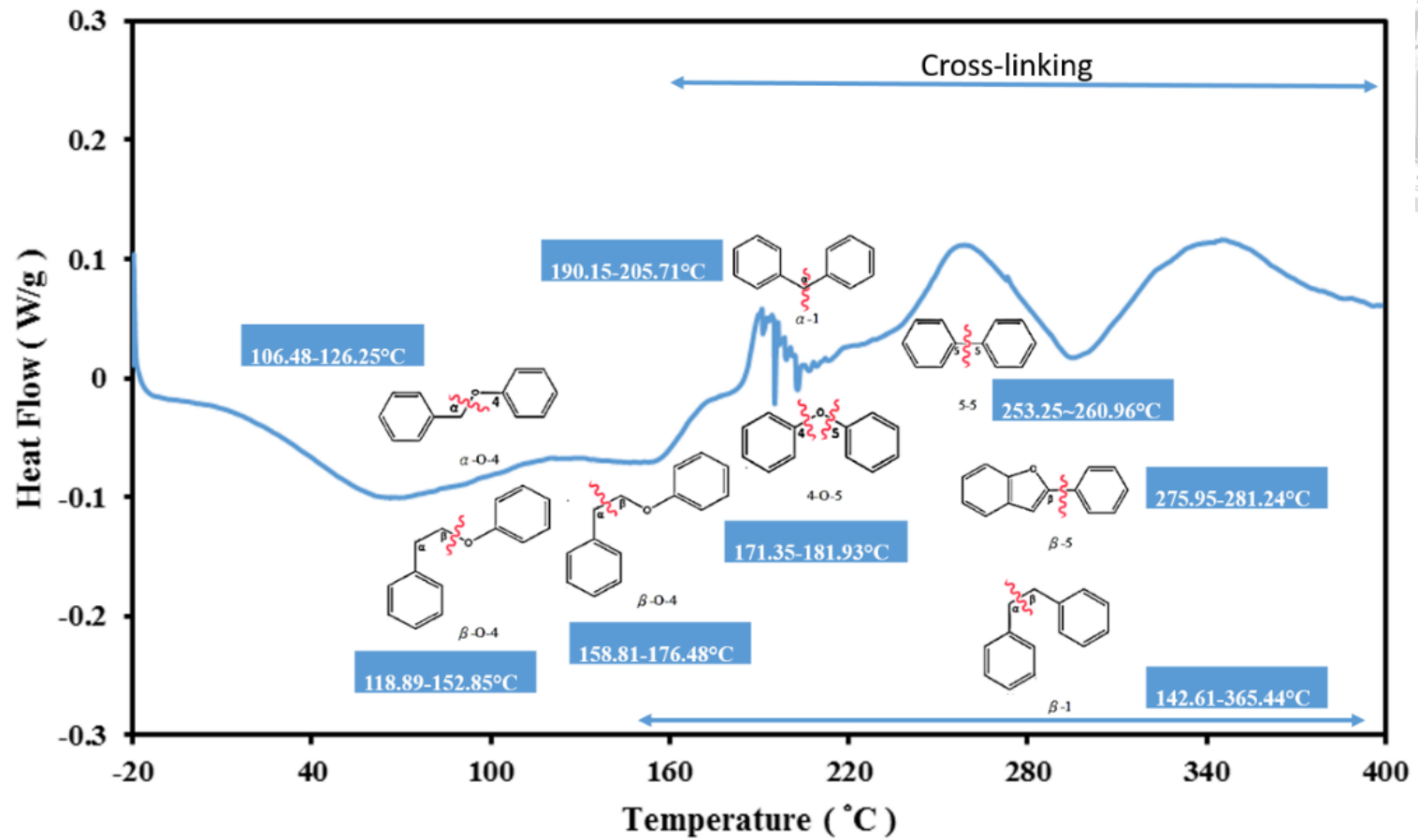
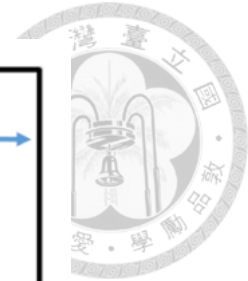


圖 13. 木質素磺酸鹽 DSC 圖

Figure 13. DSC analysis of Lignosulfonate

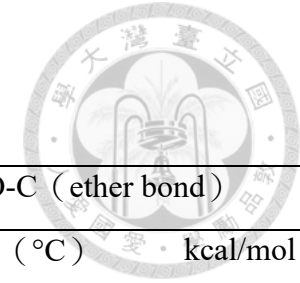


表 9. 木質素磺酸鹽鍵結斷鍵位置及斷鍵所需溫度和能量 (Parthasarathi et al., 2011)

Table 9. Temperature and energy of liginosulfonate bond-breaking. (Parthasarathi et al., 2011)

	C-C		C-O		C-O-C (ether bond)	
	Temperature (°C)	kcal/mol	Temperature (°C)	kcal/mol	Temperature (°C)	kcal/mol
α -O-4	N/A	N/A	N/A	N/A	106.48–126.25	48.31–57.28
β -O-4	158.81–176.48	72.05–80.07	N/A	N/A	118.89–152.85	53.94–72.3
4-O-5	N/A	N/A	181.35	82.28	171.35–181.93	77.74–82.54
α -1	190.15–205.71	86.27–93.33	N/A	N/A	N/A	N/A
β -1	142.61–365.44	64.7–165.8	N/A	N/A	N/A	N/A
β -5	275.95–281.24	125.2–127.6	N/A	N/A	N/A	N/A
5-5	253.25–260.96	114.9–118.4	N/A	N/A	N/A	N/A



2. 熱重分析

從圖 14 木質素磺酸鹽的熱重分析圖可得知，木質素磺酸鹽的質量損失隨著熱裂解溫度上升而呈現緩慢減少，到達 500°C 時只有損失約一半的質量，900°C 時為 30%，實驗結果與 Chen 和 Zhou (2012) 的結果相近。

而木質素磺酸鹽質量損失主要落在 200–400°C 之間，前人文獻 (Lemes et al., 2010) 的結果也顯示，木質素磺酸鹽在 200–400°C 的範圍有最大的損失，DTG 最高的峰值分別落在 208°C 及 297°C，兩者都有水和 CO₂ 的釋出，其次 208°C 有 SO₂ 的釋出，297°C 則有硫醇釋出。作者根據峰值的範圍，把溫度區間分為：(1) 30–160°C；(2) 160–400°C；(3) 600–770°C。其中 30–160°C 主要是吸附水的損失；160–400°C 為 CO，CO₂，SO₂，硫醇及脫水反應的損失；600–770°C 為碳酸鹽的分解所釋放的 CO 和 CO₂ 的損失 (Lemes et al., 2010)。

而本實驗所得出最高的峰值分別落在 201°C 及 258°C。根據峰值的範圍，可把溫度區間分為：(1) 30–140°C；(2) 140–400°C；(3) 540–900°C。

Kawamoto (2017) 把木質素熱裂解反應中，200–400°C 的熱裂解定為第一級熱裂解反應，大於 400°C 的熱裂解定為第二級熱裂解反應。

在第一級熱裂解反應中，主要發生了醚的鍵結斷裂解聚合 (depolymerization)，超過 60%。包括 β -O-4、4-O-5、 α -O-4 等，其中 α -O-4 的斷鍵所需能量最低，在 40–60 kcal mol⁻¹ 之間。其後發生了再聚合 (Re-polymerization) 及側鏈的轉換 (side-chain conversion) (Parthasarathi et al., 2011；Kawamoto, 2017)。在發生了鍵結斷裂解聚合後，再聚合及側鏈的轉換過程中會形成競爭，如 G 型木質素解聚合形成游離基團，可通過進行偶合 (radical coupling) 及再聚合生成固體產物 (Char)，或通過接受氫離子 (H-Donation) 形成松柏醇，蒸發變成氣相的單體 (Monomers) 或通過 Quinone methide 反應再聚合生成固體產物。松柏醇又可以進行側鏈的轉換形成愈創木酚的衍生物，通過蒸發變成單體或再聚合生成固體產物。當熱裂解溫度超過 350°C 時，氫離子增多形成更多的松柏醇，增加了氣相單體的產率及側鏈的轉換反應，使固體產物的產率下降 (Kawamoto, 2017)。

第二級熱裂解反應，主要發生了芳香族置換的改變，形成焦炭 (Coke) 和多環芳香烴 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 及芳香環的降解 (Degradation) 形成氣體產物 (Gas)。焦炭的形成分為兩個階段，第一階段為甲氧基置換的中間產物，這階段只有帶有甲氧基的愈創木酚只產生顯注數量的焦炭。第二階段，當溫度大於 550°C 時，隨著鄰苯二酚類型的芳香環降解轉變成氣體 (主要為 CO)，鄰苯二酚、連苯三酚、甲酚及二甲苯酚會趨向於形成焦炭，同時產生少量氣體，包括 CH₄、H₂、CO 及 CO₂，其中 H₂ 的產率跟焦炭的產率成正比。當溫度達到 600°C 時，PAHs 會開始被生成，而溫度高於 700°C 時，會加速 PAHs 的生成 (Kawamoto, 2017)。

本實驗中，550°C 時，TGA 曲線有明顯的下降，及 DTG 也觀察到有明顯的峰值，推測是有氣體的產生。跟 Kawamoto (2017) 的結果比較，說明有可能是鄰苯二酚類型的芳香環分解轉變成 CO 等的氣體。而 700°C–900°C 時 DTG 的線呈平穩狀，起伏不大，推測這段溫度段是持續的產生 CH₄、H₂、CO 及 CO₂ 及 PAHs。

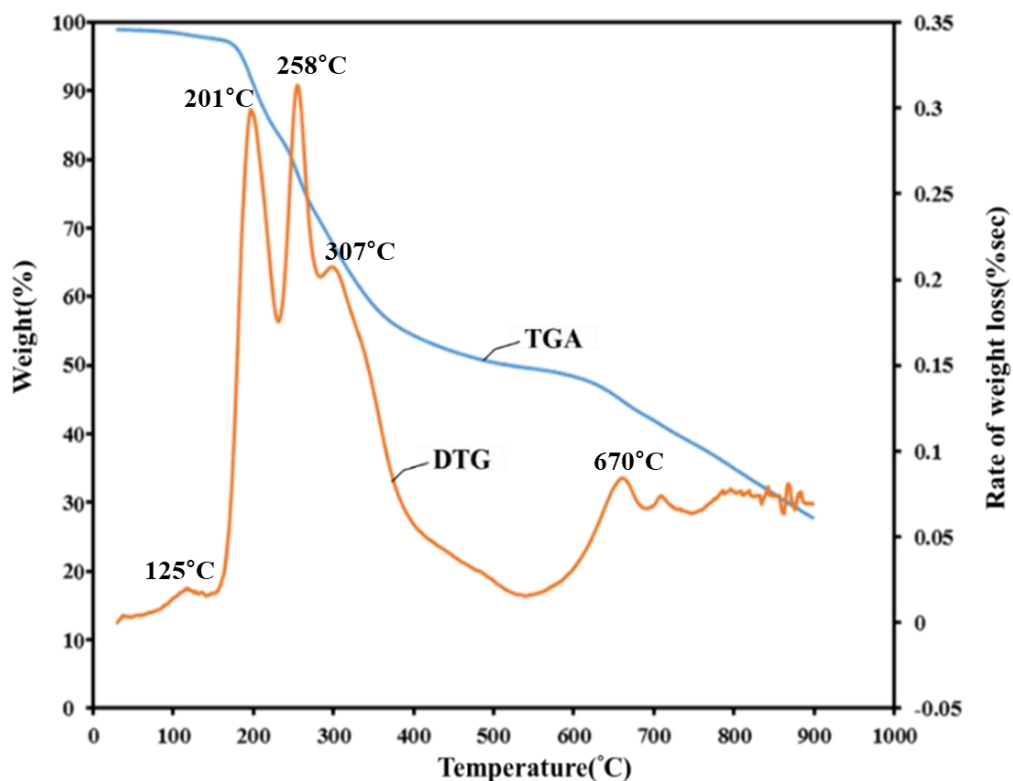


圖 14. 木質素磺酸鹽熱重分析

Figure 14. TGA and DTG of lignosulfonate.



4.2. 木質素磺酸鹽炭材及其性質分析

4.2.1. 持溫條件及升溫速率對木質素磺酸鹽炭材之特性影響

從圖 15 可得知,15 分鐘的持溫時間的熱重損失多於 30 分鐘和 60 分鐘的損失,而 30 分鐘和 60 分鐘的熱重損失相近,且由元素分析(表 10)可得,30 分鐘的碳含量最高且氫碳比最低,氫碳比越低,芳香環結構越多,故持溫時間選擇 30 分鐘比 15 和 60 分鐘更合適。升溫速率方面,5°C min⁻¹ 和 30°C min⁻¹ 的熱重損失曲線較相似(圖 16),15°C min⁻¹ 的熱重損失在 150–350°C 的範圍內比 5°C min⁻¹ 和 30°C min⁻¹ 的大,另外 5°C min⁻¹ 的氫碳比是三個中最低的(表 11),故綜合評估後選擇了 5°C min⁻¹ 的升溫速率。綜上所述,選出持溫時間為 30 分鐘及升溫速率為 5°C min⁻¹,進行後續的試驗。

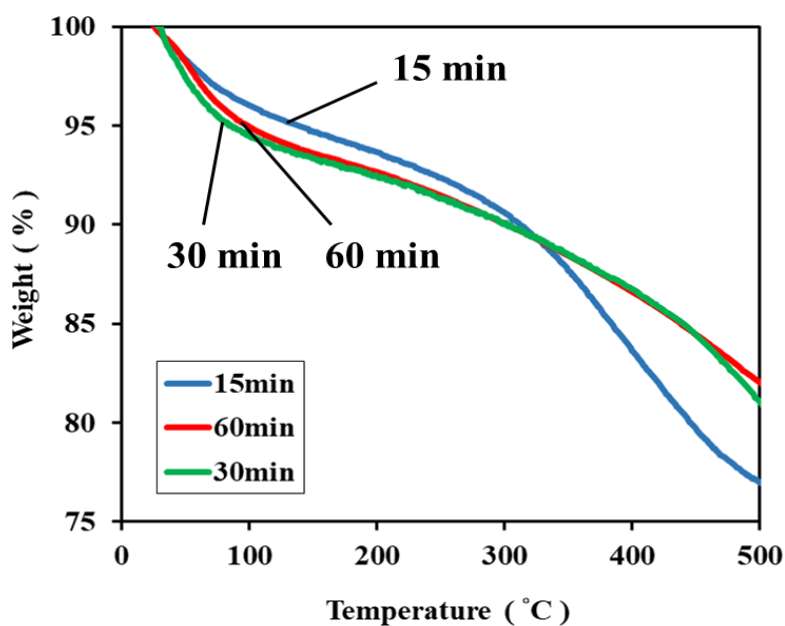


圖 15. 500°C 熱裂解溫度下,不同持溫時間之木質素磺酸鹽炭材熱重損失圖

Figure 15. TGA of Lignosulfonate charcoal product by different holding time (pyrolysis temperature was 500°C).

