

一. 緒論

1-1 混合動力車介紹

近幾年來，混合動力車(hybride electric vehicles，HEV)因為成本和環保等因素，漸漸受到重視[1]。所謂的混合動力車是以內燃機引擎搭配上一組以電池為動力的引擎，在不同的駕駛狀況下自動選擇其動力來源，以便達到節能的目的。

目前各大車廠油電混合車的開發以豐田公司最為成熟，其 Prius 車款為最早商業化的油電混合車，除了房車款式的 Prius 外，在大型豪華休旅車市場，Lexus 也有 RX 400 系列的車款，由此可看出豐田車廠在油電混合車市場上的決心。

在混合動力車系統中，電池是一個很重要的元件，因為電池的使用壽命和功率會影響到整個系統的成本[2]，近年來用在混合動力車的電池都朝向輕量化，高功率密度以及長的使用壽命發展。

為了要能夠應用在混合動力車上，對於電池會特別要求快速充放電的性能，因為汽車在駕駛時瞬間加速下，電池必須要在短時間內以大電流穩定放電，而在煞車時電池會瞬間充電，此時電池在大電流下必須具有良好的充電效率，才能確保電池正常的運作。至於使用壽命和操作溫度的範圍也是重點，電池的使用壽命必須要夠長，大致上必須要能夠達到 250000 充放電次數[3]，或者是 10 年的使用壽命和

240000 公里的里程數[3]。而在汽車運作時，電池的操作溫度會高於一般室溫，大約為 50°C 左右[3]，在有些國家，冬天時氣溫會低於 0°C，因此在電池的操作溫度建議在 -40°C ~ 85°C 間[3]。

鎳/金屬氫化物電池因具有高能量密度，高功率密度，操作溫度範圍較廣(70°C ~ -30°C)[4]，可快速充放電等優點，因此被大量使用再混合動力車上。不過另外一種被應用的電池是鋰電池[5]，其在功率和能量的表現上也不會輸給鎳/金屬氫化物電池，其中鋰電池具有較輕的優點[5]，但是因為鋰電池的陰極材料會使用到氧化鈷，考慮到材料的利用性及成本[5]，這種電池並不適合用在電動車系統中，再加上鋰電池的使用壽命低於鎳/金屬氫化物電池[5]，所以一般而言，混合動力車都還是選擇以鎳氫電池為電力的供應來源。

1-2 鎳/金屬氫化物電池簡介

目前世界每年鎳/金屬氫化物電池的生產量已達數億顆，且每年都以相當高的速率在增加，主要產地都集中在日本和美國，臺灣也有數家廠商投入鎳/金屬氫化物電池的生產和研發。

鎳/金屬氫化物電池的基本架構如圖 1-1[6]，一般可以分成正極，負極，隔離膜和電解質溶液這幾部分。

正極部分:正極的活性物為二價的氫氧化鎳($\text{Ni}(\text{OH})_2$)，一般化學法是由硫酸鎳(NiSO_4)或硝酸鎳($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)水溶液和氫氧化鈉或氫氧化鉀反應，可得到淺綠色的水合結晶物，即為氫氧化鎳[7]。氫氧化鎳有 α 和 β 兩種晶型，在鹼性溶液中 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 會緩慢轉變成 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ ， β 態傳統上一般做為正極的活性材料[7]，其充電後會變成三價的 NiOOH 。正極的製作技術主要是利用導電性基材填充入活性物質 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和一些添加劑後，再擠壓成電極片。基材的主要目的是做為電極的骨架以及充放電時的電流收集器，並在充放電時吸收活性物質的體積變化，避免電極機械結構的破壞。

負極部分:負極的主要活性物是儲氫合金，是利用合金晶體格子間距有空隙(interstitial site)使氫原子能夠進出的特性。一般商業化可分為 AB_2 和 AB_5 兩種，A 表示強吸氫能力的金屬元素，大部分是在週期表中列 IIA、IIIB、IVA 和 VA 之元素，如 Mg、Al、Ti、Zr、

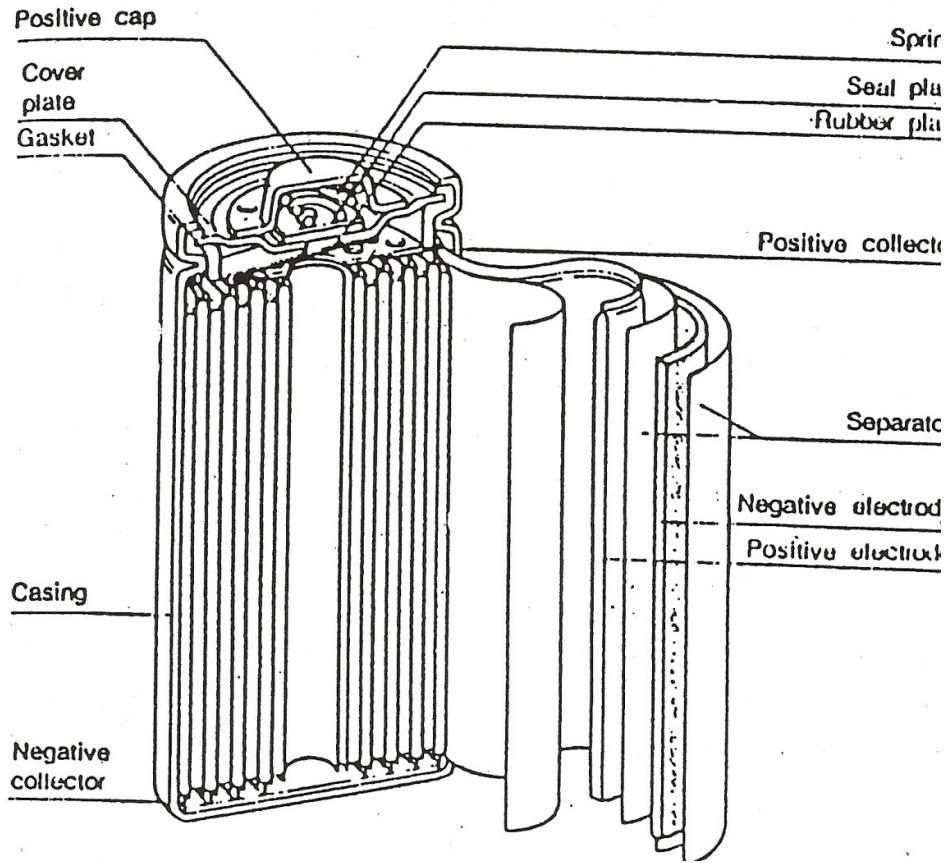


圖 1-1 鎳氫電池之結構[6]

和 La 元素。B 則表示過渡元素，扮演觸媒的角色，加速吸氫和脫氫的反應，在週期表中位於 I B、II B、VI B、VII B、III A 和 IV A 元素，例如 Fe、Co、Ni、Mn、Al、Cr、V 等元素[7]。AB₂ 合金一般為 ZrV₂ 或 TiNi₂，而 AB₅ 型態的合金一般則為 LaNi₅，不過因為 La 元素價格昂貴，因此一般都以較便宜的 Mm(mish metal)代替[7]。

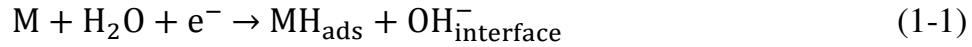
隔離膜:在強鹼溶液中，隔離膜必須具抗腐蝕性且具有電絕緣性，防止正負極間漏電和接觸而短路，另外必須具備多孔性以利離子之傳導，吸附力強能減少電解液的用量等特性。一般常用的材料有 Nylon、PP、Polyamide 和 Cellophane 等不織布。

電解質溶液；一般鎳氫電池所使用的電解質溶液為 25~35 wt.% 之氫氧化鉀水溶液，另外添加少量的氫氧化鋰水溶液，可以提升電池的性能。

1-2-1 儲氫合金電極原理

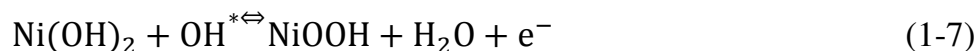
鎳/金屬氫化物電池的正極為鎳極，主要的活性物為氫氧化鎳，其技術主要承接於鎳鎘電池。而負極則採用氫氧燃料電池負極之原理，利用儲氫合金能夠吸放氫之特性來取代現有燃料電池之氫氧電極。

鎳/金屬氫化物電池在氫氧化鉀電解質中，充放電時儲氫合金表面開始進行電化學反應，其反應如下[8]:



第一步為脫離水分子的氫原子會被吸附在合金的表面如(1-1)，此反應為電荷轉移反應。而吸附態的氫原子會進一步脫附並往合金內部擴散，進而與合金反應生成金屬氫化物(MH)並放出反應熱，如式(1-2)；另一方面OH⁻離子則往外部的電解質擴散，如式(1-3)。接著金屬氫化物(MH)會經由再結晶的動作凝結成較緻密的固體相，如式(1-4)。而通常電池在充電末期或過充電時，過多的氫原子會從合金表面結合成氣體逸出，如式(1-5)，造成電池內部溫度和壓力急增。所以在一般操作條件下應避免此狀況發生。

綜合來說，鎳/金屬氫化物電池負極的總反應可以用式(1-6)來表示。而正極的總反應式為：



所有由式(1-6)和(1-7)可以得到鎳/金屬氫化物電池的總反應式：



由上式明顯看出電解質的濃度和正負極材料可以說是幾乎完全沒有消耗，因此電池具有較高的壽命。

整個金屬氫化物電池的反應機構可利用圖 1-2 加以描述。

1-2-2 儲氫合金特性

鎳/金屬氫化物電池之負極主要活性物為儲氫合金(Hydrogen storage alloy)，是由兩種金屬元素熔合而成。一個良好的儲氫合金必須具備以下特性：(1)在低溫(-20°C)和低壓環境下必須具有良好的吸放氫能力。(2)具有良好的抗氧化和抗腐蝕性。(3)具快速的電化學反應。(4)製程單純。(5)原料及製作成本價格低廉。(6)低的遲滯損失。