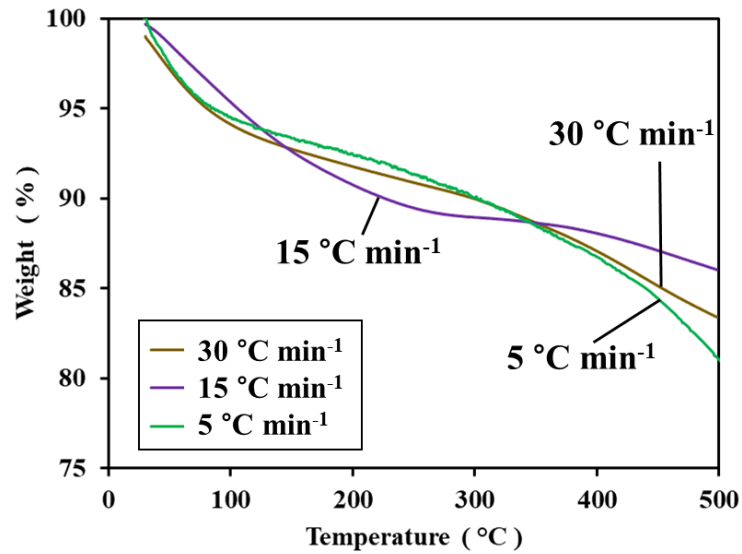


圖 16. 500°C 熱裂解溫度下，不同升溫速率之木質素磺酸鹽炭材熱重損失圖

Figure 16. TGA of Lignosulfonate charcoal product by different heating rate (pyrolysis temperature was 500°C).

表 10. 500°C 熱裂解溫度下，不同持溫時間之木質素磺酸鹽炭材元素分析

Table 10. Elemental Analysis of Lignosulfonate charcoal product by different holding time (pyrolysis temperature was 500°C).

Holding Time (min)	C (%)	S (%)	H (%)	N (%)	H/C*
15	55.504	3.5585	3.3025	0.497	0.714
30	55.7025	3.683	2.794	0.409	0.602
60	53.239	3.509	2.941	0.428	0.663

*Atomic ratio

表 11. 500°C 熱裂解溫度下，不同升溫速率之木質素磺酸鹽炭材元素分析

Table 11. Elemental Analysis of Lignosulfonate charcoal materials product by different heating rate (pyrolysis temperature was 500°C).

Heat Rate (°C min ⁻¹)	C (%)	S (%)	H (%)	N (%)	H/C*
5	55.7025	3.683	2.794	0.409	0.602
15	56.6195	3.4535	3.176	0.45	0.673
30	55.7985	3.797	2.964	0.4785	0.637

*Atomic ratio



4.2.2. 熱裂解溫度及洗滌處理對木質素磺酸鹽炭材之特性影響

1. 表面形態特徵

木質素磺酸鹽經過高溫熱裂解後從原本棕色的粉粒狀變成了黑色的固塊狀。由顯微鏡的照片可以看出，木質素磺酸鹽炭材的表面佈滿許多孔洞以及出現了膨脹變形的情况（圖 17-19），這與木質素磺酸鹽在熱裂解過程中發生了熔融現象以及所產生的氣體副產物導致其進行了自活化有關，詳細的討論會在本文第 4.2.4 章。而從圖 19 可以比較出，沒有經過水洗和酸洗處理的木質素磺酸鹽炭材，除了有孔洞外，還有很多的雜質附在木質素磺酸鹽炭材的表面；而有經過水洗和酸洗處理的木質素磺酸鹽炭材表面則比較光滑。推測原因是在洗滌過程中，去離子水和強酸把吸附在木質素磺酸鹽炭材表面的一些焦油或灰分等雜質除掉（Liu et al., 2015），使木質素磺酸鹽炭材表面變得光滑。

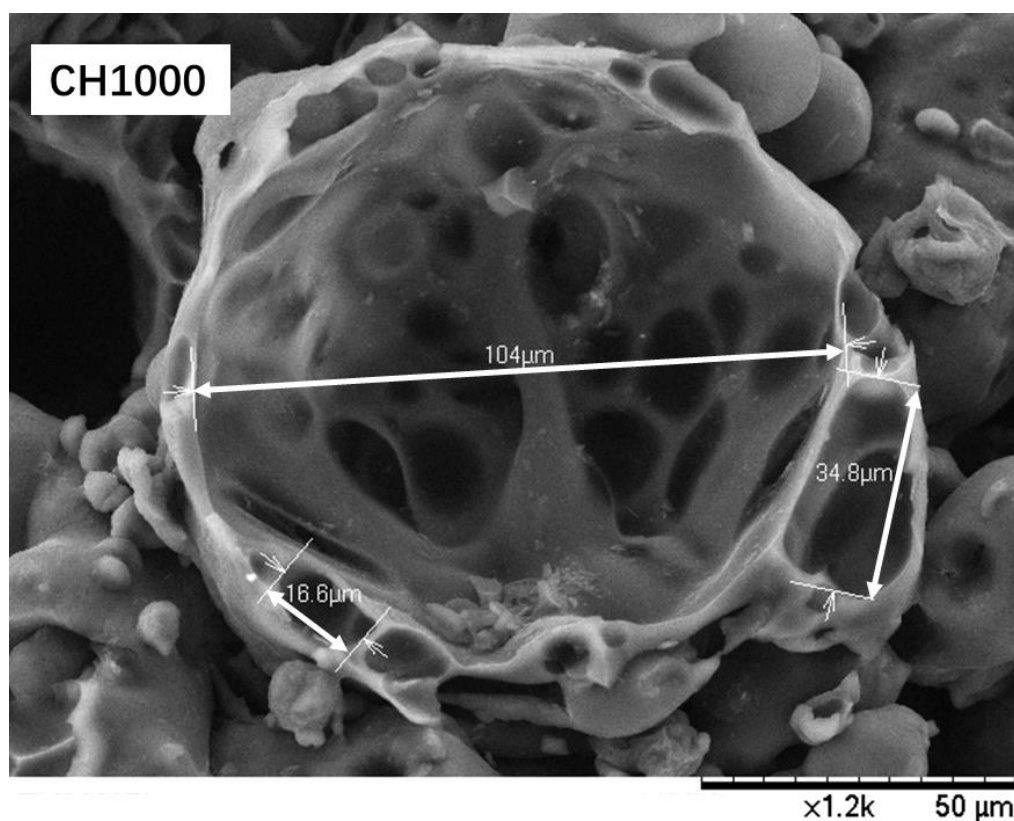


圖 17. 木質素磺酸鹽炭材之 SEM 圖 (CH1000)

Figure 17. SEM images of lignosulfonate charcoal. (CH1000)

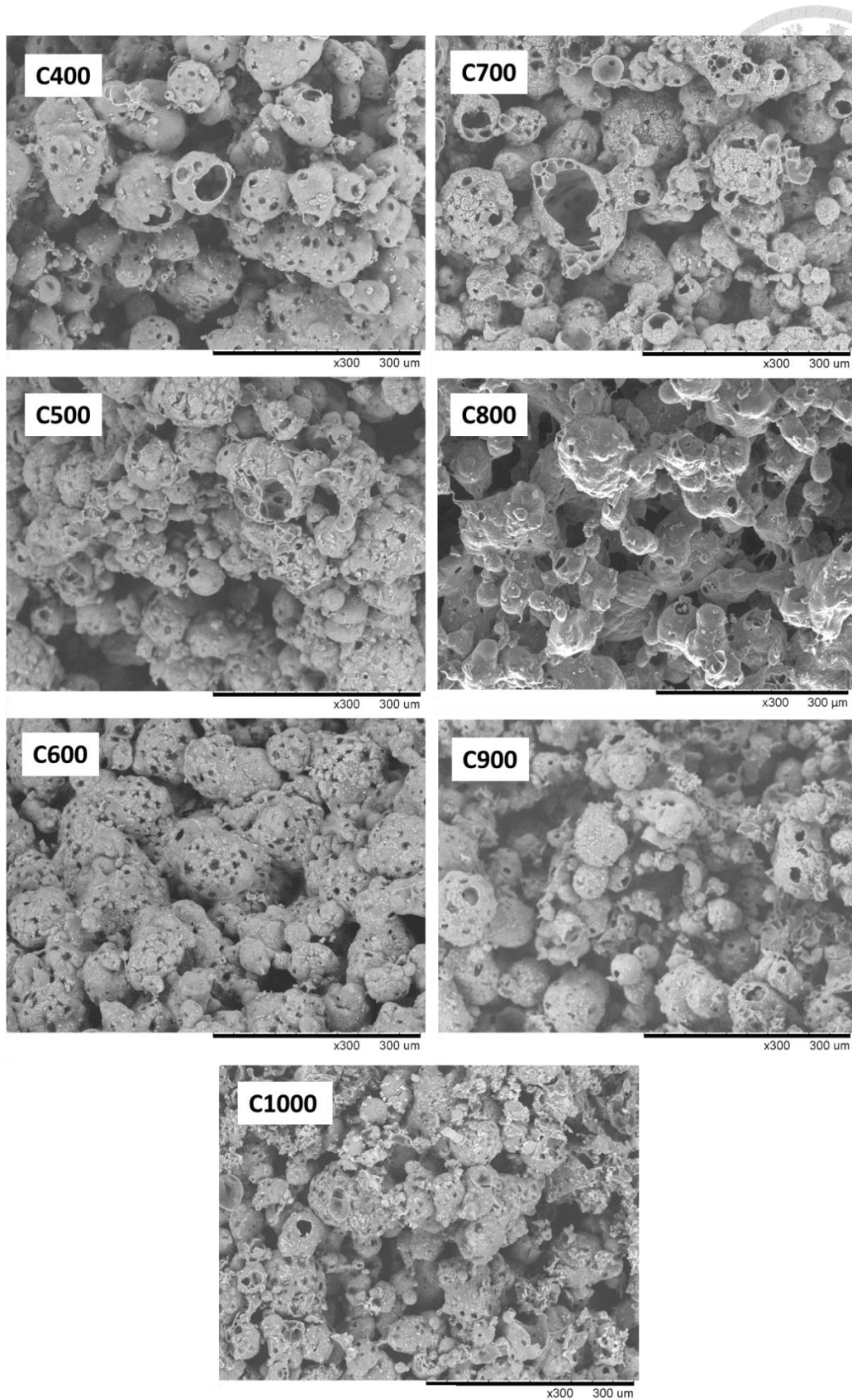


圖 18. 不同熱裂解溫度之木質素磺酸鹽炭材之 SEM 圖 (C400–C1000)

Figure 18. SEM images of lignosulfonate charcoal produce by different pyrolysis temperature. (C400–C1000)

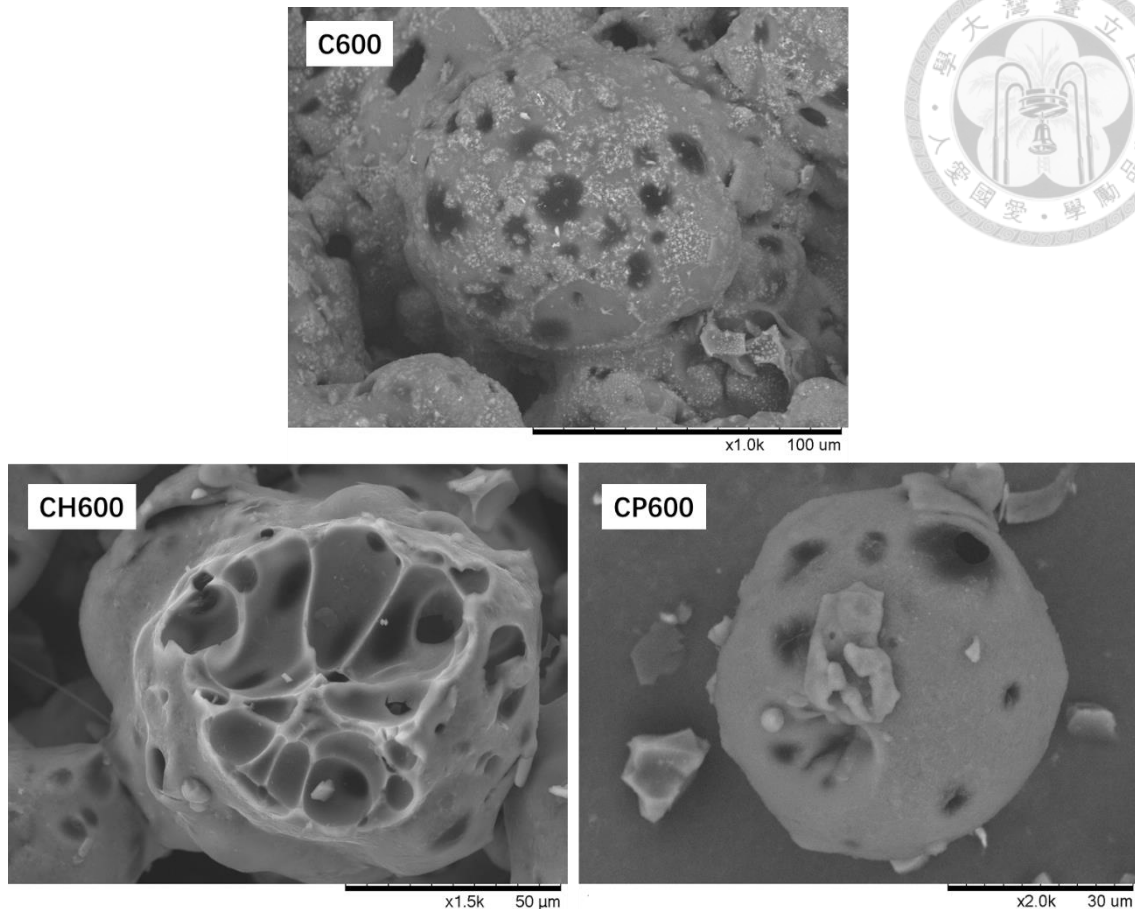


圖 19. 不同洗滌處理之木質素磺酸鹽炭材之 SEM 圖 (C：無處理；CH：水洗處理；CP：酸洗處理)

Figure 19. SEM images of lignosulfonate charcoal with different washing treatment. (C: without treatment ; CH: washing by DI water ; CP: washing by Phosphoric acid)

2. 產率及元素比例改變

如圖 20 的結果所示，木質素磺酸鹽炭材的產率會隨著熱裂解溫度上升而下降，沒經過處理的木質素磺酸鹽炭材的產率在 500°C 以下時，產率超過 50 %。松木木屑的炭材在同溫度下產率不超過 25 % (Muley et al., 2016)，而經過水洗或酸洗處理的木質素磺酸鹽炭材的產率比沒經過處理的木質素磺酸鹽炭材低，其中，以經酸洗處理的木質素磺酸鹽炭材的產率最低，但卻有最高的碳元素含量。

經過酸洗和水洗之後的炭材料，碳含量明顯大幅高於沒有經過酸洗和水洗處理的炭材料，推測酸洗和水洗造成碳元素含量改變的原因為酸洗和水洗過程中，把炭材料表面的一些雜質如熱裂解過程中所產生的焦油和灰分去除了。Liu 等人(2015)

利用松木和椰子纖維制成生物炭，再經過水洗或酸洗（乙酸和檸檬酸）處理，發現所製得之水洗或酸洗處理生物炭之灰分含量都大大降低，生物炭中灰分含量由高至低排序為：沒處理之生物炭，水洗處理之生物炭，酸洗處理之生物炭。而本實驗中，400°C 至 900°C 時，木質素磺酸鹽炭材的碳元素含量由高至低排序為：酸洗處理之木質素磺酸鹽炭材，酸洗處理之木質素磺酸鹽炭材，沒處理之木質素磺酸鹽炭材。但在 1000°C 時則為水洗處理之木質素磺酸鹽炭材有最高的碳元素含量。

氫碳比方面，炭材的氫碳比越低，表示其芳香性越高，芳香環的結構越多。如圖 21 所示，隨著熱裂解溫度升高，氫碳比也越低，但到 800°C 時趨向平穩，落在 0.2–0.3 之間。而平均來說，水洗處理的木質素磺酸鹽炭材有最高的氫碳比，但跟酸洗處理和沒有洗滌處理的木質素磺酸鹽炭材的氫碳比相差不大。

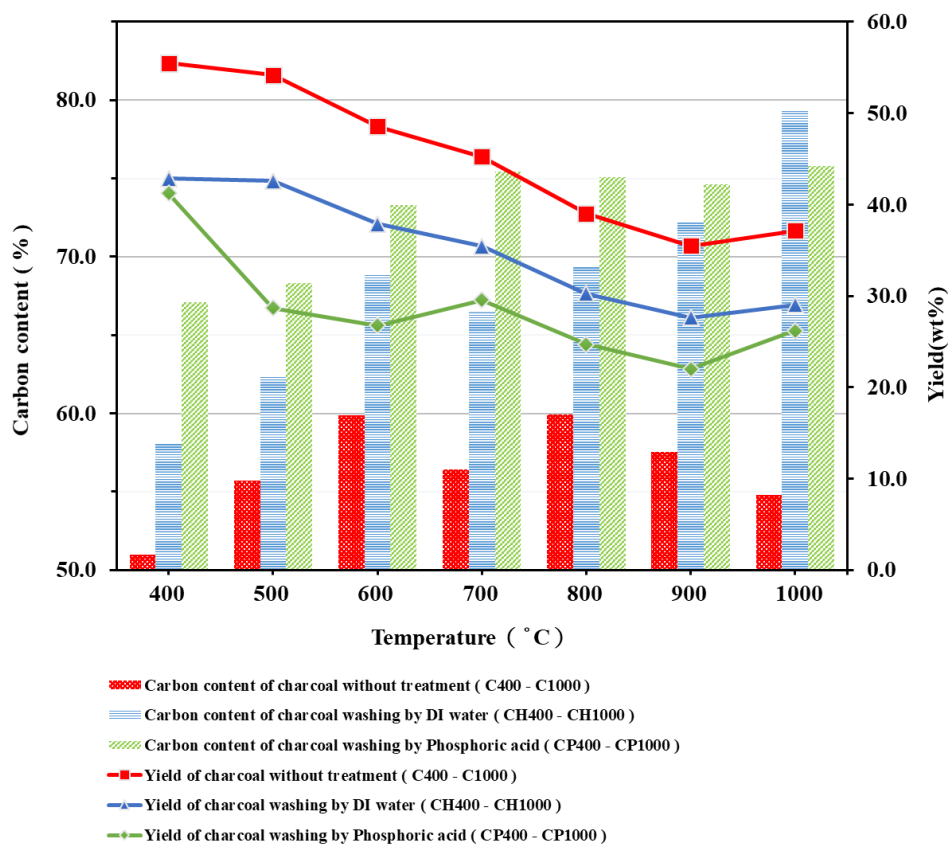


圖 20. 不同熱裂解溫度之木質素磺酸鹽炭材之產率及碳含量

Figure 20. Yields and carbon contents of Lignosulfonate charcoal product by different pyrolysis temperature and treatments.

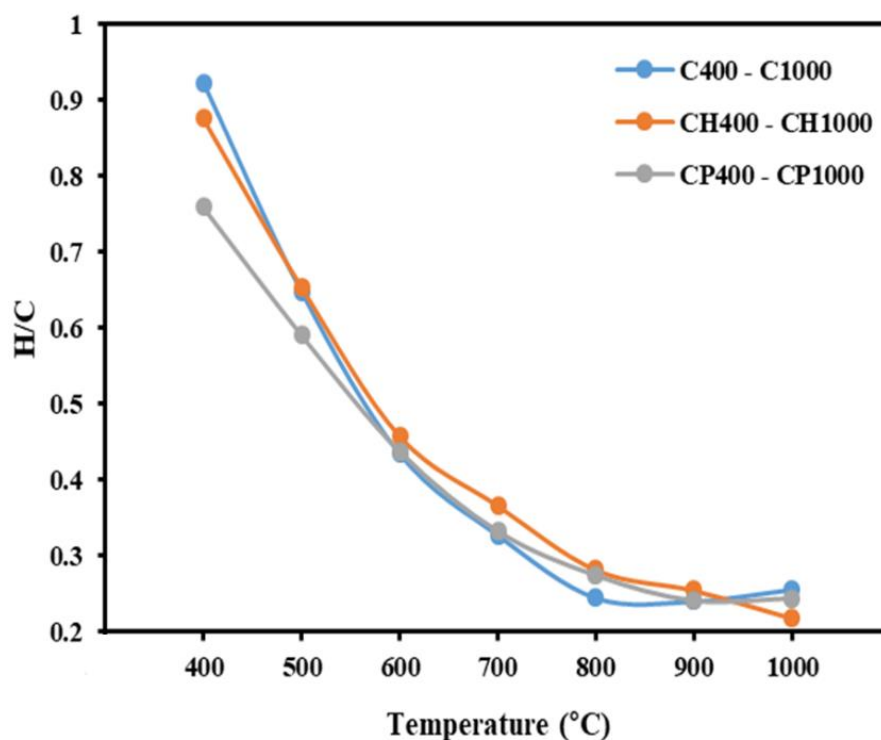


圖 21. 不同熱裂解溫度之木質素磺酸鹽炭材之氫碳比 (C400–C1000 沒處理；CH400–CH1000 水洗；CP400–CP1000 酸洗)

Figure 21. H/C ratio of Lignosulfonate charcoal product by different pyrolysis temperature and treatments. (C400–C1000 without treatment；CH400–CH1000 washing by DI water；CP400–CP1000 washing by Phosphoric acid)

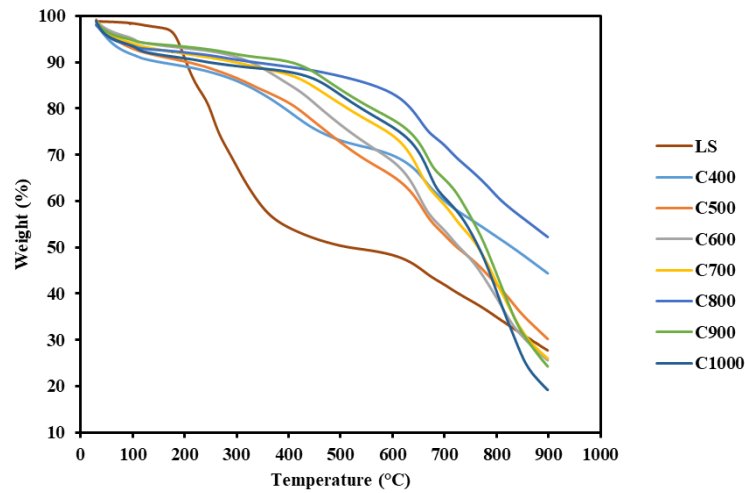
3. 熱性質分析

圖 22 和圖 23 分別比較了不同熱裂解溫度下不同洗滌處理的 TGA 及 DTG 熱重損失，水洗處理的木質素磺酸鹽炭材的結果 (圖 22b 及圖 23b) 的熱重損失則是全程都跟處理溫度成反比，熱裂解溫度越高，熱重損失越低。而無經過洗滌處理的結果 (圖 22a 及圖 23a) 和經過酸洗處理的結果 (圖 22c 及圖 23c) 則比較不規律。但若取最終的整體損失率來比較，如圖 24 所示，水洗和酸洗處理的木質素磺酸鹽炭材熱損失率都是跟熱裂解溫度成反比，熱裂解溫度越高，熱重損失越低，而無經過洗滌處理的熱損失率是跟熱裂解溫度成正比，且熱裂解溫度越高，三種處理方法的熱損失差越大，熱裂解溫度為 400°C 時，三者的熱重損失分別為，C400：55.6%；CH400：57.1%；CP400：61.9%，熱裂解溫度為 1000°C，三者的熱重損失則為，C400：80.7%；CH400：28.1%；CP400：52.0%。

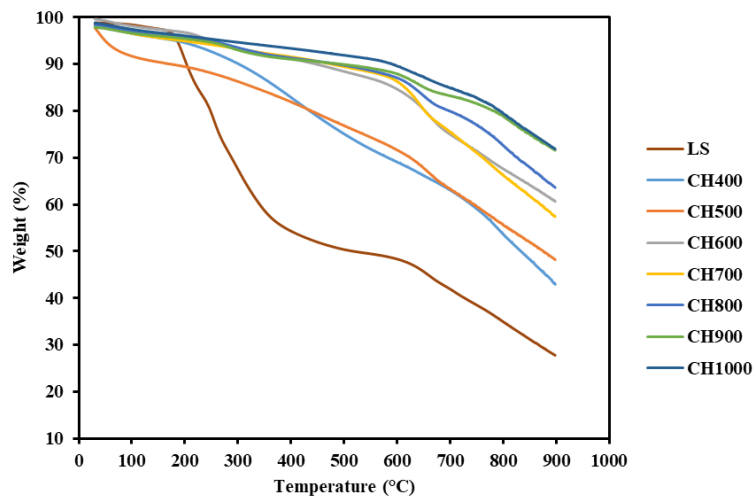
沒經過洗滌處理的木質素磺酸鹽炭材，因其灰份、焦油及 PAHs 的多寡，決定了其熱穩定性的差異，而經水洗或酸洗的木質素磺酸鹽炭材，因洗滌劑把炭材裡的灰份，PAHs 等雜質去洗掉，故其 TGA 及 DTG 圖的熱損失較低，照圖 25 及圖 26 的結果所顯示，熱裂解溫度小於 500°C 時，依整體熱損失量可排序為：酸洗處理 CP400-CP1000 > 無洗滌處理 C400-C1000 > 水洗處理 CH400-CH1000。熱裂解溫度超過 500°C 時，依整體熱損失量可排序為：無洗滌處理 C400-C1000 > 酸洗處理 CP400-CP1000 > 水洗處理 CH400-CH1000。表示了經過水洗處理的木質素磺酸鹽炭材有最佳的熱穩定性，同時，水洗處理熱裂解溫度越高，其熱穩定性也較佳。故推測水洗處理比酸洗處理更能把影響熱穩定性的一些雜質(如焦油和 PAHs)去除。而熱裂解溫度小於 500°C 時，酸洗處理的熱重損失較無洗滌處理的大，推測原因為 500°C 以下時，無 PAHs 的產生及酸洗處理炭材中的磷酸殘留。

圖 22b 發現，隨著熱裂解溫度增加，木質素磺酸鹽炭材的熱重損失越少。CH400 熱重損失最大，900°C 時只剩約 40%，而 CH900 和 CH1000 在 900°C 時則有約 70%。此外，CH400 和 CH500 的損失從約 250°C 開始就呈現直線下降的趨勢，但 CH600-CH1000 都在約 600°C 時才出現轉折。而從圖 14 木質素磺酸鹽原材料的 DTG 可以發現，在 550-900°C 期間，發生了一段損失峰，其中又以 550-650°C 之間的損失峰值最大，有可能與 CH600-CH1000 的 TGA 線在 600°C 後發生的轉折有關。從 DTG 圖可看出幾個峰值區間，分別為：200-600°C；600-700°C；700-900°C。推測有可能為灰份，焦油，芳香環降解成氣體及 PAHs 的損失，根據文獻所指出，當熱裂解溫度越高，會產生更多的 PAHs，當溫度達 1000°C 時，鄰苯二酚可以產生 59 種的 PAHs (Wornat et al., 2001)，故在 C1000 有最多的損失(圖 22a, 圖 23a)。

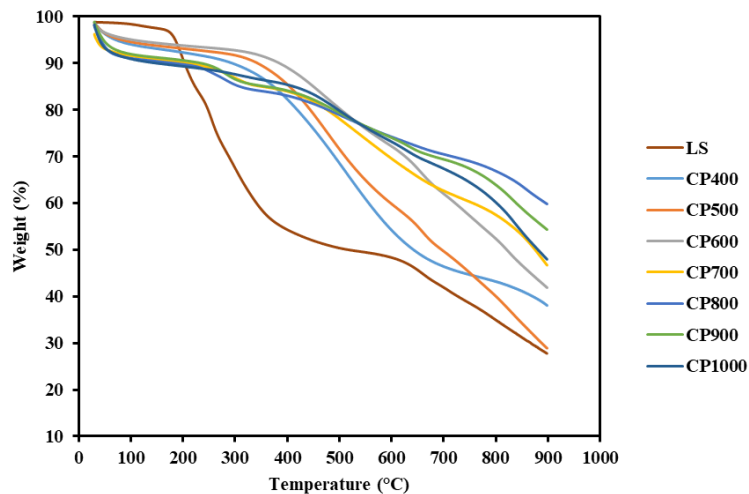
從圖 25 及圖 26 可看出，熱裂解溫度在 400°C 及 500°C 時，其熱損失主要區間落在 200°C-600°C 之間及 600°C-900°C 之間，而當熱裂解溫度提高至 600-1000°C 時，熱損失的主要區間絕大部分都落在 600°C-900°C 之間，熱裂解溫度越高，600°C-900°C 區間的損失就越大，推測高溫熱裂解炭材，其熱重損失主要來自 PAHs 產生和芳香環降解 (Kawamoto, 2017)。



(a)



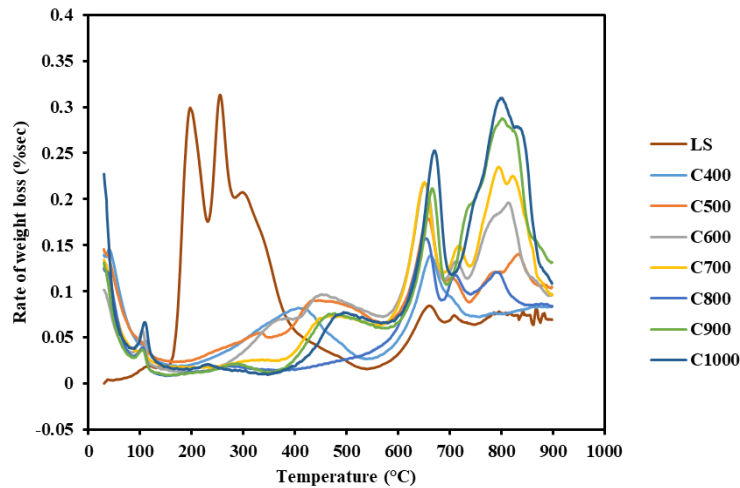
(b)



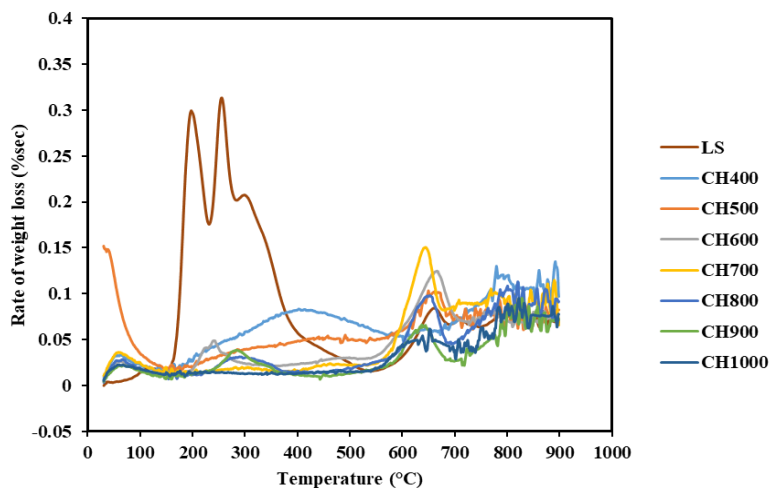
(c)

圖 22. 不同熱裂解溫度及不同洗滌處理之木質素磺酸鹽炭材之 TGA 圖 (a) 無處理；(b) 水洗處理；(c) 酸洗處理

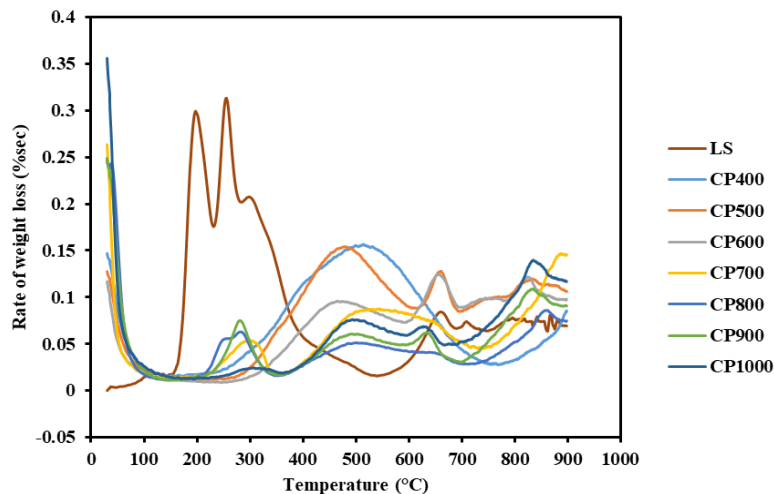
Figure 22. TGA of Lignosulfonate charcoal product by different pyrolysis temperature and washing treatment. (a) without treatment ; (b) washing by DI water ; (c) washing by H_3PO_4 .