儲氫合金早期的發展集中在 LaNi₅ 和 TiNi 系統上，不過因儲氫容

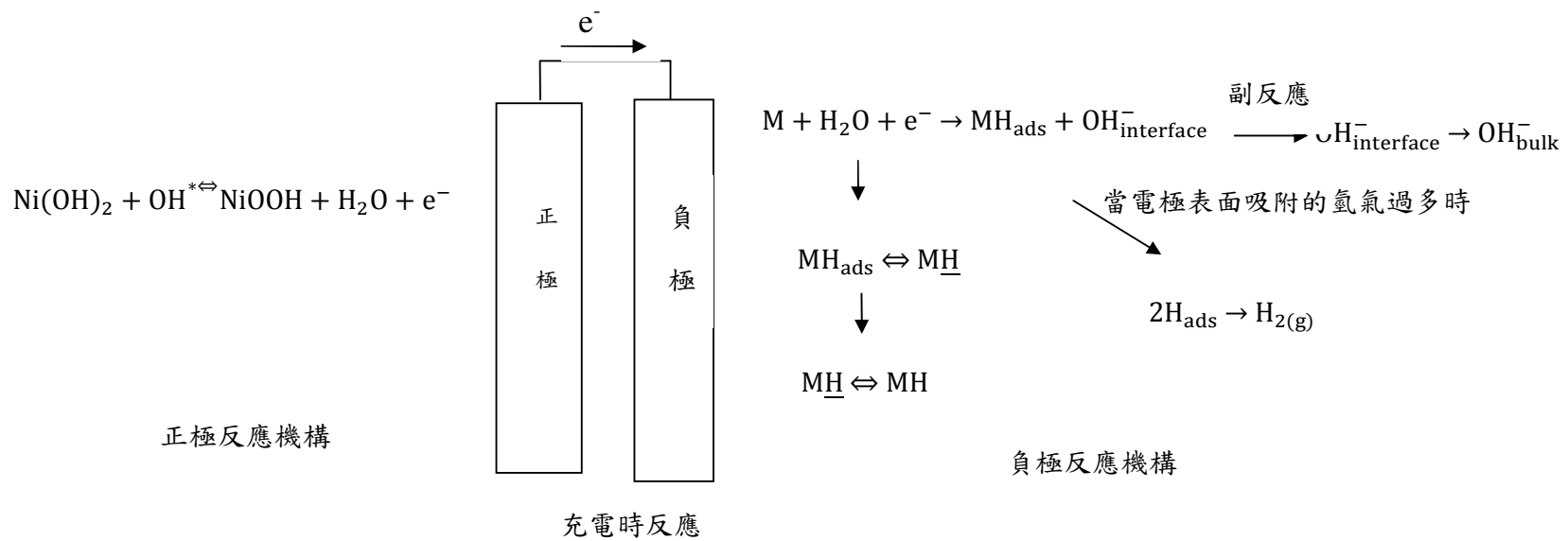


圖 1-2 鎳/金屬氫化物電池充電反映機構示意圖

量少，以及氧化和腐蝕的因素造成材料本身的不穩定，使得電池壽命短，再加上電池內部氣體壓力高和功率低等問題，使得鎳/金屬氫化物電池發展受到限制。直到 1984 年荷蘭飛利浦公司的 Willimes 解決了 LaNi_5 合金在充放電時電容量衰減的問題[9]，實現了使用儲氫合金製造鎳/金屬氫化物電池的可能性。目前最廣泛使用的是 AB_2 和 AB_5 兩系列。 AB_2 源自於 TiCr_2 、 TiMn_2 、 ZrV_2 和 TiNi_2 二元系合金。 AB_5 源自於 LaNi_5 吸氫合金，因含有 La 金屬，在強鹼性電解質中容易氧化生成 $\text{La}(\text{OH})_3$ ，導致合金剝落和分離，會使得電池在數次充放電後電容量減少的現象[9]。造成合金氧化的原因是在過充電時，正極產生的氧氣會通過隔離膜，和負極的儲氫合金作用產生氧化。儲氫合金的氧化現象會大幅降低電池的循環壽命，因此如果用無電鍍法 (electroless plating) 鍍上金屬層，藉著鍍層的保護，可以有效的改善循環壽命不常的現象，增加電極的持久性[10]。因 La 為一價格高昂之稀土金屬元素，一般均以 Mischmetal 取代，Mischmetal 是提煉稀土金屬製程產生的廢棄物料，價格低廉，主要含有 La、Ce、Pr、Nd 等強吸氫原素，其產地大部分都在中國大陸。這些合金都能可逆的儲存氫氣，如果再適當的添加其他成分，可獲得不錯的電性表現。已經有適合製作電池的儲氫合金成功的被發展出來。

儲氫合金無論 AB_2 或 AB_5 型本身便具有良好的導電性，基本上

不必添加增加導電性的材料。利用特氟龍束結法(Teflon-bonded Method)製作的電極內阻較高[11]，但製程容易，適合中低電流應用之電池。將粉化或磨細在 $100\mu\text{m}$ 以下之合金粉末混合約 8~10wt.%Ni 粉和約 1~3wt.%PTFE 粉均勻攤舖在鎳網上，用導刀間隙控制粉量和平整粉料，隨即通過滾輪滾壓便製成電極。而為了應用在大電流充放電的電池，電極必須降低其內阻，燒結法可以達到此目的。將未加 PTFE 粉之上述電極片通過還原爐以 $850\sim 1050^{\circ}\text{C}$ 高溫燒結即成。但要注意溫度和時間的控制，否則混合之鎳粉或合金製鍍鎳層會因熱擴散作用滲入合金改變了成分及晶相，降低了儲氫性能。

要了解儲氫材料吸放氫的特性，一般是以真空容積系統(Sievert's Apparatus)量測其氣相吸放氫的動力學和熱力學性質。後者主要是指 P-C-T(壓力-組成-溫度)曲線。我們對金屬氫化物在不同的溫度和壓力下量測含氫量，可得到 P-C-T 曲線圖，此有助於我們了解金屬氫化物的特性。典型的儲氫材料之 P-C-T 曲線圖如圖 1-3 所示， α 為氫在材料中的固溶區， β 為氫化物，而在 α 和 β 兩項共存區有一水平的氫平衡壓，此平台區(Plateau)的壓力值在吸氫和放氫循環中會有落差，稱之為吸放氫的遲滯曲線(Hysteresis Curve)[11]，此遲滯現象一般可歸因材料在吸放氫時，應變能不同而造成自由能的變化。若要測試材料循環使用後的動力學和熱力學性質，可採用具有自動控制的容積系統進行

循環充放氫之測量。其中較佳的氣相行為是平台壓力大小在一大氣壓 (0.1M Pa)附近，以及具有較長的平台區範圍。另外遲滯越小越好，因為遲滯代表吸吸放氫能量的損失。

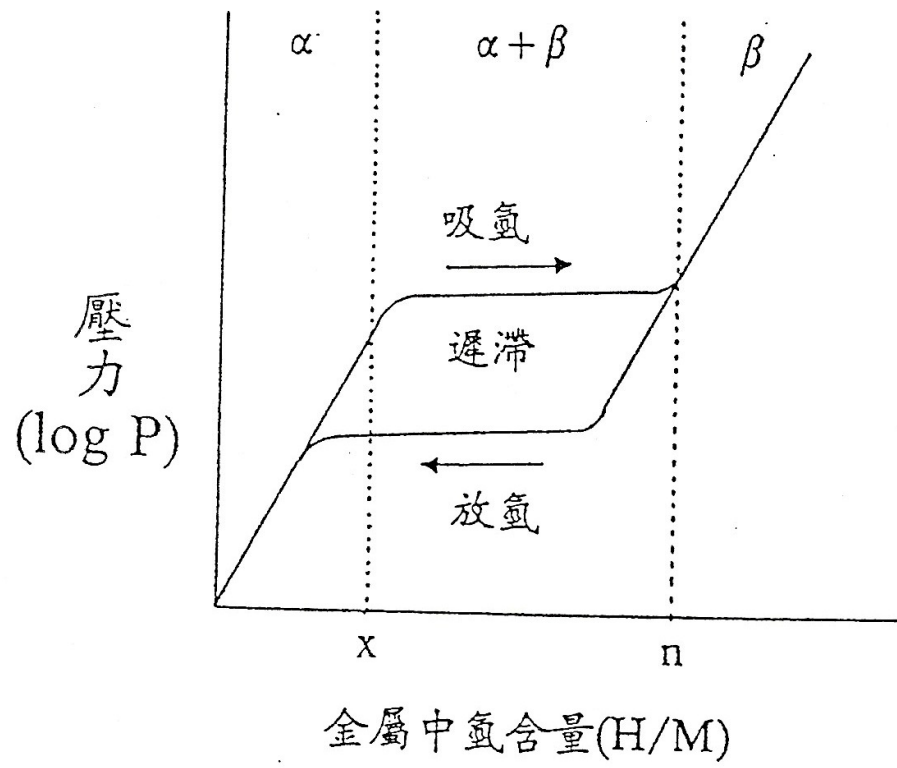


圖 1-3 典型的儲氫材料之 P-C-T 曲線[9]

1-3 鎳/金屬氫化物電池改質

鎳/金屬氫化物電池改質其目的，一般都是要提高其電容量，增加快速放電能力，增加其功率和能量密度，增加使用壽命等。為了要能夠應用在混合動力車中，鎳氫電池的改質焦點會特別放在快速充放電上。

鎳/金屬氫化物電池改質的方向一般主要有從正極材料改質，從負極材料改質，以及從電極基材的結構來改質。

1-3-1 正極材料改質

Zhang 等人[12]製備出氫氧化鎳/碳的複合材料，以 1C 放電時，以所製備的氫氧化鎳/碳複合材料所製備的電極和單純氫氧化鎳電極相比，得到其放電容量各別為 281 mAh g^{-1} 和 247 mAh g^{-1} ，當放電速率提升為 10C 時，未改質的電極已衰退到 66 mAh/g ，但是氫氧化鎳/碳複合材料的電極電容量還有 250 mAh g^{-1} 。He[13]等人則製備出奈米大小的氫氧化鎳和氫氧化鈷粉末，其實驗結果顯示，以奈米級粉末製備的電極材料，在 10C 放電速率下的電容量為 258 mAh g^{-1} ，利用率和未改質的電極相比，足足提升了 89%。

1-3-2 電極基材(電流收集器)改質

Yao 等人[14]使用了不同的孔徑結構的發泡鎳網，發現鎳網具有較小的孔徑及較大的表面積，所製備的電極具有較好的快速放電性能，在 10C 放電時，當鎳網孔徑為 130 μm 時，製備所得的電極電容量只 0.2C 時的 23%，當孔徑縮小到 85 μm ，其電容量則提升到了 0.2C 的 89%。Sakai 等人[15]則是製備出具網狀結構的基材，利用其製備成電池之電極，在 30C 放電時，以傳統發泡鎳網基材製備的電池，在第 0 至第 8 秒時，電壓從 1.38V 左右衰退到 0.1V，而以網狀結構的基材所製備的電池，在 0~10 秒的放電時間內。電壓則穩定的維持為 0.5V 左右。

1-3-3 金屬氫化物電極改質

至於在負極材料改質方面，其改質的方面主要分為兩方面:(1) 在原來的合金材料加入新成分，以及(2)對原來的合金材料進行表面改質。

首先討論的是在原來儲氫材料中添加新成分:

在原有的儲氫合金內添加新成分的研究有，Zhang 等人[16]把 CaF_2 添加至儲氫合金中混合在一起製備電極，進行相關性質探討，結果發現當電極材料中未添加 CaF_2 的電極在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下以 1 C 進行放電，

其電容量與 25°C 時相比較，發現衰退了 28%；但是電極材料添加 CaF₂ 後，於相同條件下電容量只衰退了約 5%，明顯的改善電池在高溫操作下的放電能力。Wang 等人[17]則是添加不同比例的鈷和矽到儲氫合金中，若只添加鈷時其電容量為 183.3 mAh g⁻¹；當鈷和矽的比為 4:1 時，其電容量可提升到 419.9mAh g⁻¹，且在第 50 次放電時，放電容量只衰退 16.1 mAh g⁻¹，但電極材料中若只有添加鈷時，於第 50 圈放電時，其電容量則衰退了 42%。大大的提升了放電容量和電極的使用壽命。也有人以電弧融煉方式製備把 Zr, Ti, Cr, 和 Ni 等成分煉製成新合金[18]，並且分別添加銅和鐵氟龍化碳(teflonized carbon) 做為添加劑，探討其充放電的性能。結果發現添加銅的電極電極其最大電容量約 150 mAh g⁻¹ 左右，電極壽命約充放電 70~80 次；添加了鐵氟龍化碳的電極，電容量則提升到 180 mAh g⁻¹ 左右，使用壽命則是提升到 160 圈充放電次數以上。

Adzic[19]等人的研究指出添加少量的鈷會減少氫化物區的氫氣莫耳體積，且減少儲氫合金之腐蝕速率。Kumar[20]等人研究發現鈷能增加週期壽命和儲存電容量，並減少腐蝕速率。另外 Mukerjee[21]等人也發現添加鈷可減少充放電循環時電容量的損失，且可增加氫原子的數目並使合金具有較高的起始電容量，在充放電的過程中會生成一氧化物或氫氧化物，改善合金的阻抗能力。但是鈷添加量增加時，

會造成晶格體積減少，導致氫氣平台壓力增高，而降低充電效率。也有人添加錫[22]，在電容量和週期壽命的改善上都有不錯的表現。

也有人在金屬氫化物內添加奈米碳管，研究奈米碳管對金屬氫化物所造成的影響。Li 等人[23]在金屬氫化物內添加線型(well-aligned)的奈米碳管，如圖 1-4 中所示，和添加一般的奈米碳管電極相比較，發現在第 384 圈充放電時，電容量由 384 mAh g^{-1} 提升到 510 mAh g^{-1} ，提升了 32.8%。

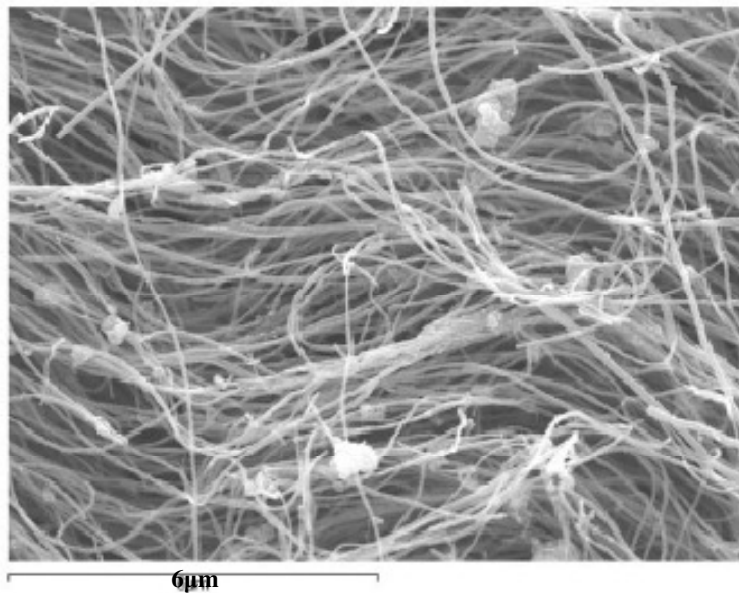


圖 1-4 線型(well-aligne) 奈米碳管[74]

Li 等人[24]在 $\text{MmNi}_{3.6} \text{Co}_{0.7} \text{Al}_{0.3} \text{Mn}_{0.4}$ 的金屬氫化物內添加了奈米碳管，實驗結果發現在添加了 1 wt % 的奈米碳管後，電容量由 306 mAh g^{-1} 下降到 209 mAh g^{-1} ，這是因為添加奈米碳管後，晶格參數變

小，使得金屬氫化物的儲氫能力下降。但是添加奈米碳管的電極，在以 12C 速率放電時，還保有 60% 的放電容量，而未添加奈米碳管的電極在以 8.17C 放電時，電容量只剩下原有的 40%，表示添加奈米碳管之電極較適於快速放電需求。

Lu 等人[25] 在 $\text{NdMg}_{12}\text{-Ni}$ 形式的金屬氫化物電極內分別加入奈米碳管和硼化氮(BN)，實驗結果發現當添加 10wt % 的奈米碳管，電荷轉移阻抗會由原未添加時的 2.99 Ω 下降到 2.24 Ω ，添加 3 wt % 的 BN 時，電荷轉移阻抗則下降到 2.23 Ω 。而添加了 5wt % 奈米碳管後，放電容量由 375 mAh g^{-1} 提升到 425 mAh g^{-1} ，在第 50 圈放電時，未添加奈米碳管的電極放電容量衰退到 100 mAh g^{-1} ，添加後則還有 125 mAh g^{-1} ，添加奈米碳管同時提升了放電容量和電極的使用壽命。在添加 3 wt % 的 BN 之電極方面，發現放電容量提升到 450 mAh g^{-1} ，不過在第 50 圈放電時，放電容量只剩下 75 mAh g^{-1} 。

Zhang 等人[26]在金屬氫化物中添加奈米碳管後，在 2C 速率放電時，發現添加 0.8 wt % 的奈米碳管電極之放電容量由未添加時之 3000 mAh 提升到 3393 mAh ；當放電速率提升到 10C 時，添加 0.8 wt % 奈米碳管之電極放電容量還有 3135 mAh ，未添加的則僅為 2752 mAh 。在放電平台電壓方面，以 10C 放電時，放電平台電壓由未添加奈米碳管之 1.05 提升到 1.08V。以 10C 放電時的電極使用壽命，在第 200

圈放電時，添加 0.8 wt % 奈米碳管後電容量未添加 1200 mAh 提升到 1900 mAh。

Wang 等人[27]以球磨的方式把 $\text{LaMg}_{12}\text{-Ni}$ 複合物和奈米碳管混合，發現當球磨時間 1 小時時，放電容量為 1000 mAh g^{-1} ，而未添加奈米碳管的則為 800 mAh g^{-1} 。添加奈米碳管後球磨 1 小時處理後電極，以 1.2C 放電時，放電容量還有 400 mAh g^{-1} ，未添加奈米碳管的電極以 1.5C 放電時放電容量只剩下原本的 240 mAh g^{-1} 。

Wnag 等人[28]以球磨的方式混合奈米碳管和 $\text{Mg}_{1.9}(\text{AB}_2)_{0.1}\text{Ni}_{0.8}$ ($\text{AB}_2 = \text{LaNi}_2, \text{LaNiCo}$ and LaNiMn) 型的金屬氫化物，球磨的時間為 1 小時。所得之電極材料的放電容量，在第一圈放電時，添加奈米碳管後電容量由未添加的 $460\sim 490 \text{ mAh g}^{-1}$ 提升到 $520\sim 570 \text{ mAh g}^{-1}$ ，不過在第 15 圈放電時，電容量皆衰退到約 200 mAh g^{-1} ，顯示此種材料雖然可以有很大的放電容量，但在使用壽命的表面不佳。

Chen 等人[29]以機械性混合的方式，把 LiNH_2 與 MgH_2 兩種不同的儲氫合金以 1.5:1 到 3:1 的比例混合，製備出 Li-Mg-N-H 形式的儲氫合金，並且分別添加單壁和多壁的奈米碳管、石墨以及活性碳到儲氫合金內，改善其儲氫性能，其 SEM 表面形態如圖 1-4 所示[29]。實驗結果發現當 $\text{LiNH}_2/\text{MgH}_2$ 的混合比為 2.15:1 時，所製備出的儲氫合金在氫吸脫附反應方面，具有最佳之可逆性，可以釋放出 5 wt %

的氫，當溫度操作在 200°C 時，釋放出 90% 的氫必需要 1 小時的時間，而在添加不同的碳材後，以添加單壁奈米碳管的改善效果最佳，其釋放 90% 的氫需時間只要 20 分鐘，這表示添加單壁奈米碳管後，改善了儲氫合金在氫脫附反應時的動力學性質。

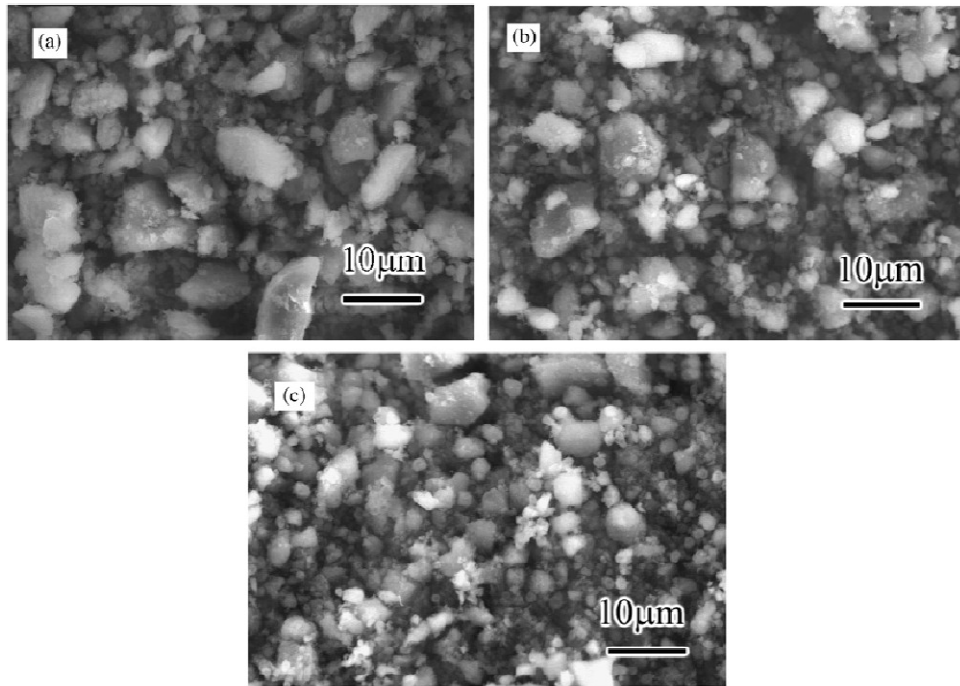


圖 1-5 添加不同碳材後的儲氫合金 SEM 圖 [29]