(a)



(b)



(c)

圖 23. 不同熱裂解溫度及不同洗滌處理之木質素磺酸鹽炭材之 DTG 圖 (a) 無處理；(b) 水洗處理；(c) 酸洗處理

Figure 23. DTG of Lignosulfonate charcoal product by different pyrolysis temperature and washing treatment. (a) without treatment ; (b) washing by DI water ; (c) washing by H_3PO_4 .

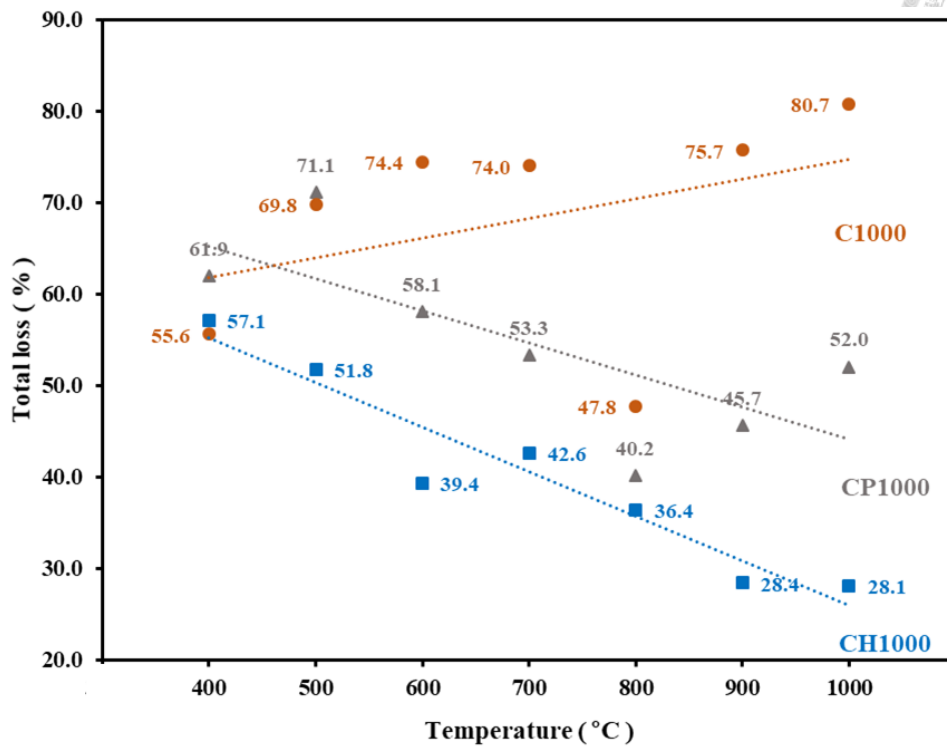


圖 24. 不同熱裂解溫度及洗滌處理之木質素磺酸鹽炭材之總熱重損失圖

Figure 24. TGA total loss of Lignosulfonate charcoal product by different pyrolysis temperature and washing treatment.

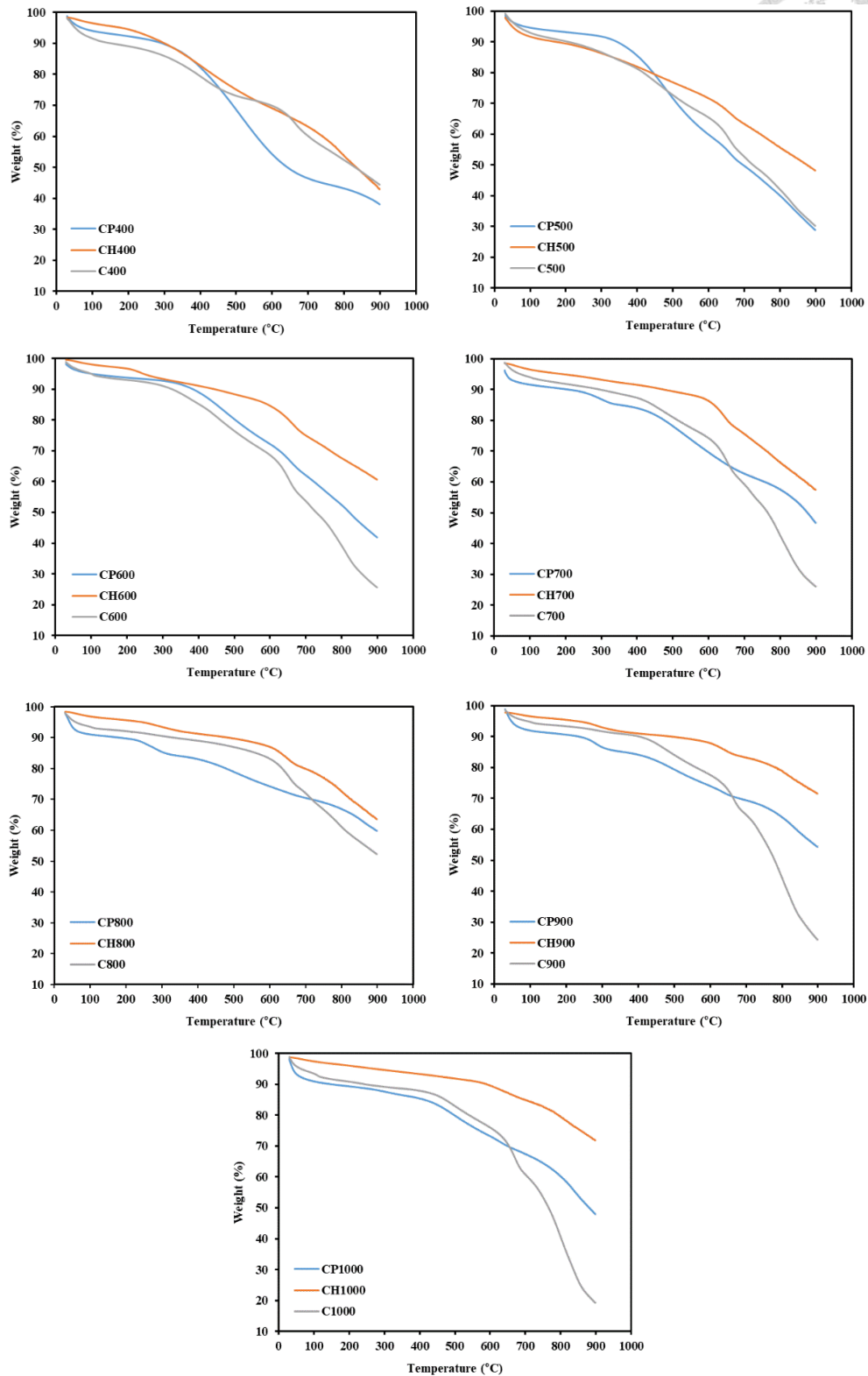


圖 25. 不同熱裂解溫度之木質素磺酸鹽炭材之 TGA 圖 (單一溫度下不同洗滌處理比較)

Figure 25. TGA of Lignosulfonate charcoal product by different pyrolysis temperature. (Different washing treatment with same temperature.)

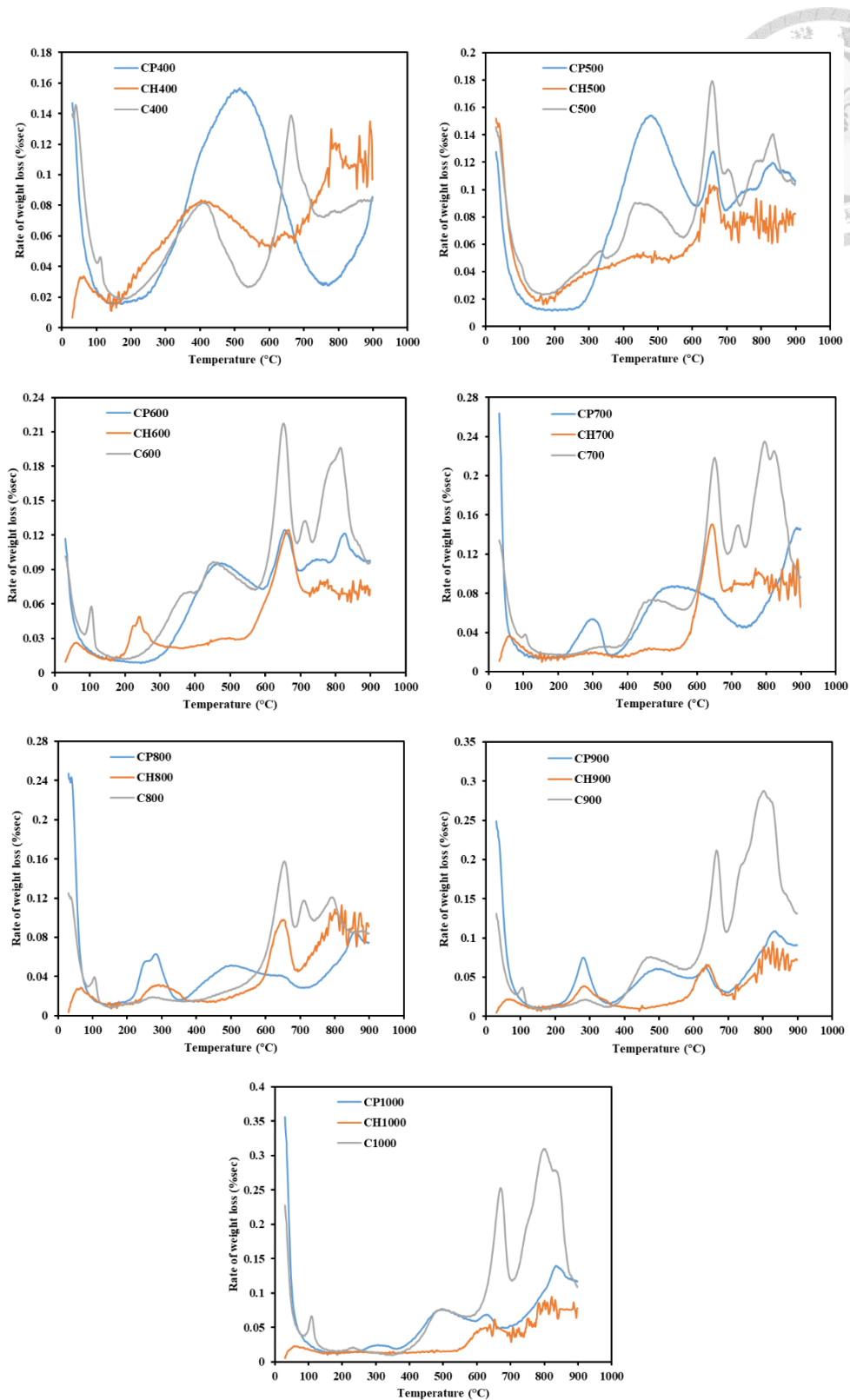


圖 26. 不同熱裂解溫度之木質素磺酸鹽炭材之 DTG 圖（單一溫度下不同洗滌處理比較）

Figure 26. DTG of Lignosulfonate charcoal product by different pyrolysis temperature. (Different washing treatment with same temperature.)

4. 界面電位

界面電位的絕對值大於 30 mV 時，表示粒子在溶液中呈穩定分散狀態，界面電位的正負值代表粒子表面所帶電荷的正負，界面電位為正時表示粒子表面帶正電荷，界面電位為負時表示粒子表面帶負電，界面電位的絕對值越大，表示粒子表面電荷量越大。當界面電位為零或接近零時表示粒子表面電荷量少，不容易分散，易團聚集結沉澱。從圖 27 可得知，400–1000°C 的熱裂解溫度，其界面電位的絕對值都大於 30 mV，表示其表面電荷量大，且都是帶負電，可以吸引正電荷，ANOVA 分析顯示熱裂解溫度對界面電位大小沒有顯著差異 (p-value = 0.413)。水洗處理的木質素磺酸鹽炭材的界面電位絕對值都大於酸洗處理和沒有洗滌處理的木質素磺酸鹽炭材。水洗處理中，又以 800°C 的界面電位絕對值最大，表示水洗處理的 800°C 的木質素磺酸鹽炭材有最多的表面負電荷。

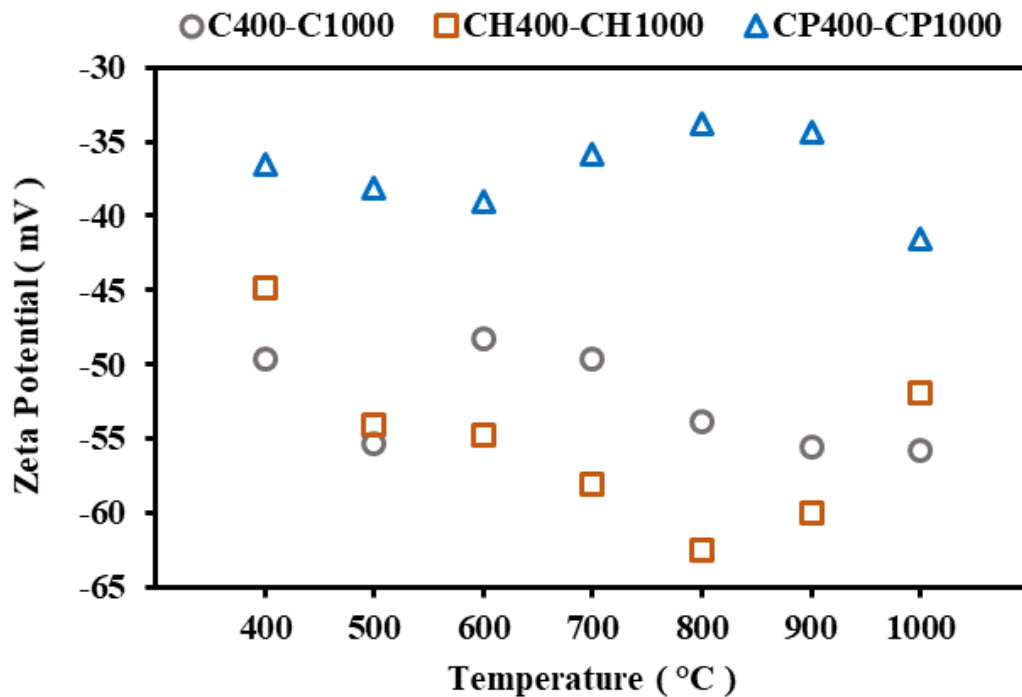


圖 27. 不同熱裂解溫度之木質素磺酸鹽炭材之界面電位

Figure 27. Zeta Potentials of Lignosulfonate charcoal product by different pyrolysis temperature and treatments.