(a) 未添加奈米碳管，(b) 添加單壁奈米碳管，(c) 添加純化後之單壁奈米碳管

Fu 等人[30]在 CVD 反應器內從 LaNi_5 合金上生長出奈米碳管，探討不同含量的奈米碳管對儲氫合金放電型能之影響，其添加量分別為 5、7、10 和 15 wt %，所得放電容量依序分別為 326、344、407 和 298mAh g^{-1} ，奈米碳管含量在 10wt.% 有最佳之放電容量，且具有

最高的放電平台電壓 0.875 V(vs. Hg/HgO)。

1-3-4 儲氫合金的表面改質

上述的改質方法，都是以製備新材料或者加入添加物為主，但若以現有的材料進行改質，在商業化上的推廣以及成本上的考量應具有優勢，而且對於材料性質的掌握和應用相對的也比較了解，在針對現有材料進行改質的方法選擇上，表面改質(surface modification)是個很好的方向。

一般表面改質有強酸或強鹼蝕刻，例如 Nishio[31]等人使用鹽酸浸泡儲氫合金，經酸洗後儲氫合金表面結構如圖 1-6 所示。以酸處理過儲氫合金製備成電極進行充放電測試，發現可以改善電極的起始電容量，且活化圈數由 5 次縮短為 2 次，這是因經 HCl 處理後，電極的表面積會增加，提升電化學活性，不過對於整體電容量並沒有提升的效果。

而 Iwakura[32]等人把儲氫合金浸泡在煮沸的氫氧化鉀溶液中，發現強鹼溶液可以把儲氫合金表面的氧化層給溶解掉，特別是對於鎳的氧化層溶解效果特別好。實驗也發現經氫氧化鉀溶液處理後，儲氫合金電極的活化圈數由 30 次縮短為 1~2 次，大幅縮短活化時間，其電容量和充放電次數關係圖為圖 1-7，儲氫合金表面鎳含量由處理前

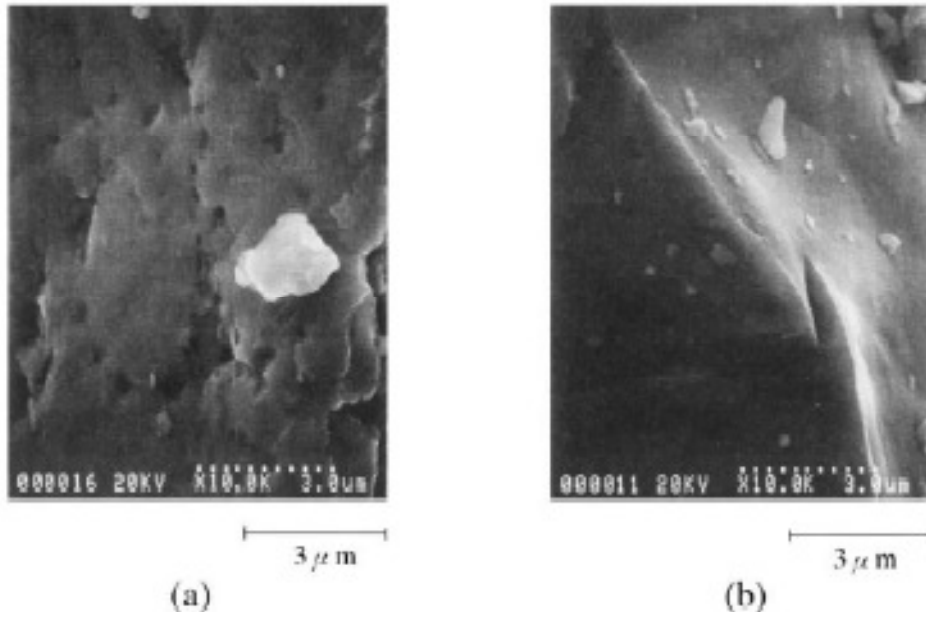


圖 1-6 (a)經 HCl 酸洗後之儲氫合金, (b)未經酸洗之儲氫合金[31]

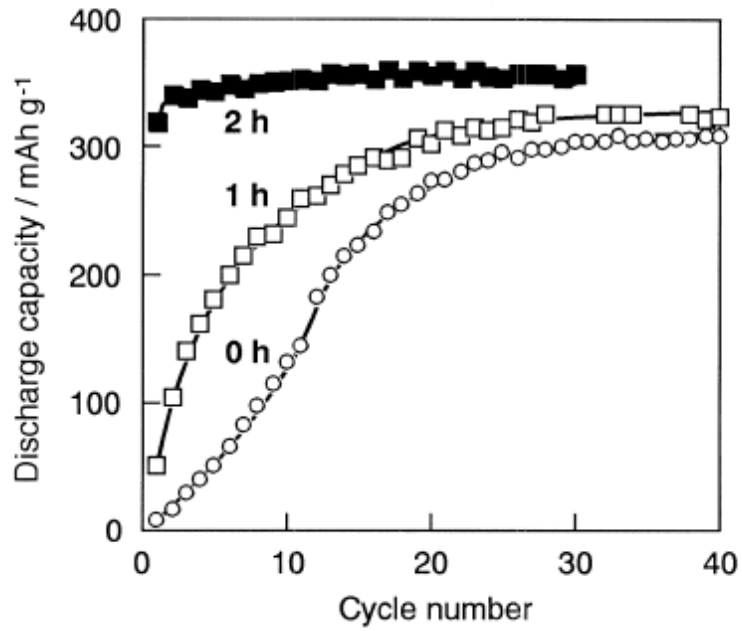


圖 1-7 在熱 KOH 溶液中經不同浸泡時間下儲氫合金電極之充放電圈數和電容量關係圖[32]

的 47 wt % 提升到 74 wt %，因此提升其起始電容量。在交換電流密度方面，發現隨著浸泡時間增加，交換電流密度跟著變大；未處理過的合金所製備之電極，要經過 40 次的充放電後，其交換電流密度才能達到 75 mA g^{-1} ，但以經煮沸氫氧化鉀處理過 2 小時後，發現製備所得之電極在第二次的充放電之後交換電流密度已達到 $75\sim 76 \text{ mA g}^{-1}$ ，其結果如圖 1-8[32]所示。

Lee 等人[33]以 KOH/NaBH_4 對儲氫合金進行表面修飾，其最大電容量由未經修飾處理時的 290 mAh g^{-1} 提升到 305 mAh g^{-1} ，且在以 2C 速率充放電時，放電容量由未經表面修飾的 222 mAh g^{-1} 提升到 240 mAh g^{-1} ，在 -18°C 放電時，最大電容量由未修飾的 100 mAh g^{-1} 提升到 175 mAh g^{-1} ，表示儲氫合金經由 KOH/NaBH_4 修飾後，在放電容量、快速放電性能和低溫時的放電容量皆有提升的效果。

Chen[34]使用 $0.02 \text{ M KBH}_4 + 6 \text{ M KOH}$ or 6 M KOH 溶液對儲氫合金進行表面修飾，實驗發現修飾後對於電容量的提升有限，不過在電極使用壽命上由原本的 50 圈提升到 220 圈以上。

Yanagimoto 等人[35]分別以醋酸和鹽酸對儲氫合金進行酸洗，其電容量由未經酸洗的 213 mAh g^{-1} 提升到 333 mAh g^{-1} 和 323 mAh g^{-1} ，經酸洗後儲氫合金的電容量幾乎可以達到其理論值之 340 mAh g^{-1} ，這是因為經酸洗後，儲氫合金表面的金屬氧化層被溶解掉，使其

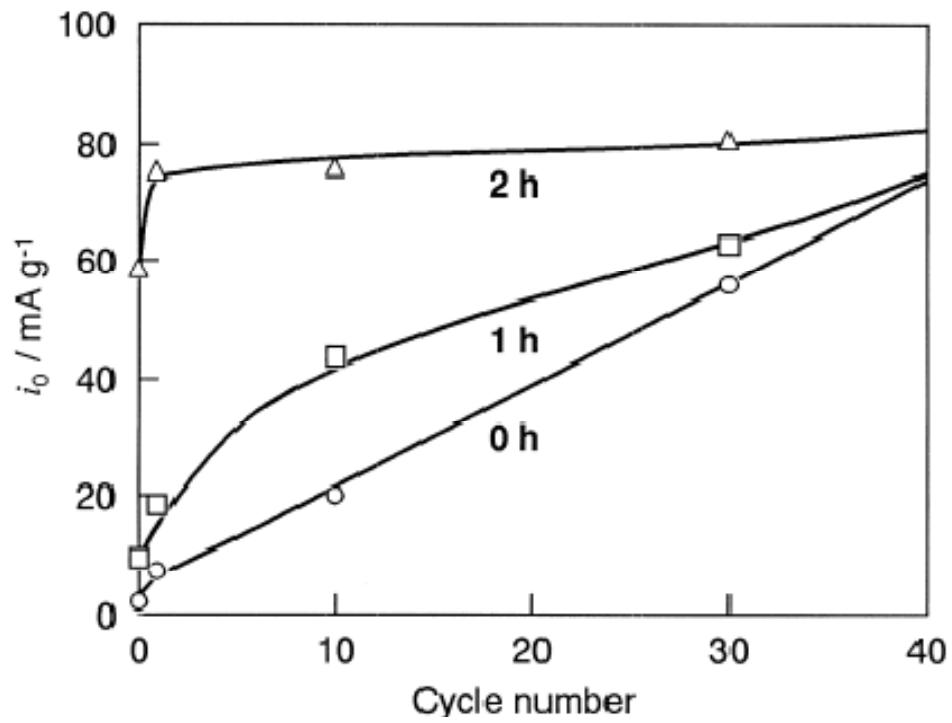


圖 1-8 在熱 KOH 溶液中經不同浸泡時間下儲氫合金電極其充放電圈數和交換電流密度關係圖[32]

電化學活性增加。由以上的文獻資料得知，以酸或鹼溶液對儲氫合金進行表面處理，具有提升起始電容量和縮短活化圈數的效果，但是對於快速充放電性能並沒有很大的改善，因此接下來要介紹另一種在儲氫合金外層沉積一層金屬層的修飾方法，也就是以化學鍍修飾。

化學鍍是使用還原劑在適當條件下，以還原方式將溶液中金屬離子還原成金屬原子，所析鍍出的金屬原子沉積於被鍍物表面。而使用化學鍍修飾儲氫合金的研究中，以鍍鎳者居多[36~39]，但亦有鍍銅[40~42]和鍍鈷[41]者。