5. 小結

表面形態方面，根據 SEM 的結果顯示，不同熱裂解溫度所製得的炭材沒有很明顯的差異，但炭材的表面都佈滿許多孔洞以及出現了膨脹變形的情况。有經過水洗和酸洗處理的木質素磺酸鹽炭材因把洗滌劑把炭材表面的雜質，如焦油和灰分洗掉了而顯得比沒經過洗滌處理的炭材更光滑。

產率和元素比例變化方面，隨熱裂解溫度越高，其碳含量會越高，但產率和氫碳比會越低，而前兩者也會因洗滌處理差異而受到很大的影響，根據元素分析的結果顯示，水洗和酸洗處理都能提高炭材的碳元素含量，水洗可提高 11–31% 的碳含量，酸洗可提高 18–28% 的碳含量，整體來說酸洗處理有最高的碳元素含量，說明酸洗比水洗更能去除炭材中的灰份。而木質素磺酸鹽炭材的產率則是呈相反趨勢：酸洗 < 水洗 < 無處理。氫碳比方面則跟熱裂解溫度比較相關，洗滌處理對其影響不大。

熱穩定性方面，熱裂解溫度跟洗滌處理有相互關係，整體來說水洗處理的炭材有較佳的熱穩定性。水洗比酸洗處理更能把影響炭材熱穩定性的一些雜質（如焦油和 PAHs）去除。而熱裂解溫度越高，三種處理方法的熱損失差越大。

界面電位方面，水洗處理的木質素磺酸鹽炭材的界面電位有最大的絕對值。為三種炭材中最穩定分散的。

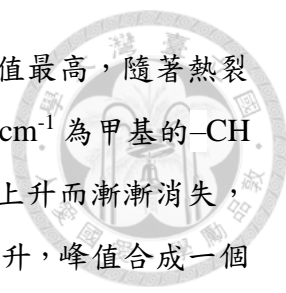
由整體來考慮，水洗處理會優於酸洗處理和無處理之木質素磺酸鹽炭材，故後續的試驗，會優先採用水洗處理的木質素磺酸鹽炭材進行分析。

4.2.3. 水洗處理木質素磺酸鹽炭材後續特性分析

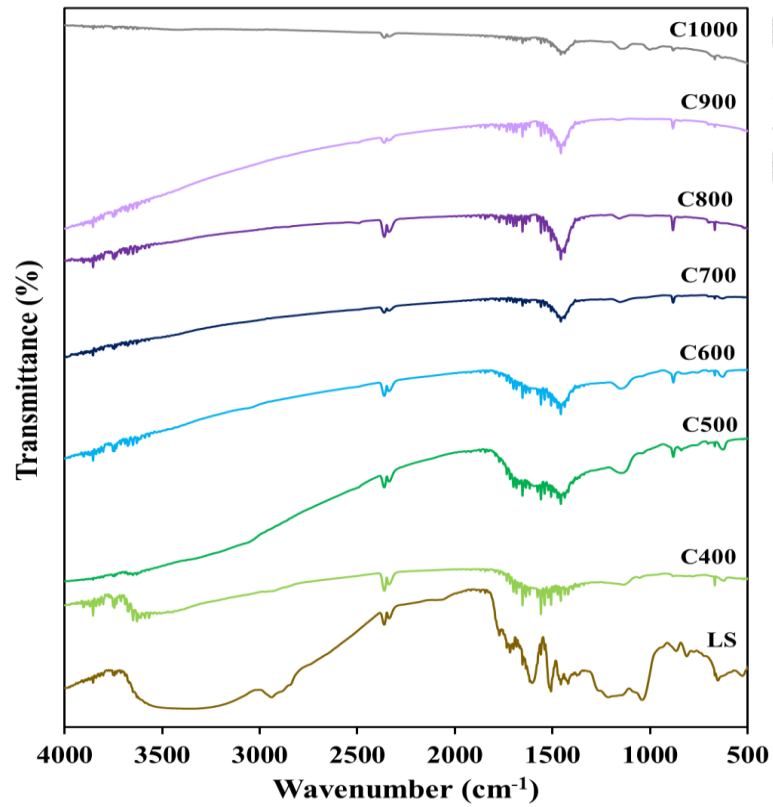
為了解經水洗處理的木質素磺酸鹽炭材的更多特性，本研究對其進行了後續的實驗分析，包括化學性質的改變、界面電位的變化及孔隙性質的探討。

1. 化學官能基變化

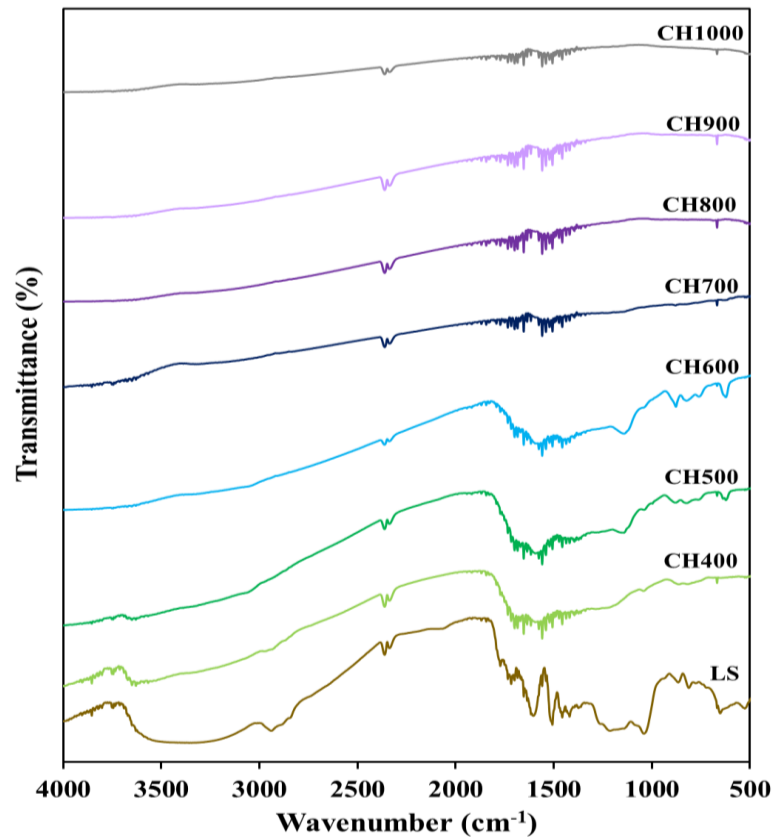
木質素磺酸鹽經過不同熱裂解溫度處理所得到的炭材的 FT-IR 結果如圖 28 所示。圖 28 (a) 為無洗滌處理，(b) 為水洗處理。



官能基變化最明顯的為 3358 cm^{-1} 的羥酸-OH 基，LS 的峰值最高，隨著熱裂解溫度上升，-OH 基的峰值漸漸消失，而在 2940 cm^{-1} 及 2853 cm^{-1} 為甲基的-CH 非對稱振動及亞甲基的-CH 對稱振動，同樣也隨著熱裂解溫度上升而漸漸消失， 1600 cm^{-1} 至 1400 cm^{-1} 為芳香環碳骨架振動，隨著熱裂解溫度上升，峰值合成一個 (1457 cm^{-1}) 並且變得明顯，推測為有 PAHs 結構的形成 (Chu et al., 2013)， 1213 cm^{-1} 為 G 型木質素 (Guaiacyl) 芳香環的 ring breathing (Liu et al., 2016; Liu et al., 2017)，熱裂解溫度為 400°C 時已消失。 1140 cm^{-1} 為芳香環上的 C-H 變形，則先隨熱裂解溫度上升而變得明顯，但 600°C 後開始消失。 1042 cm^{-1} 為芳香環上的 C-H 變形加初級醇上的 C-O 變形或 C-O 鍵的吸收 (Chu et al., 2013; Wang et al., 2016; Liu et al., 2017)，也隨著熱裂解溫度上升而漸漸消失。 880 cm^{-1} 為 C-H 變形振動或 CH_2 的搖擺 (wagging)，峰值先隨熱裂解溫度上升而變得明顯，但 900°C 開始漸漸消失。 650 cm^{-1} 及 525 cm^{-1} 為磺酸中 S-O 鍵的吸收 (Wang et al., 2016; Liu et al., 2017)，都隨著熱裂解溫度上升而漸漸消失。而水洗處理的 CH700-CH1000，區間在 1600 cm^{-1} 至 1400 cm^{-1} 峰值不太明顯，推測為水洗處理洗掉了絕大部分的 PAHs，此外，水洗處理也少了 880 cm^{-1} 的峰值。



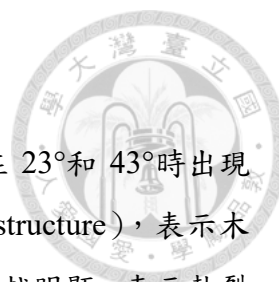
(a)



(b)

圖 28. 不同熱裂解溫度之木質素磺酸鹽炭材之 FT-IR 圖 (a)無處理；(b)水洗處理

Figure 28. FT-IR of Lignosulfonate charcoal materials product by different pyrolysis temperature. (a) without treatment ; (b) washing by DI water.



2. 石墨化程度

利用 X-射線繞射分析木質素磺酸鹽炭材的晶體排列， 2θ 在 23° 和 43° 時出現峰值，為不定性碳 (Amorphous carbon) 及石墨結構 (Graphite structure)，表示木質素磺酸鹽炭材已具有石墨化的結構，且熱裂解溫度越高，峰值越明顯，表示熱裂解溫度越高，木質素磺酸鹽炭材的石墨化程度也越高 (Wang et al., 2014)。

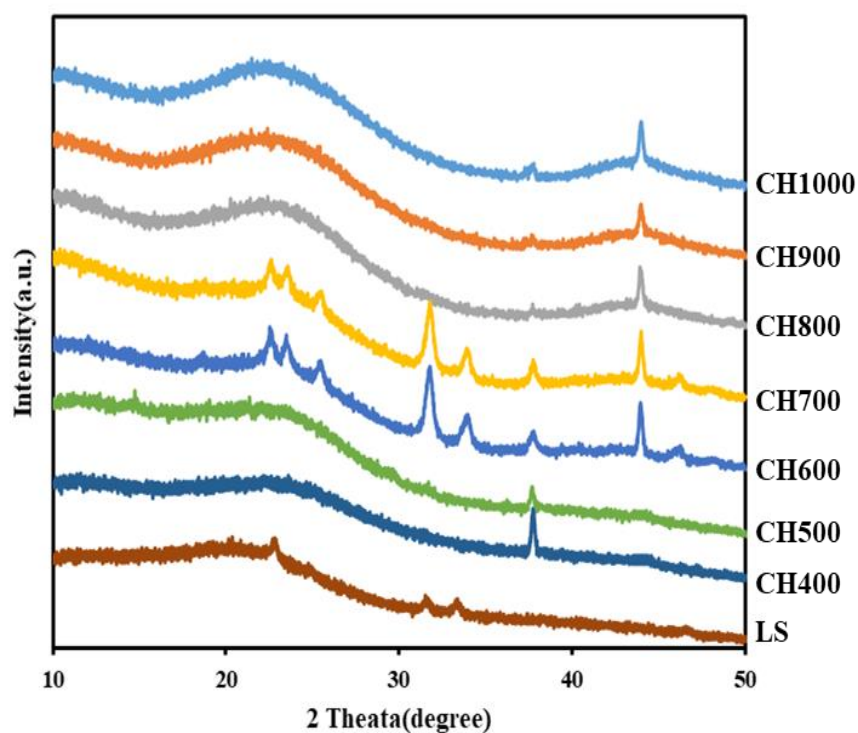


圖 29. 不同熱裂解溫度之水洗木質素磺酸鹽炭材 XRD 圖

Figure 29. XRD of Lignosulfonate charcoal materials product by different pyrolysis temperature and washing by DI water.

3. 化學結構變化

從圖 30 為水洗木質素磺酸鹽炭材 NEXAFS 圖，從圖可看出，在 285.0 eV 處，熱裂解溫度越高的木質素磺酸鹽炭材，其芳香環的碳結構呈增加趨勢，而在 288.4 eV 處的羧酸的碳結構則是呈下降趨勢，與 Chen 等人 (2014) 的結果一致。CH400 的結果跟原材料的較相近，表示熱裂解溫度在 400°C 時，其化學結構變化不大，結合圖 29 (XRD 結果圖) 綜合來看，木質素熱裂解溫度需超過 600°C 時，才會有較多的芳香環的碳，形成石墨化的結構。

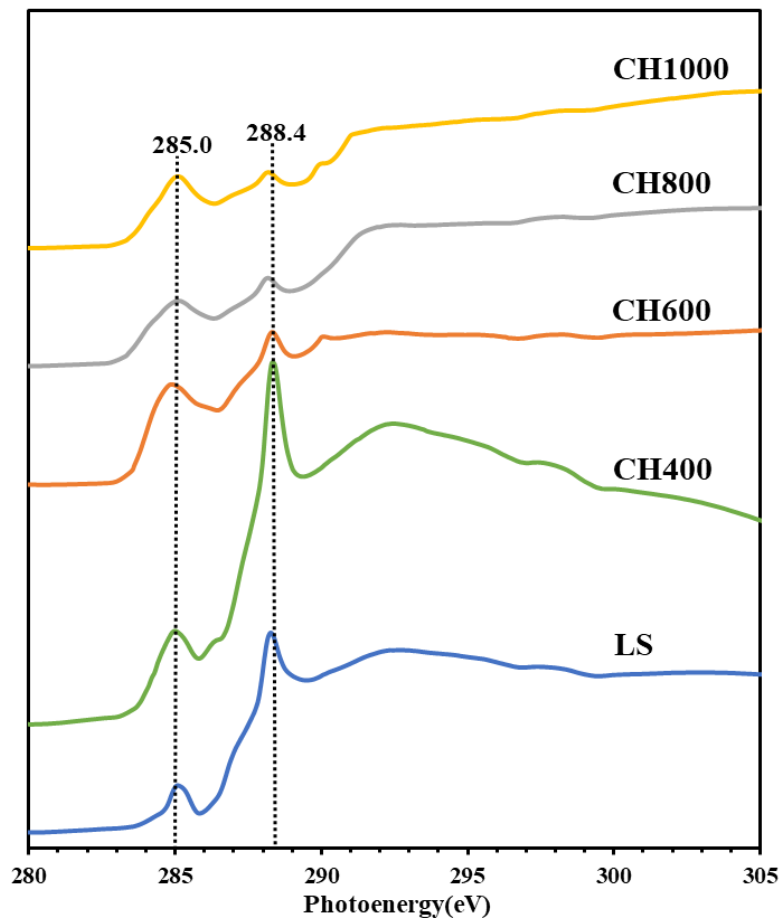
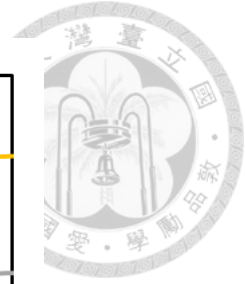


圖 30. 不同熱裂解溫度之水洗木質素磺酸鹽炭材 NEXAFS 圖

Figure 30. NEXAFS of Lignosulfonate charcoal materials product by different pyrolysis temperature and washing by DI water.

4. 界面電位

pH 值大小會影響界面電位大小，圖 31 為 CH400、CH600、CH800 和 CH1000 的木質素磺酸鹽炭材在不同 pH 值中的界面電位大小，整體來說，pH 值越小，水洗木質素磺酸鹽炭材的界面電位的絕對值也越小，pH 值大於 4 以上時，界面電位都超過 -30 mV，呈現穩定分散，pH 值在 1-3 時達到或接近零電位點，出現團聚現象。而隨著 pH 值的上升，CH400、CH600 和 CH800 的界面電位的絕對值都是呈現先變大後變小的趨勢，只有 CH1000 是隨著 pH 值的上升而變大。而根據文獻的結果 (Yuan et al., 2011; Wang et al., 2017)，不同炭材，如稻草、玉米稈和花生殼用 300°C-700°C 熱裂解溫度所製成的生物炭的界面電位的絕對值大小，都是隨著 pH 值的上升而變大。

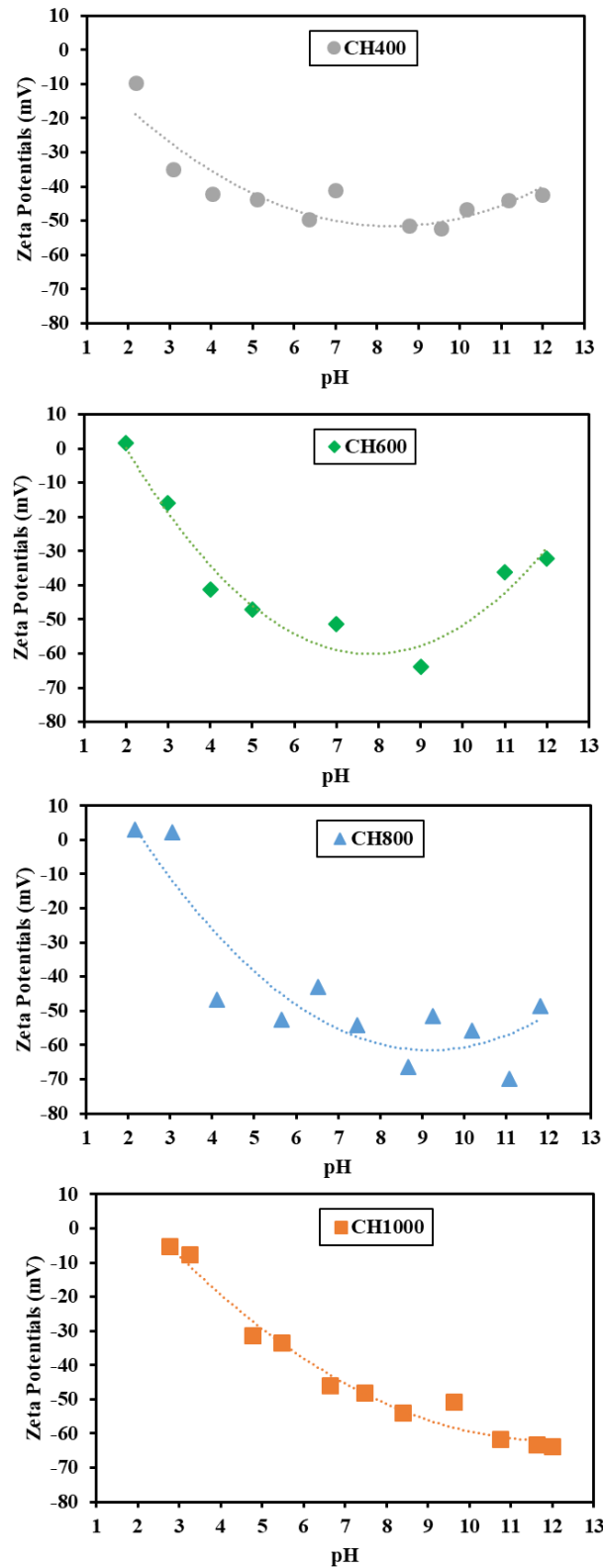


圖 31. 不同熱裂解溫度之水洗木質素磺酸鹽炭材在不同 pH 值之界面電位

Figure 31. Zeta Potentials under different pH value of Lignosulfonate charcoal product by different pyrolysis temperature and washing by DI water.

5. 孔隙性質

水銀測孔儀分析的結果顯示（表 12），隨著熱裂解溫度越高，木質素磺酸鹽炭材的孔隙度大小變化不大，最小的為 CH1000 的 72.7%，最大的為 CH700 的 79.2%，平均數為 77%。但木質素磺酸鹽炭材的總孔面積則呈現一個增大的趨勢，400°C 的木質素磺酸鹽炭材總孔面積只有 4.64 m² g⁻¹，但當溫度增加至 1000°C 時，總孔面積增大至 30.3 m² g⁻¹。而熱裂解溫度對木質素磺酸鹽炭材的平均孔徑影響最為明顯，木質素磺酸鹽炭材的平均孔徑會隨熱裂解溫度增加而變小。熱裂解溫度為 400°C 時，木質素磺酸鹽炭材的平均孔徑為 5206.3 nm，但當溫度增加至 1000°C 時，平均孔徑則降為 435.8 nm，說明了當熱裂解溫度增加時，木質素磺酸鹽炭材會形成更多微孔洞。但因為水銀測孔儀的偵測極限為 3 nm–360 μm 的孔洞，低於 3 nm 的孔洞會無法被測出，需要進一步分析木質素磺酸鹽炭材是否存在 3 nm 以下的孔洞。故本實驗利用比表面積及孔徑分佈分析儀，利用氮氣及二氧化碳氣體吸附法量測炭材之比表面積及孔徑分佈。

比表面積及孔徑分佈本實驗使用 DFT 及 NLDFT 模型的結果，因其比起傳統的模式如 BJH（通常用於計算中孔），能更準確分析出材料微孔的孔徑分佈，比表面積的結果如表 12 所示，CH400–CH700，隨著熱裂解溫度上升，DFT 比表面積會先上升後下降，CH900 有最高的 DFT 比表面積，而 CH1000 的 DFT 比表面積則比 CH700 低。而利用二氧化碳氣體吸附法所得到的吸附等溫線結果如圖 32 所示，CH400–CH1000 的吸附等溫線都為 IUPAC 六種分類中的第一類，主要為微孔的結構，CH400 的吸附量為最低，而 CH900 則有最高的吸附量，吸附量的多少跟比表面積的值成正比。而圖 33 為 CH1000 的吸脫附等溫線圖，從脫附線可看出，脫附時具有遲滯現象（hysteresis），且吸脫附的線沒有閉合。孔徑分佈方面，結合了水銀測孔儀和比表面積及孔徑分佈分析儀進行分析，其中比表面積及孔徑分佈分析儀使用到氮氣及二氧化碳氣體吸附法，二氧化碳測量 0.15–0.73 nm 大小的孔徑分佈，氮氣測量 0.84–6.39 nm 大小的孔徑分佈，而水銀測量 3 nm 至 360 μm 大小的孔徑分佈，把三者的結果（水銀、氮氣及二氧化碳吸附）整合起來可得出圖 34，CH1000 的孔徑分佈圖，CH1000 的孔洞主要集中在半孔寬（Half pore width）為 0.25 nm 時，從圖可推出 CH1000 的孔隙結構大都為微孔，小部分為中孔。

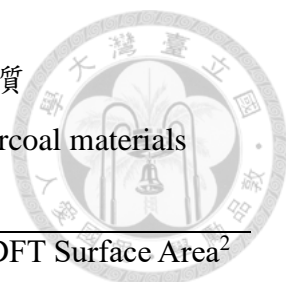


表 12. 不同熱裂解溫度之水洗處理木質素磺酸鹽炭材之孔隙性質

Table 12. Porous properties of DI water washing liginosulfonate charcoal materials product by different pyrolysis temperature.

Charcoal	Porosity ¹ (%)	Average Pore Diameter ¹ (nm)	Total Pore Area ¹ (m ² g ⁻¹)	DFT Surface Area ² (m ² g ⁻¹)
CH400	78.2	5206.3	4.6	323.4
CH500	76.0	1068.0	10.3	417.0
CH600	77.7	1833.5	7.3	459.0
CH700	79.2	1958.1	9.3	535.1
CH800	76.1	2100.9	11.0	582.6
CH900	79.7	965.7	16.4	688.5
CH1000	72.7	435.8	30.3	512.7

¹ Results from Micromeritics AutoPore® IV 9520 ; ² Results from Quantachrome NOVAtouch

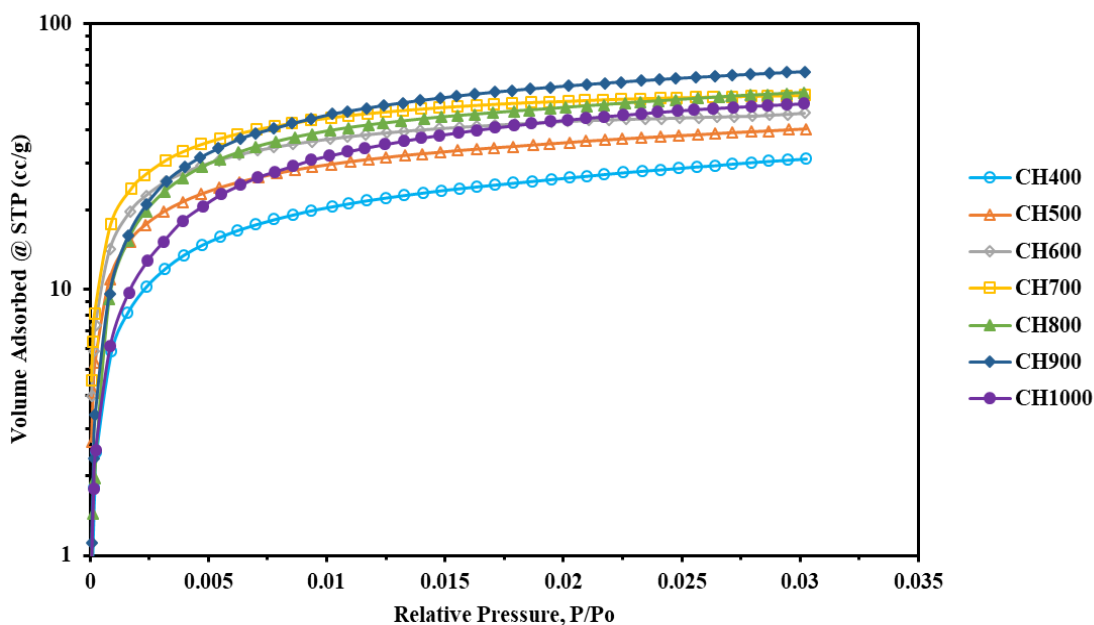


圖 32. 不同熱裂解溫度之水洗木質素磺酸鹽炭材的 CO₂ 吸附等溫線

Figure 32. CO₂ adsorption isotherms of liginosulfonate charcoal product by different pyrolysis temperature and washing by DI water.

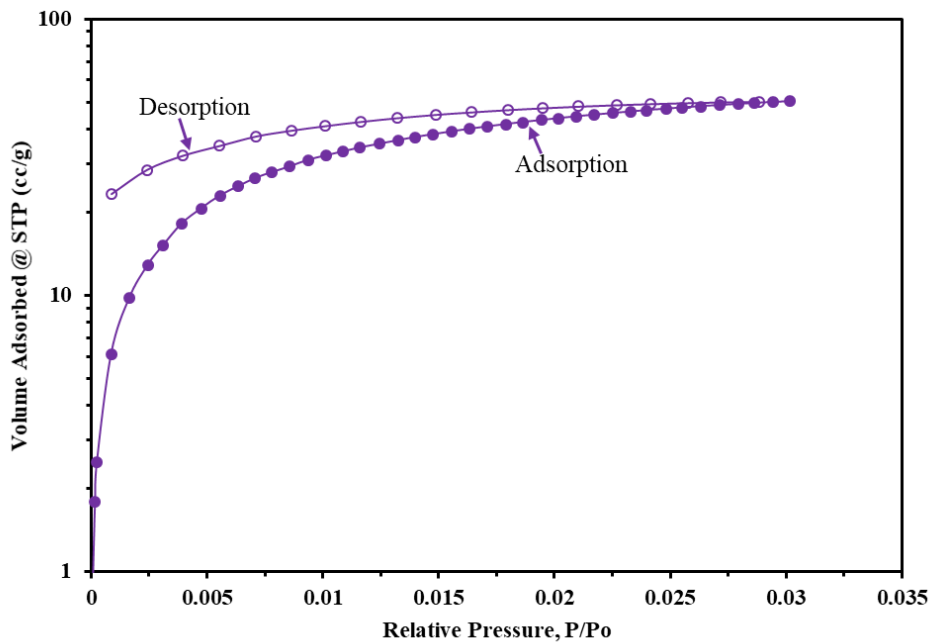


圖 33. 熱裂解溫度為 1000°C 之水洗木質素磺酸鹽炭材 (CH1000) 的 CO₂ 吸脫附等溫線

Figure 33. CO₂ adsorption and desorption isotherms of lignosulfonate charcoal (CH1000) product by 1000°C pyrolysis temperature and washing by DI water.

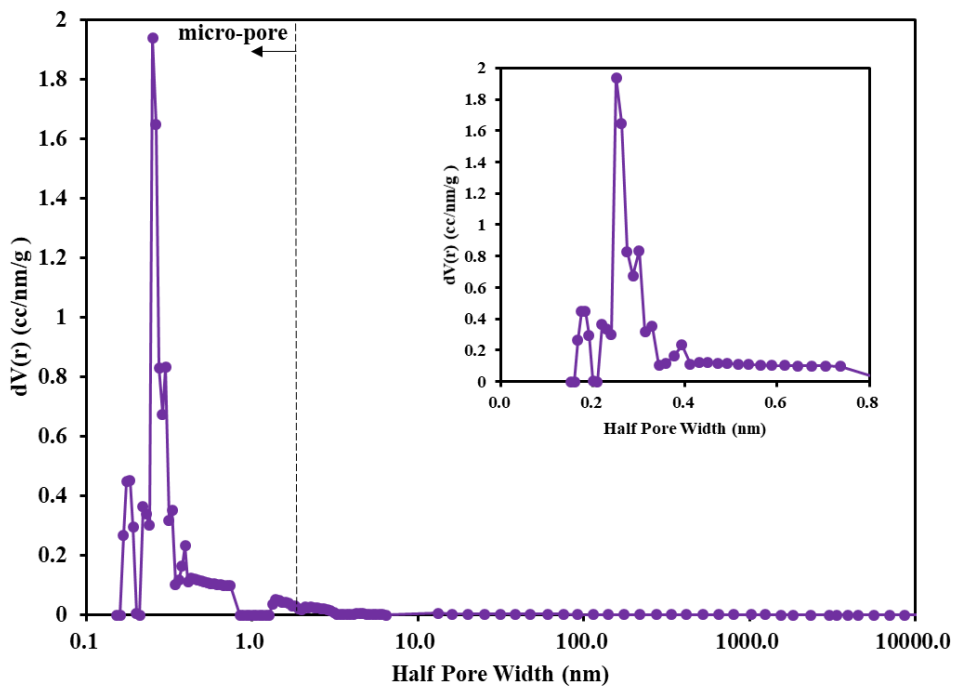


圖 34. 熱裂解溫度為 1000°C 時之水洗木質素磺酸鹽炭材 (CH1000) 的孔徑分佈

Figure 34. Pore size distribution of lignosulfonate charcoal (CH1000) product by 1000°C pyrolysis temperature and washing by DI water.