Wan 等[36~39]人以化學鍍的方式在儲氫合金外層鍍上一層鎳，分別對 $\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.65}\text{Ni}_{1.2}\text{V}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}$ [36,38]、 $\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.65}\text{Ni}_{1.2}\text{V}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}$ [37] 與 $\text{MmB}_{4.3}(\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{0.4})_{0.5}$ [37,39] 儲氫合金進行化學鍍鎳修飾。

$\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{Ni}_{1.2}\text{V}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}$ 和 $\text{MmB}_{4.3}(\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{0.4})_{0.5}$ [37] 儲氫合金經熱 KOH 溶液前處理後，改善了儲氫合金電極的起始電量並且縮短活化時間，實驗發現 $\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{Ni}_{1.2}\text{V}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}$ 形式的合金若只以熱 KOH 容易前處理的話，在第一圈的放電容量由未經處理的 25 mAh g^{-1} 提升到 225 mAh g^{-1} ，不過到第 10 圈充放電時的其電容量和未經表現修飾的合金相同，都為 270 mA h g^{-1} 。可是未經熱 KOH 處理的儲氫合金電極在第 30 圈之後放電容量才開始下降，但經熱 KOH 處理過的電極在第 10 圈充放電後電容量就開始衰退，這是因為合金表面被熱

的 KOH 腐蝕造成合金的成分的流失，而對其使用壽命造成影響。而單純以化學鍍鎳表面修飾後，對於起始電容量並沒有太大的改善，但是最大電容量由未修飾的 225 mAh g^{-1} 提升到 270 mAh g^{-1} ，且在充放電 80 圈後，電容量衰退不大。以 KOH 前處理後再經化學鍍鎳修飾，實驗發現可同時兼顧兩種修飾方法的優點，除了可提升起始電容量外，在電極使用壽命和最大電容量也都具有提升的效果；當放電電流密度為 600 mA g^{-1} 時，經 KOH 前處理過後的儲氫合金其電容量，為以 100 mA g^{-1} 放電時的 55%，而未經任何表面修飾之儲氫合金則還只剩下 25%；只以化學鍍鎳修飾電極活性物，則還保有 75%，而當以熱 KOH 前處理後再經化學鍍鎳修飾，則可保持在 90%。

在 $\text{MmB}_{4.3}(\text{Al}_{0.3}\text{Mn}_{0.4})_{0.5}$ 的儲氫合金的修飾上[38]，經由熱 KOH 處理後，第一圈的放電容量由 160 mAh g^{-1} 提升到 260 mAh g^{-1} ，不過電極使用壽命也是相對縮短，在第 10 圈充放電後電容量就開始衰退；鍍上鎳後最大電容量則由 260 mAh g^{-1} 提升到 280 mAh g^{-1} 。當放電電流密度為 600 mA g^{-1} 時，未經任何表面修飾的儲氫合金其放電容量只剩下以 100 mA g^{-1} 放電時的 40%；而以熱 KOH 溶液進行前處理後，則提升到 55%；單純以化學鍍鎳修飾的話則有 60%；以兩種方法修飾的話則可維持在 65%。以上結果可得知雖然儲氫合金的組成不同，但經相同方法修飾後，在電容量、電極使用壽命、起始電量和快速放

電時的電容量，都具有類似的改質與提升效果。

另外 Wan 等人[36,38]也以不同還原劑對 $\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.65}\text{Ni}_{1.2}\text{V}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}$ 分別鍍上鎳和 Ni-P，以及同時鍍上鎳和 Ni-P[38]，探討對儲氫合金所造成的影響。實驗結果發現，鍍上鎳、Ni-P 和同時鍍上鎳及 Ni-P 後以 5 mA g^{-1} 放電時，其最大電容量都在 320 mAh g^{-1} 附近，而未經化學鍍鎳修飾之儲氫合金電容量亦為 320 mAh g^{-1} 。不過鍍上鎳後的儲氫合金約 40 次充放電後才能達到最大電容量，而其餘的組別則是在第 10 圈充放電時則可達到最大電容量；而未經修飾的儲氫合金在第 10 圈充放電後電容量就開始衰退，其餘的則是在第 40 圈充放電時，電容量還維持在 300 mAh g^{-1} 。因此可知鍍上鎳後，其活化圈數會增加，而在電極使用壽命方面，鍍上鎳和 Ni-P 都可增加電極的使用壽命。當放電電流提升到 300 mA g^{-1} 時，鍍鎳、Ni-P 以及同時鍍上鎳和 Ni-P 的儲氫合金電極其放電容量分別為 150、160 以及 200 mAh g^{-1} ，而未經化學鍍鎳修飾的儲氫合金，在此放電密度下其電容量僅為 60 mAh g^{-1} 。由此可知對 $\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.65}\text{Ni}_{1.2}\text{V}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}$ 形式的儲氫合金鍍上鎳和 Ni-P 後，對其最大電容量影響不大，但是在快速放電性方面則都有提升效果。

Northood[40]則是以鍍銅的方式對合儲氫金進行改質，鍍上銅後之儲氫合金表面形態如圖 1-9[40]。其實驗結果顯示，沒有鍍銅的合

金其交換電流密度為 670 mA g^{-1} ，鍍上銅後則提升到 750 mA g^{-1} ，當放電電流由 20 mA g^{-1} 提升到 200 mA g^{-1} 時，經鍍銅改質後之合金材料放電容量保持在 99.4%，沒有鍍銅的則衰退到 88.4%，其充放電曲線如圖 1-10[40]。

Choi 等人[42]以 HF 酸洗後再進行化學鍍銅的方式對儲氫合金進行表面修飾，其表面形態如圖 1-11[42]所示，實驗後發現電容量由未經表面修飾的 248 mAh g^{-1} 提升到 352 mAh g^{-1} 。Iwakura 等人[43]在儲氫合金表面分別鍍上 Ni-P、Ni-B 和 Cu，在快速放電性能上以鍍 Ni-P 之結果稍微優於鍍 Cu，而鍍 Ni-B 則次之。

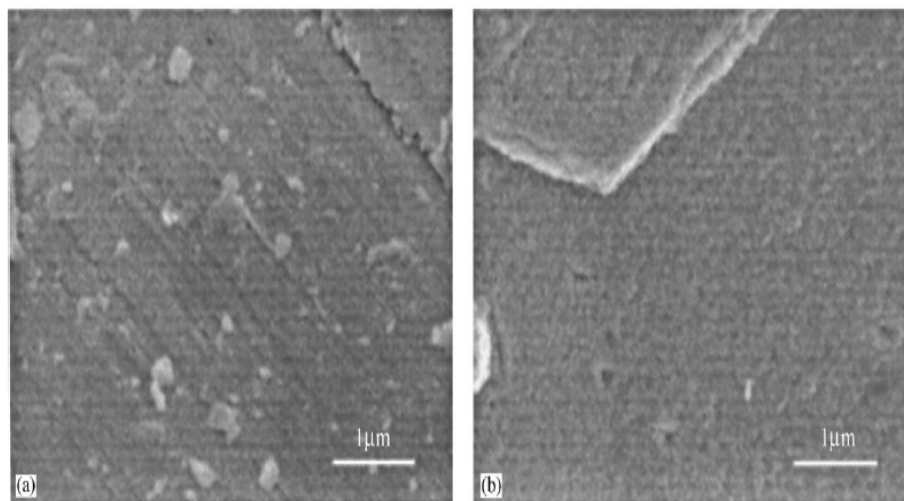


圖 1-9 經化學鍍銅修飾後儲氫合金之表面形態圖[40]

(a)未鍍上銅之儲氫合金表面結構, (b)鍍上銅之儲氫合金表面結構

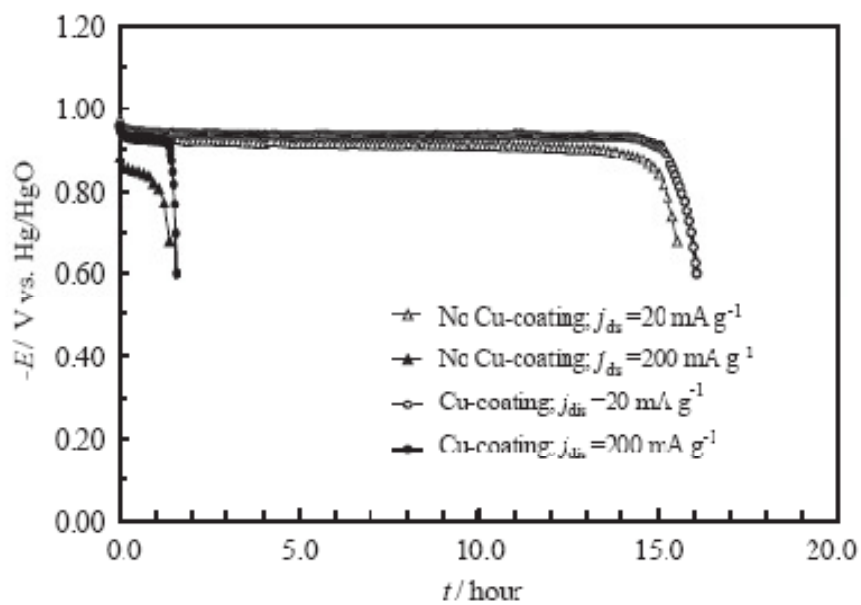


圖 1-10 未鍍銅和鍍銅之儲氫合金電極在 20 mA g^{-1} 和 200 mA g^{-1} 下之放電曲線圖[40]

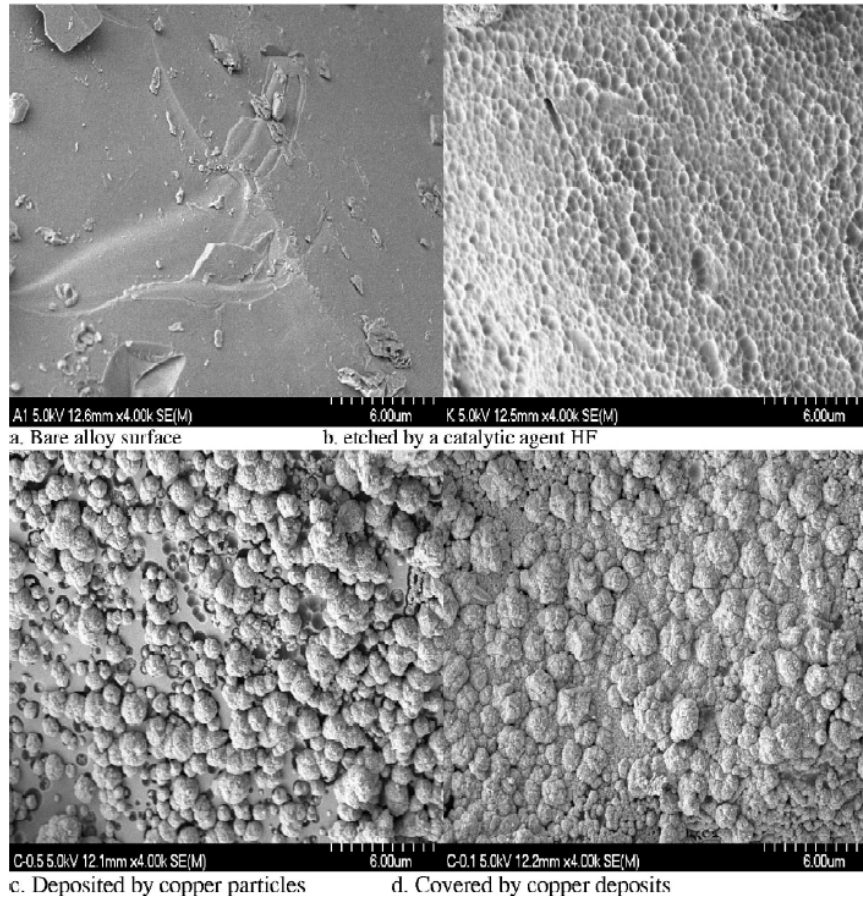


圖 1-11 經 HF 酸洗後極化學鍍銅修飾之儲氫合金表面形態圖[42]

(a)未經表面修飾, (b)經 HF 酸洗, (c)與(d)經化學鍍銅修飾後

Vijayaraghavan[41]則是在儲氫合金材料上分別鍍銅，鎳和鈷進行探討，與未改質之材料相比，電容量皆有提升，其放電容量和充放電曲線關係圖如圖 1-12 中所示。其中以鍍銅進行修飾後所得電極活性物在充放電性質上的提升最多，電容量提升 15%；而以鎳和鈷進行修飾，則分別提升了 8.5%和 3.2%。在使用壽命上，發現鍍上鈷後反而會比未修飾的還差，且鍍上鈷後其電荷轉移阻抗和未修飾的相比變大，交換電流密度變小，由此可知鍍上鈷後反而對儲氫合金的充放電性能造成反效果，這是因為鈷在金屬氫化物表面易形成 $\text{Co}(\text{OH})_2$ ，使得氫在合金表層的吸附和脫附反應的阻礙增加。而在比較鍍銅和鎳，在交換電流密度方面，發現未經修飾的材料值為 123 mA g^{-1} ；經鎳與銅修飾後之值分別提升到 160.4 mA g^{-1} 和 176 mA g^{-1} 。且發現鍍上鎳後銅後，其電荷轉移阻抗由未經修飾的 $247.89 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ ，分別降低為 $191.53 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ 和 $174.51 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2$ 。在擴散係數方面，作者探討了鍍銅修飾和位修飾合金材料，發現未處理過的合金擴散係數為 $4.47 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ，但是鍍上銅後，其擴散係數增加到 $4.67 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ，足足提升了 10^4 倍。

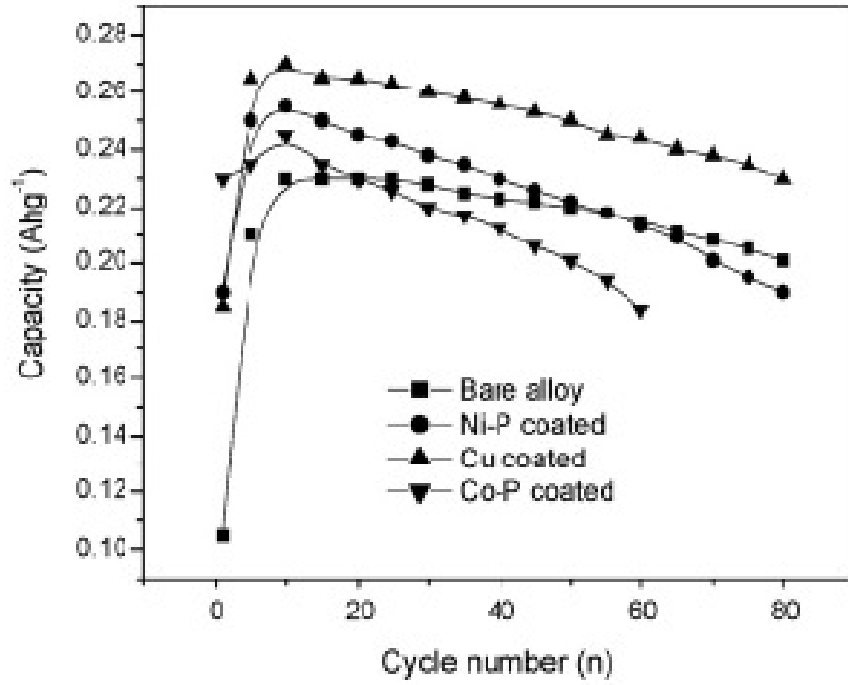


圖 1-12 儲氫合金經不同化學鍍方法修飾後之放電容量和充放電次數

關係圖[41]

1-4 交流阻抗分析原理

1-4-1 交流阻抗分析

交流阻抗分析是用來探討電化學系統裡動力學和表面現象的重要工具，此技術是用一極小的振幅之交流訊號，在不影響測試整體情況下，輸入系統中，控制電極的電位(或電流)以正旋波函數隨時間變化，並且測量電極的回應電流(或電位)。再以電子元件如電容、電阻或電感等組合成一等效電路(equivalent circuit)，來模擬電化學系統的行為，再利用模擬的等效電路應答訊號和實際測得應答訊號比較，來判定等效電路之準確度。利用在不同頻率時測得的阻抗圖譜和理論之阻抗圖譜比較，可以獲得系統中等效電路各元件的參數值，藉此可以計算出系統中動力學和質傳的參數。

1-4-2 等效電路阻抗分析

當電荷通過電化學系統時，會先累積在電極表面，一方面吸引溶液中異性離子和中性分子團的靠近，在電極表面形成電容也就是所謂的電雙層電容[78]，此部分之電流為電容充電電流，稱為非法拉第電流(nonfaradaic current, $I_{C_{dl}}$)；另一方面進行電化學反應，此時之電流稱為法拉第電流(faradaic current, I_F)。因此通過的總電流會有兩部分如下式：

$$I = I_F + I_{C_{dl}} \quad (1-9)$$

其中 I_F 為法拉第電流(進行電化學反應)， $I_{C_{dl}}$ 為電雙層之充電電流。此時在電極表面上之等效電路如圖 1-3 所示，其中電雙層的特性以一電容器元件，其電容量以 C_{dl} 表示，反應的電荷轉移阻抗則以電阻元件，電阻值以 R_{ct} 表示。當系統處於擬平衡(pseudo-equilibrium)時，反應的電荷轉移阻抗如下：

$$R_{ct} = \left(\frac{d\eta}{dI} \right)_{\eta \rightarrow 0} = \frac{RT}{nFi_0} \quad (1-10)$$

i_0 為電化學反應之交換電流， η 為過電壓， n 為電子轉移數， F 為法拉第常數。

圖 1-14 為本論文中鎳/金屬氫化物電池系統中所使用的等效電路。圖中 R_s 為工作電極和參考電極間電解質之阻力，接下來的並聯電路 (R_p 和 CPE-P) 代表的是活性物質和電流收集器之間的界面阻抗(介面電阻與容抗)。最後的 R_{ct} 、CPE-F 和 R_D 則是電極上的反應過程的電荷轉移阻抗與電雙層電容和質傳阻力過程。根據此等效電路，進而利用數學上複數非線性最小平方法(CNLS)[44]來契合(fitting)等效電路中各元件的參數質。

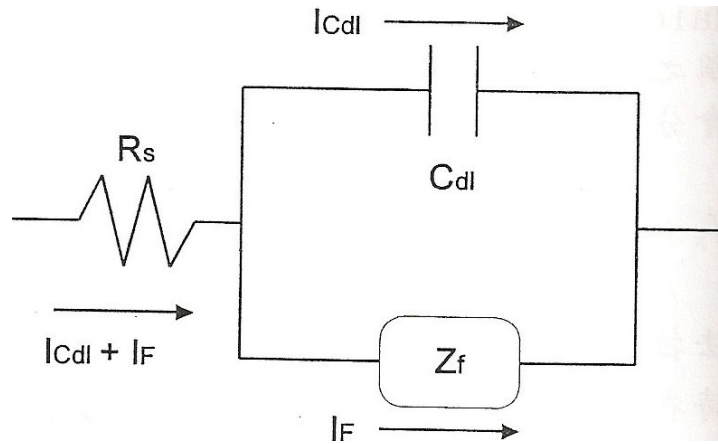


圖 1-13 電化學系統中在電極之等效電路圖

I_{Cdl} : 通過電雙層之電流

I_F : 進行電化學反應之法拉第電流

R_s : 電解質溶液阻抗

Z_f : 電化學反應(faradaic process)之阻抗

C_{dl} : 電雙層電容

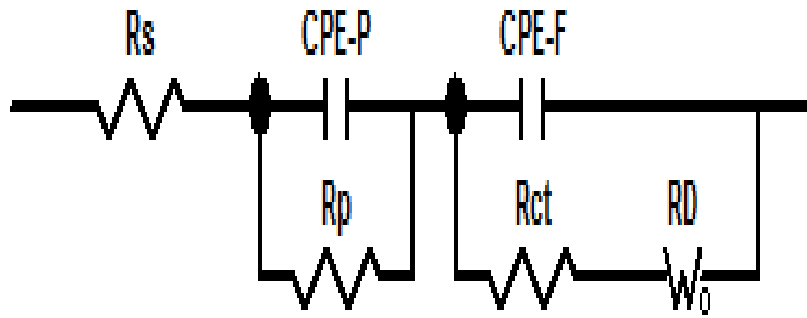


圖 1-14 本論文中之鎳/金屬氫化物電池所使用之等效電路圖

R_s : 工作電極與參考電極間電解質溶液之阻力。

$CPE-P$: 活性物質顆粒與電流收集器間之電容。

R_p : 活性物質顆粒與電流收集器間之電阻。

$CPE-F$: 反應之電雙層電容。

R_{ct} : 反應電荷轉移阻抗。

R_D : 擴散阻力

其中電容阻抗是使用 CPE(constant phase element)元件表示，

$$Z_{(CPE)} = 1 / (i\omega C)^\phi \quad (1-11)$$

C 表示實際電容， ϕ 表示表面均勻性，趨近 1 表是表面愈光滑。

至於擴散阻抗的部分，則是使用有限擴散層厚度(finite length diffusion)的元件：

$$Z_w = \frac{R_D \text{ctnh}(i\omega T)^\phi}{(i\omega T)^\phi} \quad (1-12)$$

其中， R_D 為頻率等於 0 時之阻抗值， T 為 δ^2/D ， δ 為擴散層厚度， D 為擴散係數， ϕ 值通常為 0.5(即為 Warburg diffusion)。