6. 小結

化學官能基變化方面，主要為 3358 cm^{-1} 的羧酸-OH 基、 2940 cm^{-1} 及 2853 cm^{-1} 甲基和亞甲基的振動，隨熱裂解溫度上升而消失，無洗滌處理的炭材在 1600 cm^{-1} 至 1400 cm^{-1} 有芳香環碳骨架振動，隨著熱裂解溫度上升，峰值合成一個 (1457 cm^{-1})，推測為有 PAHs 結構的形成。但這峰值在水洗處理的炭材中不明顯，推測為水洗處理洗去了絕大部分的 PAHs。

石墨化程度方面和化學結構變化方面，XRD 分析圖在 23° 和 43° 時出現峰值，且熱裂解溫度越高，峰值越明顯，兩個角度分別表示為不定性碳及石墨的結構 (Wang et al., 2014)。而從 NEXAFS 圖可看出，熱裂解溫度上升時，芳香環的碳結構呈增加趨勢，而羧酸的碳結構則是呈下降趨勢。從兩者綜合來看，熱裂解溫度需超過 600°C 時，才會有較多的芳香環的碳，形成石墨化的結構。

界面電位方面，pH 值越小，水洗木質素磺酸鹽炭材的界面電位的絕對值也越小，pH 值大於 4 以上時，界面電位都超過 -30 mV ，呈現穩定分散，pH 值在 1-3 時達到或接近零電位點，出現團聚現象。

孔隙性質方面，CH400-CH1000 的孔隙度大小都落在 70-80% 之間，CH1000 有最小的平均孔徑， 435.8 nm ，CH400 的平均孔徑則最大，為 5206.3 nm ，說明了木質素磺酸鹽炭材的平均孔徑會隨熱裂解溫度增加而變小，而比表面積方面，隨著熱裂解溫度上升，DFT 比面表面積呈先上升後下降的趨勢，CH900 時有最高的 DFT 比表面積，為 $688.5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 。而從吸脫附等溫線圖和孔徑分佈圖的結果可得出，木質素磺酸鹽炭材的孔隙結構主要為微孔結構。

4.2.4. 炭材形成機制探討

1. 木質素熔融機制

木質素在高溫熱裂解過程中會有輕微熔融的現象，這一點跟文獻吻合 (Sharma et al., 2004)，但隨着熱裂解溫度的上升，熔融的情況沒有加劇，而是硬化了。這是由於木質素會因為溫度的改變，從原本的熱塑性 (Thermoplastic) 材料轉變成熱固性 (Thermoset) 材料 (Norberg, 2012)。

熱塑性是指通過加熱可使材料從硬的質地變成熔融狀態，冷卻過後又會回復成原本的質地，可多次成型。而熱固性是指材料通過加熱，分子與分子之間會發生交聯 (cross-linking) 的結構使材料固化，硬度增加並且不會融化，熱固性材料是只能成型一次的材料 (Dante et al., 2009)。

木質素交聯反應機制如圖 35 所示， β -O-4 上的鍵結因為加熱 (文獻測得約在 160°C ，本實驗測得為 158.86°C) 而產生了自由基反應，再經過脫水縮合，形成了交聯的結構 (Norberg, 2012)。

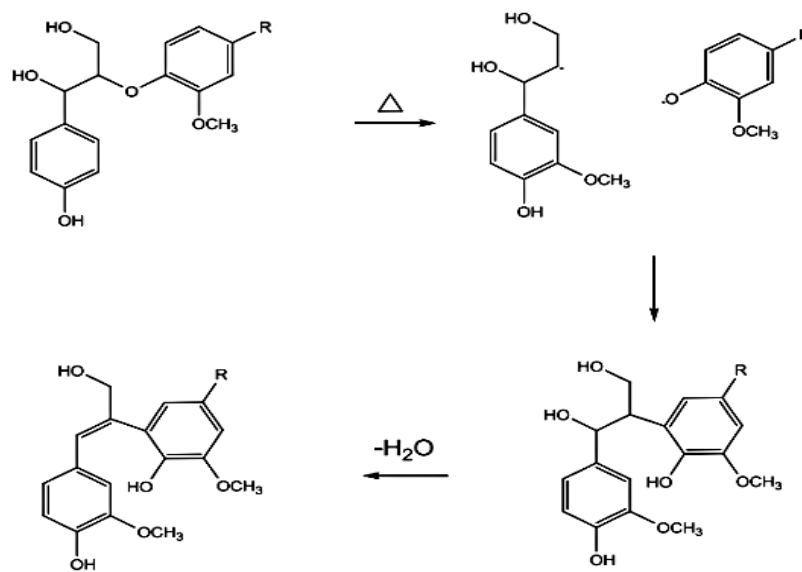


圖 35. 木質素交聯反應機制 (Norberg, 2012)

Figure 35. Cross-linking reaction mechanism of lignin. (Norberg, 2012)

2. 木質素磺酸鹽炭材孔洞形成機制

根據本實驗 Py-GC-MS 分析的結果顯示 (表 7)，木質素加熱時會釋出大量的醋酸氣體，其餘產物則是木質素或植物體本身所含有的化合物。這些氣體作為了木質素熱裂解時的一個活化劑幫助木質素進行自我活化 (Self-activation) 增加孔洞的形成 (Xia and Shi, 2016)。

而經由理想氣體狀態方程可以推算出，氣體分子運動的速率會與熱裂解的溫度成正比，與氣體的質量成反比。表示進行熱裂解的溫度越高時，氣體運動就越劇烈，造成木質素磺酸鹽炭材的孔洞可能就越多 (在木質素還是熱塑性時)，孔洞

的多少與大小與氣體質量多少也有關。根據查理定律，任意氣體由 0°C 升高到 100°C，體積會增加 37%，而當體積不變時，壓力會隨著溫度上升而增大 (Gay-Lussac, 1802)，如果氣體是在一個密閉的空間時，當壓力大於容器材料可承受的壓力時，材料會被氣體所漲破。

當木質素還沒形成交聯結構時，醋酸氣體隨著溫度上升而膨脹，使木質素形成一個內含氣體的顆粒形結構，這時候木質素顆粒如果被漲破，形態會像圖 36a，而已經漲破木質素顆粒的氣體會往附近的木質素顆粒推擠，造成木質素顆粒表面會形成坑洞，這些坑洞有些會把木質素顆粒表面擠破 (圖 36b)，使木質素顆粒的孔洞增加，沒有把木質素顆粒表面擠破的坑洞也會把局部區域的表面擠成薄膜 (圖 36c)；當木質素還沒形成交聯結構前，氣體還沒把木質素顆粒漲破，等木質素形成交聯結構時，這時候木質素顆粒不會隨著氣體隨熱裂解溫度上升而再膨脹，而是顆粒內壓力會增大，當壓力大於木質素顆粒可承受的壓力時，顆粒會破裂，如圖 36d 及圖 37。

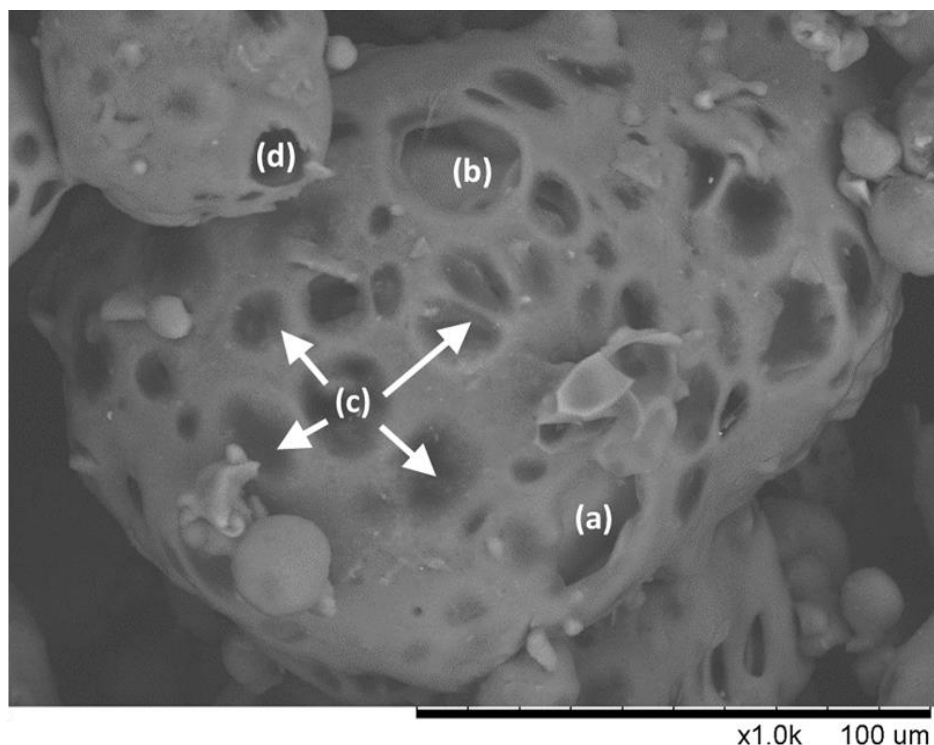


圖 36. 木質素碳材的孔洞狀態

Figure 36. Pore shape of lignosulfonate charcoal materials

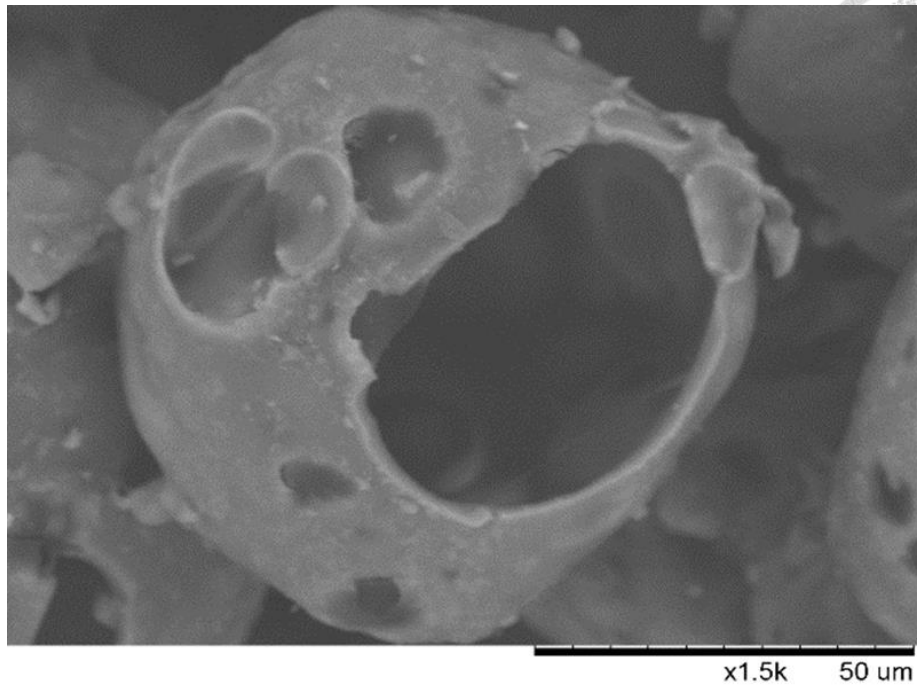


圖 37. 木質素內氣體壓力大於木質素顆粒可承受的壓力時顆粒破裂的情況

Figure 37. lignin sphere was burst when gas pressure inside lignin sphere higher than outside pressure.



五、 結論

木質素經過高溫熱裂解變成木質素磺酸鹽炭材後，其碳含量有顯著的提高，相對地，炭材的孔洞結構也明顯增多。從 SEM 圖像可以觀察到，木質素磺酸鹽炭材的表面佈滿許多孔洞以及出現了輕微熔融及膨脹變形的情况。對於形成木質素多孔性炭材的背後機制，主要為木質素本身的熱塑性以及熱裂解過程中所產生氣體進行自我活化的步驟。木質素磺酸鹽炭材的製程參數條件如：持溫時間、升溫速率及加熱溫度都是影響木質素磺酸鹽炭材材料性質的重要條件，其中在相同加熱溫度下時，持溫時間為 30 分鐘及升溫速率為 $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 有最低之氫碳比率及較穩定的熱重損失，從碳元素含量和氫碳比率來看，加熱溫度和後續的洗滌處理比起持溫時間和升溫速率，對木質素磺酸鹽炭材性質有更大的影響，故對其進行較多的分析，如界面電位、熱重分析等。

不同洗滌處理如酸洗和水洗都對木質素磺酸鹽炭材的性質有著影響，其中影響最大的為碳元素含量、熱穩定性及界面電位，酸洗處理有最高的碳含量因其能把炭材中的灰分洗除，水洗處理的炭材熱穩定性最佳因其能把炭材中大部分的 PAHs 洗除，及有最大的界面電位絕對值，其代表水洗處理之木質素磺酸鹽炭材有最多的表面負電荷。

進一步對水洗處理的木質素磺酸鹽炭材進行更多分析，如紅外線光譜、X-射線繞射和 NEXAFS、不同 pH 值下的界面電位及孔隙性質，得出木質素磺酸鹽炭材具有石墨化的結構，且熱裂解溫度越高的炭材石墨化結構越多，其氫碳比率也越低，代表具有更多芳香環結構增加。在 pH 值大於 4 的環境下，炭材的界面電位都超過 -30 mV，呈現穩定分散。而炭材的平均孔徑會隨熱裂解溫度增加而變小，而水洗處理炭材的比表面積會隨著熱裂解溫度上升，會呈先上升後下降的趨勢。CH400-CH1000 吸附等溫線結果顯示，其孔洞結構類型皆為微孔結構。

木質素磺酸鹽轉變成炭材後，特別是經水洗處理的木質素磺酸鹽炭材，其熱穩定性較佳，同時也保留大量表面電荷，及其高含量的碳元素比例和多孔性質，未來很適合發展成生物炭材料應用在土壤中。而其原材料熱塑性的特質，發展成多孔型的結構會比其他非熱塑性的材料更有優勢，故未來可以通過控制木質素磺酸鹽的

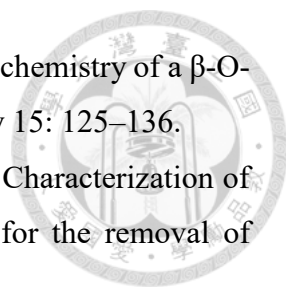
熱塑性熔融時間，從而調控孔洞的大小，應用在不同的領域上。



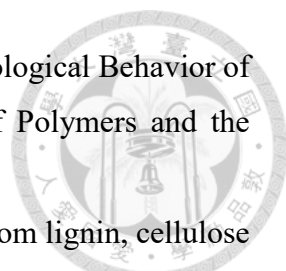
參考文獻

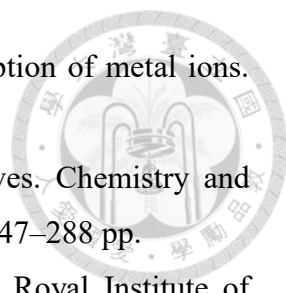


- 劉素玲、盧崑宗(2013)氯化鋅活化法製備麻竹活性碳孔隙性質之探討。林產工業。32 : 147–154。
- Asina, F. N. U., I. Brzonova, E. Kozliak, A. Kubátová and Y. Ji (2017) Microbial treatment of industrial lignin: Successes, problems and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 77: 1179–1205.
- Aygün, A., S. Yenisoy-Karakaş, I. Duman (2003) Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials* 66(2–3): 189–195.
- Baker, D. A. and T. G. Rials (2013) Recent advances in low-cost carbon fiber manufacture from lignin. *Journal of Applied Polymer Science* 130: 13–728.
- Brebu, M. and C. Vasile (2010) Thermal degradation of lignin—a review. *Cellulose Chemistry & Technology* 44: 353.
- Budinova, T., E. Ekinci, F. Yardim, A. Grimm, E. Björnbom, V. Minkova, and M. Goranova (2006) Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation. *Fuel processing technology* 87: 899–905.
- Cao, Q., K. C. Xie, Y. K. Lv and W. R. Bao (2006) Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob. *Bioresource Technology* 97: 110–115.
- Chandra, R., A. Raj, H. J. Purohit and A. Kapley (2007) Characterisation and optimisation of three potential aerobic bacterial strains for kraft lignin degradation from pulp paper waste. *Chemosphere* 67: 839–846.
- Chen, C. P., C. H. Cheng, Y. H. Huang, C. T. Chen, C. M. Lai, O. V. Menyailo and Y. W. Yang (2014) Converting leguminous green manure into biochar: changes in chemical composition and C and N mineralization. *Geoderma* 232: 581–588.
- Chen, L., X. Wang, H. Yang, Q. Lu, D. Li, Q. Yang, and H. Chen (2015) Study on pyrolysis behaviors of non-woody lignins with TG-FTIR and Py-GC-MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 113: 499–507.
- Chen, X. Y. and Q. Q. Zhou (2012) The production of porous carbon from calcium lignosulfonate without activation process and the capacitive performance. *Electrochimica Acta* 71: 92–99.

- 
- Chu, S., A. V. Subrahmanyam and G. W. Huber (2013) The pyrolysis chemistry of a β -O-4 type oligomeric lignin model compound. *Green Chemistry* 15: 125–136.
- Danish, M., R., Hashim, M. N. M. Ibrahim and O. Sulaiman (2013) Characterization of physically activated acacia mangium wood-based carbon for the removal of methyl orange dye. *BioResources* 8: 4323–4339.
- Dante, R. C., D. A. Santamaria and J. M. Gil (2009) Crosslinking and thermal stability of thermosets based on novolak and melamine. *Journal of Applied Polymer Science* 114: 4059–4065.
- Daud, W. M. A. W. and W. S. W. Ali (2004) Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut shell. *Bioresource Technology* 93: 63–69.
- Demirbas A. (2004) Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. *Journal Analytical and Applied Pyrolysis* 72(2): 243–248.
- Di Blasi, C., C. Branca, A. Santoro and E. G. Hernandez (2001) Pyrolytic behavior and products of some wood varieties. *Combustion and Flame* 124: 165–177.
- Dugan, E., A. Verhoef, S. Robinson and S. Sohi (2010) Bio-char from sawdust, maize stover and charcoal: Impact on water holding capacities (WHC) of three soils from Ghana. In *19th World Congress of Soil Science, Symposium 4*: 9–12.
- El Mansouri, N. E. and J. Salvadó (2006) Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. *Industrial Crops and Products* 24: 8–16.
- Gay-Lussac, J. L. (1802) "Recherches sur la dilatation des gaz et des vapeurs" (Researches on the expansion of gases and vapors). *Annales de chimie* 43: 137–175.
- Gomez, C. J., G. Varhegyi and L. Puigjaner (2005) Slow pyrolysis of woody residues and an herbaceous biomass crop: a kinetic study. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44: 6650–6660.
- Guo, Y. and D. A. Rockstraw (2006) Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H_3PO_4 activation. *Carbon* 44: 1464–1475.
- Hayashi, J. I., A. Kazehaya, K. Muroyama and A. P. Watkinson (2000) Preparation of


- activated carbon from lignin by chemical activation. *Carbon* 38: 1873–1878.
- Heidari, A., H. Younesi, A. Rashidi and A. Ghoreyshi (2014) Adsorptive removal of CO₂ on highly microporous activated carbons prepared from *Eucalyptus camaldulensis* wood: Effect of chemical activation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45: 579–588.
- Heymann, K., J. Lehmann, D. Solomon, M. W. I. Schmidt and T. Regier (2011) C 1s K-edge near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy for characterizing functional group chemistry of black carbon. *Organic Geochemistry* 42: 1055–1064.
- Hou, C. H., N. L. Liu and H. C. Hsi (2015) Highly porous activated carbons from resource-recovered *Leucaena leucocephala* wood as capacitive deionization electrodes. *Chemosphere* 141: 71–79.
- Huang, Y., E. Ma and G. Zhao (2015) Thermal and structure analysis on reaction mechanisms during the preparation of activated carbon fibers by KOH activation from liquefied wood-based fibers. *Industrial Crops and Products* 69: 447–455.
- Ioannidou, O. and A. Zabaniotou (2007) Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11: 1966–2005.
- Kadla, J. F., S. Kubo, R. A. Venditti, R. D. Gilbert, A. L. Compere and W. Griffith (2002) Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications. *Carbon* 40: 2913–2920.
- Kärkäs, M. D., B. S. Matsuura, T. M. Monos, G. Magallanes and C. R. Stephenson (2016) Transition-metal catalyzed valorization of lignin: the key to a sustainable carbon-neutral future. *Organic & Biomolecular Chemistry* 14: 1853–1914.
- Kawamoto, H. (2017) Lignin pyrolysis reactions. *Journal of Wood Science* 63: 117–132.
- Klemetsrud, B., D. Eatherton and D. Shonnard (2017) Effects of Lignin Content and Temperature on the Properties of Hybrid Poplar Bio-Oil, Char, and Gas Obtained by Fast Pyrolysis. *Energy & Fuels* 31: 2879–2886.
- Laine, J. and A. Calafat (1991) Factors affecting the preparation of activated carbons from coconut shell catalyzed by potassium. *Carbon* 29: 949–953.
- Laurichesse S. and L. Avérous (2013) Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Progress in Polymer Science* 39: 1266–1290.
- Lemes, A. P., M. A. Soto-Oviedo, W. R. Waldman, L. H. Innocentini-Mei and N. Durán

- 
- (2010) Effect of Lignosulfonate on the Thermal and Morphological Behavior of Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Journal of Polymers and the Environment* 18: 250–259.
- Li, J., Y. Li, Y. Wu and M. Zheng (2014) A comparison of biochars from lignin, cellulose and wood as the sorbent to an aromatic pollutant. *Journal of Hazardous Materials* 280: 450–457.
- Liu, C., Hu, J., H. Zhang and R. Xiao (2016) Thermal conversion of lignin to phenols: Relevance between chemical structure and pyrolysis behaviors. *Fuel* 182: 864–870.
- Liu, C., Xu, J., Hu, J., H. Zhang and R. Xiao (2017) Metal Ion-Catalyzed Hydrothermal Liquefaction of Calcium Lignosulfonate in Subcritical Water. *Chemical Engineering & Technology* 40: 1092–1100.
- Liu, F. Y. and D. R. Cao (2008) Progress in Utilization of Lignin from Pulping Spent Liquor. *Journal of Cellulose Science and Technology* 16: 65–70.
- Liu, X., Y. Ye, Y. Liu, A. Zhang, X. Zhang, L. Li and J. Zheng (2014) Sustainable biochar effects for low carbon crop production: A 5–crop season field experiment on a low fertility soil from Central China. *Agricultural Systems* 129: 22–29.
- Liu, Z., Hoekman, S. K., R. Balasubramanian and F. S. Zhang (2015) Improvement of fuel qualities of solid fuel biochars by washing treatment. *Fuel Processing Technology* 134: 130–135.
- Marsh, H. and F. Rodríguez-Reinoso (2006) *Activated carbon*. Oxford: Elsevier Ltd.
- Matsubara, Y. I., N. Hasegawa and H. Fukui (2002) Incidence of Fusarium Root Rot in Asparagus Seedlings Infected with Arbuscular Mycorrhizal Fungus as Affected by Several Soil Amendments. *Journal of the Japanese Society for Horticultural Science* 71: 370–374.
- Montané, D., V. Torné-Fernández and V. Fierro (2005) Activated carbons from lignin: kinetic modeling of the pyrolysis of Kraft lignin activated with phosphoric acid. *Chemical Engineering Journal* 106: 1–12.
- Muley, P. D., C. Henkel, K. K. Abdollahi, C. Marculescu and D. Boldor (2016) A critical comparison of pyrolysis of cellulose, lignin, and pine sawdust using an induction heating reactor. *Energy Conversion and Management* 117: 273–280.
- Myglovets, M., O. I. Poddubnaya, O. Sevastyanova, M. E. Lindström, B. Gawdzik, M. Sobiesiak and A. M. Puziy (2014) Preparation of carbon adsorbents from

- 
- lignosulfonate by phosphoric acid activation for the adsorption of metal ions. *Carbon* 80: 771–783.
- Nimz, H. (1983) Lignin-based wood adhesives. In *Wood Adhesives. Chemistry and Technology* (Ed. A. Pizzi). Marcel Dekker Inc. New York. 247–288 pp.
- Norberg, I. (2012) Carbon fibres from kraft lignin. Ph.D. Thesis. Royal Institute of Technology. KTH. Stockholm, Sweden.
- Novak, J. M., W. J. Busscher, D. L. Laird, M. Ahmedna, D. W. Watts and M. A. Niandou (2009) Impact of biochar amendment on fertility of a southeastern coastal plain soil. *Soil Science* 174: 105–112.
- Ould-Idriss, A., M. Stitou, E. M. Cuerda-Correa, C. Fernández-González, A. Macías-García, M. F. Alexandre-Franco and V. Gómez-Serrano (2011) Preparation of activated carbons from olive-tree wood revisited. I. Chemical activation with H_3PO_4 . *Fuel processing technology* 92: 261–265.
- Parthasarathi, R., R. A. Romero, A. Redondo and S. Gnanakaran (2011) Theoretical study of the remarkably diverse linkages in lignin. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2: 2660–2666.
- Rajkovich, S., A. Enders, K. Hanley, C. Hyland, A. R. Zimmerman and J. Lehmann (2012) Corn growth and nitrogen nutrition after additions of biochars with varying properties to a temperate soil. *Biology and Fertility of Soils* 48: 271–284.
- Rashidi, N. A. and S. Yusup (2016) An overview of activated carbons utilization for the post-combustion carbon dioxide capture. *Journal of CO₂ Utilization* 13: 1–16.
- Rodrigues Pinto, P. C., E. A. Borges da Silva and A. E. Rodrigues (2010) Insights into oxidative conversion of lignin to high-added-value phenolic aldehydes. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50: 741–748.
- Rodriguez-Reinoso, F. (1998) The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon* 36: 159–175.
- Shaaban, A., S. M. Se, I. M. Ibrahim and Q. Ahsan (2015) Preparation of rubber wood sawdust-based activated carbon and its use as a filler of polyurethane matrix composites for microwave absorption. *New Carbon Materials* 30: 167–175.
- Sharma, R. K., J. B. Wooten, V. L. Baliga, X. Lin, W. G. Chan and M. R. Hajaligol (2004) Characterization of chars from pyrolysis of lignin. *Fuel* 83: 1469–1482.
- Shu, R., Y. Xu, L. Ma, Q. Zhang, T. Wang, P. Chen and Q. Wu (2016) Hydrogenolysis process for lignosulfonate depolymerization using synergistic catalysts of noble

- metal and metal chloride. *RSC Advances* 6: 88788–88796.
- Stuedle, L. M., E. Frank, A. Ota, U. Hageroth, S. Henzler, W. Schuler, and M. R. Buchmeiser (2017) Carbon fibers prepared from melt spun peracylated softwood lignin: an integrated approach. *Macromolecular Materials and Engineering* 302: 1600441.
- Solomon, D., J. Lehmann, J. Kinyangi, B. Liang, K. Heymann, L. Dathe, K. Hanley, S. Wirick and C. Jacobsen (2009) Carbon (1s) NEXAFS spectroscopy of biogeochemically relevant reference organic compounds. *Soil Science Society of America Journal* 73: 1817–1830.
- Suzuki, H., J. Cao, F. Jin, A. Kishita, H. Enomoto and T. Moriya (2006) Wet oxidation of lignin model compounds and acetic acid production. *Journal of Materials Science* 41(5): 1591–1597.
- Tejado A., C. Peña, J. Labidi, J. M. Echeverria and I. Mondragon (2007) Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Bioresource Technology* 98: 1655–1663.
- Van Z. L., S. Kimber, S. Morris, K. Y. Chan, A. Downie, J. Rust and A. Cowie (2010) Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant and Soil* 327: 235–246.
- Wallberg O., M. Linde and A.S. Jönsson (2006) Extraction of lignin and hemicelluloses from kraft black liquor. *Desalination* 199: 413–414.
- Wang, L., X. Li, J. Ma, Q. Wu and X. Duan (2014) Non-activated, N, S-co-doped biochar derived from banana with superior capacitive properties. *Sustainable Energy*, 2: 39–43.
- Wang, S., X. Guo, K. Wang and Z. Luo (2011) Influence of the interaction of components on the pyrolysis behavior of biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 91: 183–189.
- Wang, X., Z. Zhou, X. Guo, Q. He, C. Hao and C. Ge (2016) Ultrasonic-assisted synthesis of sodium lignosulfonate-grafted poly (acrylic acid-co-poly (vinyl pyrrolidone)) hydrogel for drug delivery. *RSC Advances* 6: 35550–35558.
- Wang, X., N. Liu, Y. Liu, L. Jiang, G. Zeng, X. Tan, S. Liu, Z. Yin, S. Tian and J. Li (2017) Adsorption Removal of 17 β -Estradiol from Water by Rice Straw-Derived Biochar with Special Attention to Pyrolysis Temperature and Background Chemistry. *International Journal of Environmental Research and Public Health*

14: 1213.

- 
- Watkins, D., M. Nuruddin, M. Hosur, A. Tcherbi-Narteh and S. Jeelani (2015) Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. *Journal of Materials Research and Technology* 4: 26–32.
- Wornat M. J., E. B. Ledesma and N.D. Marsh (2001) Polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of catechol (ortho-dihydroxybenzene), a model fuel representative of entities in tobacco, coal, and lignin. *Fuel* 80:1711–1726.
- Xia, C. and S. Q. Shi (2016) Self-activation for activated carbon from biomass: Theory and parameters. *Green Chemistry* 18: 2063–2071.
- Yang, H., R. Yan, H. Chen, D. H. Lee and C. Zheng (2007) Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86: 1781–1788.
- Yorgun, S. and D. Yıldız (2015) Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H₃PO₄. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 53: 122–131.
- Yuan, J. H., R. K. Xu and H. Zhang (2011) The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures. *Bioresource Technology* 102: 3488–3497.
- Zhang, J., J. Liu and R. Liu (2015) Effects of pyrolysis temperature and heating time on biochar obtained from the pyrolysis of straw and lignosulfonate. *Bioresource Technology* 176: 288–291.
- Zhang, Y. H. P. (2008) Reviving the carbohydrate economy via multi-product lignocellulose biorefineries. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 35: 367–375.
- Zanzi, R. (2001) *Pyrolysis of Biomass*, Dissertation, Royal Institute of Technology. Department of Chemical Engineering and Technology. Stockholm. 6 pp.