目前所使用的軟體大多可以提供多種不同的阻抗分析元件模式，也可設定不同阻抗原件的加權值，以使得在分析等效電路時能夠得到更精準的參數值。

1-4-3 阻抗圖譜分析

一般而言，由交流阻抗分析所得到的圖譜，可以經由簡單的圖形分析獲得一些電化學系統的訊息。以一個常發生在電化學界面之典型的等效電路(圖 1-15)為例。經由數學式推導後可得到系統的總阻抗：

$$Z' = R_s + \frac{R_{ct}\sigma\omega^{-1/2}}{(\sigma\omega^{-1/2}C_{dl}+1)^2+\omega^2C_{dl}(R_{ct}+\sigma\omega^{-1/2})^2} \quad (1-13)$$

$$Z'' = \frac{\omega C_{dl}(R_{ct}+\sigma\omega^{-1/2})^2+\sigma^2C_{dl}+\sigma\omega^{-1/2}}{(\sigma\omega^{-1/2}C_{dl}+1)^2+\omega^2C_{dl}^2(R_{ct}+\sigma\omega^{-1/2})^2} \quad (1-14)$$

其中， σ 為 Warburg 阻抗係數， R_s 為工作電極與參考電極間溶液阻抗， C_{dl} 為電雙層電容。考慮兩種情況，當系統處於高頻率時， $\omega \rightarrow \infty$ ，式(1-13)和(1-14)可以簡化為：

$$Z' = R_s + \frac{R_{ct}}{1+C_{dl}^2R_{ct}^2\omega^2} \quad (1-15)$$

$$Z'' = -\frac{\omega C_{dl}R_{ct}^2}{1+\omega^2C_{dl}^2R_{ct}^2} \quad (1-16)$$

消去 ω 並合併會得到一圓形方程式：

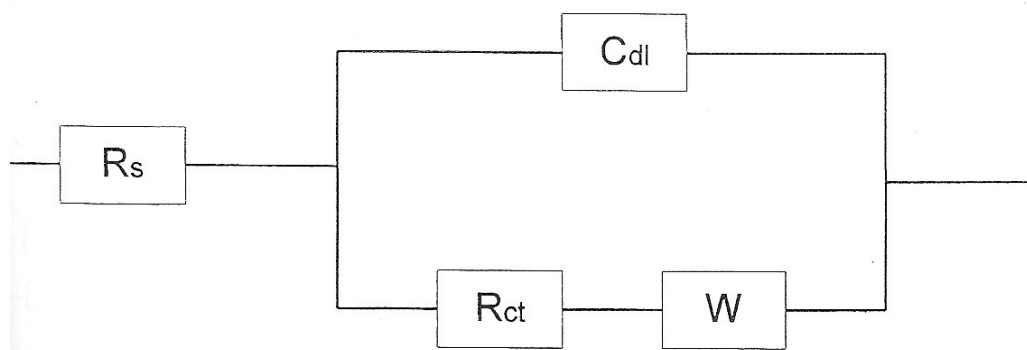


圖 1-15 電化學系統典型的等效電路

R_s :工作電及和參考電極艱電解質溶液之阻抗

C_{dl} :系統電雙層電容

R_{ct} :系統電荷轉移阻抗

W :Warburg 擴散阻力

$$(Z' - R_s - \frac{R_{ct}}{2})^2 + (Z'')^2 = (\frac{R_{ct}}{2})^2 \quad (1-17)$$

當系統在低頻率時， $\omega \rightarrow 0$ ，則式(1-13)和(1-14)可以簡化成為
下兩式：

$$Z' = R_s + R_{ct} + \sigma\omega^2 \quad (1-18)$$

$$Z'' = -\sigma\omega^{-1/2} - 2\sigma^2 C_{dl} \quad (1-19)$$

合併(1-18)和(1-19)可以得到一條直線方程式：

$$Z'' = -Z' + R_s + R_{ct} - 2\sigma^2 C_{dl} \quad (1-20)$$

綜合來看，此系統之 Nyquist 圖會如圖 1-16[45]所示，可分成兩部分，高頻區為動力控制區，其阻抗圖譜為半圓形，半圓和實軸的交點為 R_s ，其半徑值為 $R_{ct}/2$ ，而 C_{dl} 之電容值可由半圓頂點，也就是虛軸最大值求得，

$$C_{dl} = \frac{1}{\omega_{max} R_{ct}} \quad (1-21)$$

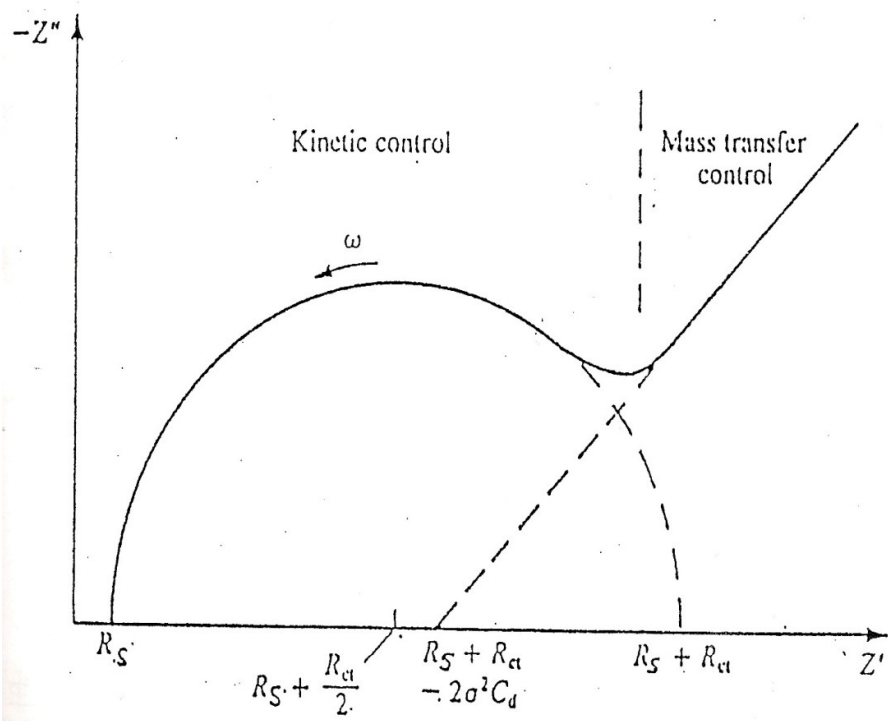


圖 1-16 簡單電化學系統之阻抗圖譜[45]

C_{dl} 和 R_{ct} 的乘積和時間有關，所以又可表示為此 RC 並聯迴路之時間鬆弛常數(relaxation time constant)。

1-5 直交表實驗設計法

對於多個實驗變數因子，傳統做法都是一次只改變一個變因(one factor at a time)，如表 1-1，我們可以經由逐一改變 A，B，C 和 D 因子在不同操作水準(level)，可以漸漸找出最佳化因子操作水準。在這種實驗方法裡，我們只能單純的獲知各因子對於系統特性(回應值)的影響效果，也就是各因子的主效應，至於各因子間的交互作用結果則無從得知。所以當因子交互作用效應很顯著時，便常常無法得到真正的最佳值。實驗設計法則可彌補此缺點，不僅以最少之實驗組數來得到所須之結果，並可獲之因子間交互作用效應訊息。

1-5-1 直交表實驗設計原理

直交表實驗設計法是由日本人田口先生所提出，利用此方法除了可以有效率降低實驗次數之外，還因為有現成的直交配製表可供套用，因此頗受工業界的青睞。

1-5-1-1 直交表定義

表 1-2 為 2^3 復因子實驗設計表，由表中可發現各行係數合都為 0，任意兩行係數間乘積和也為 0，固稱此表中各係數為直交係數(orthogonal coefficient)，表中各行效應可單獨計算。若是把表中

表 1-1 傳統上對於多變因系統之設計探討[46]

Run	Factor	Factor	Factor	Factor	Response
	A	B	C	D	value
1	1	1	1	1	
2	2	1	1	1	
3	1	2	1	1	
4	1	1	2	1	
5	1	1	1	2	

表 1-2 2^3 複因子實驗設計表[46]

Combinations	Factor A	Factor B	Factor AB	Factor C	Factor AC	Factor BC	Factor ABC
$a_1b_1c_1=(1)$	-1	-1	+1	-1	+1	+1	-1
$a_1b_1c_2=c$	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1
$a_1b_2c_1=b$	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1
$a_1b_2c_2=bc$	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1
$a_2b_1c_1=a$	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1
$a_2b_1c_2=ac$	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1
$a_2b_2c_1=ab$	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1
$a_2b_2c_2=abc$	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1

的 A, B 和 C 三行的係數由 -1 改為 1, +1 改為 2; 因子間交互作用則以兩行係數相乘, 所得積為其係數, 若積超過 2, 則以 2 除之, 所得餘數再加一。如此可得到 $L_8(2^7)$ 直交表, 如表 1-3 所示。此表即為田口先生所提出的直交表(orthogonal array), 其具有一些性質(1)各行中 1 和 2 兩個水準出現的次數相同, (2)任意兩行之水準組合(1, 1)、(1, 2)、(2, 1)、(2, 2)出現的次數也相同。一般直交表記為 $L_n(P^k)$, L 表示拉丁方格(latin square)之第一字母, n 為實驗次數及直交表之數列, P 為各因子之水準數, k 為直交表行數。對於二水準系統而言, 其他的直交表還有 $L_4(2^3)$ 、 $L_{16}(2^{15})$ 、 $L_{32}(2^{31})$...等; 而三水準系統的話則有 $L_9(3^4)$ 、 $L_{27}(3^{13})$等, 可參考 Phillip 著作[47]。

表 1-3 $L_8(2^7)$ 直交表[46]

Run	Factor	Factor	Factor	Factor	Factor	Factor	Factor
	1	2	3	4	5	6	7
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	2	2	2	2
3	1	2	2	1	1	2	2
4	1	2	2	2	2	1	1
5	2	1	2	1	2	1	2
6	2	1	2	2	1	2	1
7	2	2	1	1	2	2	1
8	2	2	1	2	1	1	2

1-5-1-2 直交表之配置原則

在複數因子實驗設計法中，我們可以得到因子所有的訊息，包括主效應及交互作用效應。倘若實際上系統中可忽略某些交互作用的影響，則同樣的實驗設計表便可討論更多的其他因子。因此，直交表就常被應用在只探討因子之主效應的其他因子以及兩因子間之交互作用效應的實驗中。

有關各因子如何配置在直交表中，才能看出因子主效應即兩因子間的交互作用效應，以及避免交絡(confounding)效應而影響實驗結果之分析之正確性，是一般實驗人員必須學會的技巧。以三水準系統 $L_{27}(3^{13})$ 直交表為例，由於每個因子的自由度為2(因子之水準數減一)，因此兩因子間之交互作用效應為4，及配置在兩行間，圖3-5為其中三種的配置方法。表1-4則是 $L_{27}(3^{13})$ 直交表中所有可能發生的兩因子間之交互作用效應的配置行數。當因子數越多，水準數越多，實驗配置的形式便會越多越複雜，此時實驗者更是需注意避免交絡的發生。其它形式的直交表其因子配置原則可參考Phillip的著作[47]。

1-5-2 實驗設計法之設計流程

一般使用實驗設計法來進行實驗以求得最適化之條件，其處理步驟首先為系統基礎分析，決定實驗要探討之系統特性(回應值)，並選

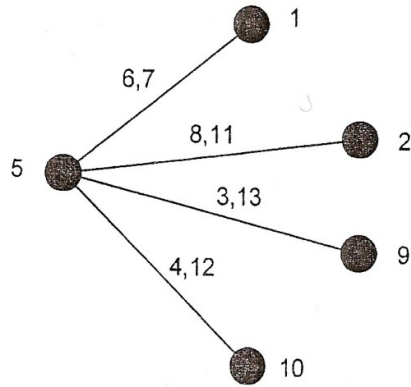
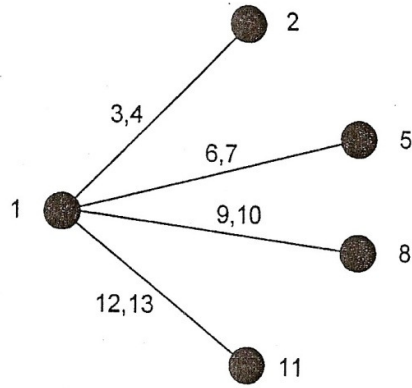
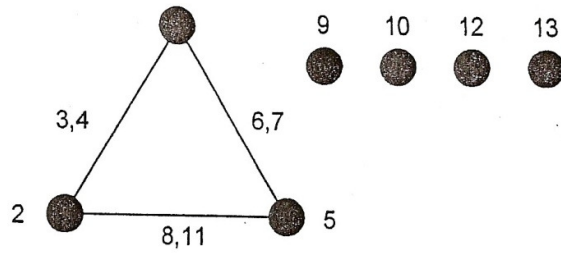


圖 1-17 $L_{27}(3^{13})$ 直交表之實驗配置形式[47]

表 1-4 $L_{27}(3^{13})$ 直交表中因子間交互作用效應之配置行[47]

raw no.	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	3	2	2	6	5	5	9	8	8	12	11	11
	4	4	3	7	7	6	10	10	9	13	13	12
2	-	1	1	8	9	10	5	6	7	5	6	7
	-	4	3	11	12	13	11	12	13	8	9	10
3	-	-	1	9	10	8	7	5	6	6	7	5
	-	-	2	13	11	12	12	13	11	10	8	9
4	-	-	-	10	8	9	6	7	5	7	5	6
	-	-	-	12	13	11	13	11	12	9	10	8
5	-	-	-	-	1	1	2	3	4	2	4	3
	-	-	-	-	7	5	11	13	12	8	10	9
6	-	-	-	-	-	1	4	2	3	3	2	4
	-	-	-	-	-	5	3	12	11	10	9	8
7	-	-	-	-	-	-	3	4	2	4	3	2
	-	-	-	-	-	-	12	11	13	9	8	10
8	-	-	-	-	-	-	-	1	1	2	3	4
	-	-	-	-	-	-	-	10	9	5	7	6
9	-	-	-	-	-	-	-	-	1	4	2	3
	-	-	-	-	-	-	-	-	8	7	6	5
10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	4	2
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6	7	7
11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	13	12
12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11

擇實驗條件包括設定因子之數目種類以及實驗範圍。採用實驗設計法並架構實驗之排列方法，配置因子主效應和因子間交互作用效應。之後由實驗所得之資料結果進行統計分析，利用複迴歸分析(multiple regression analysis)[48]技巧以數學模式來契合實驗數據，並求得其反應曲面最佳值，最後為確認步驟以驗證之最佳值。

1-5-3 最適化過程

在實驗中針對所探討的因子範圍內，將回應值和這些因子間的函數關係用曲面表示[49]。主要是利用數學模式，以復迴歸技巧來契合由實驗所得到的結果，通常可以先採用一階模式，如此所需的數據點較少，也較方便解釋，若契合程度不佳時，可以進一步以更高階之模式契合。同時必須檢查數學模式的適切性，一般可使用變異數分析法(analysis of variance, ANOVA)以及複相關係數(multiple correlation coefficient, R^2)來驗證。

根據實驗數據和迴歸分析結果，可以計算其總變異值(total variance)也就是總平方和(total sum of square, SST)，如下列方程式：

$$\begin{aligned}SST &= \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 \\ &= \sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2 - \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2\end{aligned}$$

$$= SSR + SSE \quad (1-22)$$

其中 n 為總實驗次數， Y_i 和 \hat{Y}_i 分別為第 i 個實驗點之實驗值和其迴歸分析所得到回應值， \bar{Y} 為所有實驗數據平均值。SST 為總平方和，等於迴歸平方和 (sum of square of regression, SSR) 與殘差平方和 (sum of square of error, SSE) 之總和。SSR 項為迴歸的數學模式所能解釋實際實驗數據的比例，當 SSR 值愈趨近 SST 值時，表示數學模式契合的程度越好。而 SSE 則是由於實驗或分析上的誤差所造成的誤差項平方和，包括純粹因實驗中人為或環境所得造成誤差，以及因契合模式不良所造成的誤差 (lack of fit)。

若是將各項平方和除以其相對自由度便可得到該項之平均平方和 (mean of square, MS)，即為：

$$MSR = \frac{SSR}{v_r} \quad (1-23)$$

$$MSE = \frac{SSE}{v_e} \quad (1-24)$$

MSR 和 MSE 分別為由 SSR 和 SSE 兩項之平均平方和， v_r 和 v_e 分別為迴歸項與誤差項的自由度。我們可以經由 Fisher 所提出的 F 測試 (F-test) 方法來檢驗迴規模式之適切性，F-test 之意義為單純的兩

變異值之比較，因此迴歸模式的適切性如何，即以迴歸平均平方合和誤差平均平方合比較，如下：

$$F = \frac{MSR}{MSE} \quad (1-25)$$

在可接受的誤差度 α 之機率水準下，通常 α 設為 0.05，可由 F 分佈表(F distribution table)中找出 F 值，此值為 α ， v_r ， v_e 之函數，也就是 $F(\alpha, v_r, v_e)$ 。若 F 值大於由表中所找到的 $F(\alpha, v_r, v_e)$ 值時，表示回應模式在描述實驗數據上具有 $(1-\alpha)$ 水準以上之適切顯著性，也就是說具有 $(1-\alpha)$ 機率以上的正確性。若是 F 值小於由表中所找出的 $F(\alpha, v_r, v_e)$ 值時，則表示此一數學模式在誤差水準 α 之要求下，無法正確的描述實驗數據，必須採用其他的數學模式。

另外一方面，我們也可由複相關係數 R^2 的應用來判斷數學模式的適切性，其定義為：

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} = 1 - \frac{SSE}{SST} \quad (1-26)$$

可知 R^2 是迴歸模式對於實驗數據總平方合所佔的比率，當實驗誤差愈小時即 R^2 值愈靠近 1，表示迴歸模式愈好，也就是適切程度越高。

R^2 值遠小於 1 時，表示此模式之適切程度不良。

1-5-4 本研究之設計方法

通常直交表實驗設計法主要應用在測驗因子主效應和兩因子間的交互效應，而對於三因子或以上之交互作用則忽略之，因此實驗設計時我們必須對實驗系統要有基礎的認知和研究。本論文中所考慮的變因包括化學鍍的反應時間，反應溫度，金屬氫化物含量，pH 值，還原劑濃度和錯合劑濃度。而所使用的回應值為在 2-3-5 中所描述的各项電池性測試所得儲氫合金利用率和電功率。

由表 1-3 和表 1-4 得知，三水準直交表在實驗組別的數量上會比二水準直交表多，因此在使用三水準直交表時必須要花較多的時間在實驗上，但是如果單純以二水準直交表對各實驗因子進行探討時，當各因子間存在非線性的關係時，使用二水準直交表便無法察覺。因此雖然使用三水準直交表在實驗上要花費較多的時間，但是對於系統各實驗因子和回應值間的變化關係可以有較詳細的了解。

吾人先以二水準直交表設計實驗設計一組 $L_8(2^7)$ 直交表，利用 SAS 分析並探討各因子和各項回應值間的趨勢關係。再利用二水準直交表實驗所得知各化學鍍條件和回應質的關連性，設計一組 $L_{27}(3^{13})$ 的三成分直交表，利用 SAS 統計分析和回應曲面找出更精確的實驗條

件，以便得到最佳化的化學鍍條件。表 1-5 為在兩成分直交表實驗因子代號和操作水準。

表 1-5 本論文中 $L_8(2^7)$ 直交表實驗中因子之代號和操作水準

實驗變因	level	
A(反應時間)/min	1	2
B(反應溫度)/°C	1	2
C(儲氫合金含量)/g	1	2
D(pH 值)	1	2
E(還原劑濃度)/ $g l^{-1}$	1	2
F(錯合劑濃度)/ $g l^{-1}$	1	2

1-6 研究動機

近幾年來因為石油價格高漲和環保議題等因素，油電混合車的市場越來越大，因此其所使用的鎳/金屬氫化物電池其快速充放電性能便顯得格外重要，在本論文中針對鎳/金屬氫化物電池負極材料進行改質。

本研究最主要目的是要增進已商業化的金屬氫化物的快速放電性能，因此以表面修飾的方法來修飾較為恰當，在此吾人選擇化學鍍的方法並搭配直交表實驗設計法來設計實驗。

在化學鍍鎳方面，吾人選擇以鍍鎳為主，因為由文獻中得知鍍鎳可以增進金屬氫化物的快速放電性、提升交換電流密度、降低電荷轉移阻以及抗氧化效果，且使用化學鍍修飾具有驗方式簡單快速、設備較簡單且成本較低等優點

在一般探討化學鍍鎳修飾金屬氫化物的文獻中，對於化學鍍條件對金屬氫化物充放電性能影響得探討不多，因此吾人在此使用直交表實驗設計法設計化學鍍條件，在使用 SAS 找出化學鍍條件和金屬氫化物充放電性能的關係，最後並找出一最佳化的化學鍍條件

本論文除序論外，分成以下章節討論：

第二章、實驗設備與程序

第三章、原理

第四章、結果與討論

第五章、結論與建議