

### 3-3-2 化學鍍鎳之最佳化條件

吾人以表 3-74  $L_{27}(3^{13})$  直交表所配置之化學鍍實驗條件對金屬氫化物進行表面修飾後進行各種充放電測試，由於在 3-2-2-3 節中發現在速率時對經化學鍍鎳修飾後所得活性物之利用率影響差異性不大，因此，以表 3-74 三水準化學鍍鎳條件修飾所得之金屬氫化物，採計重點放在改變放電的速率上，同時，在前述中發現以 10C 速率放電時，不同化學鍍進行改質時，呈現出較大的不同的效果較明顯，因此在此快速放電影響中將固定其放電速率為 10C，探討金屬氫化物電極活性物之利用率，以及在不同 SOC 下以 10C 瞬間放電之功率。吾人接著再分別以金屬氫化物電極完成活化後之利用率、以 10C 放電時金屬氫化物電極活性物利用率，以及在不同 SOC 下以 10C 瞬間放電之功率分別為回應值，使用 SAS 軟體和回應曲面法求得最佳化之化學鍍鎳條件。

#### 3-3-2-1 以 SAS 軟體分析經三水直交表化學鍍條件修飾之金屬氫化物之利用率

吾人以經表 3-74 裡化學鍍鎳條件修飾之金屬氫化物電極在完成活化後利用率為回應值，利用 SAS 軟體進行分析，找出最佳的化學鍍鎳實驗條件。表 3-86 和表 3-87 為利用表 3-74 之三水準直交表設計

表 3-86 以三水準直交表之化學鍍鎳條件修飾之金屬氫化物之利用率

(計算時不計入化學鍍鎳)

電極組成: 正極:跟耐能電池購得之商業化正極。負極:0.7g 金屬氫化物  
+0.07ml 水 +0.07ml 甲醇+56μl PVA(7.69wt.%)。

電極活化程序:電池在充放電前先浸泡在 30°C 水浴中 12 小時, 充電速率=0.2C,  
放電速率=0.2C, SOC=160%, 放電截止電壓=0.95V, 充放電次數=5 次, T= 30°C。

No.#	Utilization/%				
	Cycle number				
	1	2	3	4	5
-----*	84.5±2.3	95.6±0.3	98.6±0.3	99.8±0.1	100.6±0.3
1	93.4±1.3	103.5±0.8	106.5±0.8	108.1±0.6	108.2±0.9
2	90.6±2.3	101.9±0.4	105.0±0.7	106.1±4.3	107.1±0.7
3	89.9±0.4	101.9±0.4	104.2±0.3	104.9±0.3	106.5±0.5
4	82.1±0.6	95.5±0.8	97.1±0.4	97.5±0.5	97.8±0.3
5	80.7±3.4	97.3±1.7	100.9±1.3	103.2±0.6	104.2±0.6
6	97.1±2.4	101.8±1.3	104.6±1.1	105.6±1.4	106.6±1.2
7	64.6±0.7	87.8±0.2	92.9±0.1	94.6±0.2	95.3±0.1
8	85.2±0.4	92.5±0.4	94.5±0.5	95.6±0.5	96.4±0.6
9	78.2±3.7	88.0±1.7	91.0±1.2	91.9±0.8	92.6±0.4
10	85.4±1.2	95.2±1.4	98.5±0.01	99.3±0.02	99.3±0.04
11	73.8±1.8	85.6±0.7	88.3±0.5	89.7±0.6	89.9±0.9
12	89.4±2.2	100.2±2.0	102.8±1.8	103.8±1.2	104.3±1.1
13	81.5±0.6	87.2±5.3	91.1±4.0	92.7±2.4	93.0±3.1
14	92.3±1.6	101.3±1.4	103.9±1.3	105.1±1.2	105.9±1.3
15	90.8±0.2	102.6±0.4	103.4±1.3	104.2±1.4	104.9±1.3
16	89.0±0.6	96.0±1.1	97.1±0.8	97.4±0.6	97.7±0.4

#此編號與表 3-74 相同 \*未經化學鍍鎳修飾金屬氫化物

表 3-86(接上頁) 以三水準直交表之化學鍍鎳條件修飾之金屬氫化物

之利用率( 計算時不計入化學鍍鎳)

電極組成: 正極:跟耐能電池購得之商業化正極。負極:0.7g 金屬氫化物

+0.07ml 水 +0.07ml 甲醇+56μl PVA(7.69wt.%)。

電極活化程序:電池在充放電前先浸泡在 30°C 水浴中 12 小時, 充電速率=0.2C, 放電速率=0.2C, SOC=160%, 放電截止電壓=0.95V, 充放電次數=5 次, T= 30°C。

No.#	Utilization/%				
	Cycle number				
	1	2	3	4	5
17	80.1±1.1	95.2±1.0	99.7±0.4	101.1±0.1	101.4±0.3
18	86.8±0.5	93.8±1.1	94.9±1.7	95.7±0.6	96.0±0.5
19	72.6±0.3	89.3±0.6	93.2±0.6	93.7±0.8	93.9±1.1
20	79.8±2.7	91.4±1.6	95.0±0.7	96.7±0.1	97.2±0.4
21	91.4±0.2	99.1±0.6	100.4±0.9	101.2±0.9	101.4±0.7
22	82.0±0.3	91.6±0.4	93.3±0.3	94.5±0.5	95.7±0.3
23	87.6±0.4	93.1±0.1	93.8±0.2	93.9±0.4	94.1±1.2
24	71.9±0.7	84.6±0.1	88.6±0.2	90.9±0.2	91.5±0.4
25	75.3±0.5	86.8±0.5	89.7±0.6	90.2±1.7	91.9±0.6
26	70.5±2.8	83.4±1.4	87.0±0.8	88.3±1.1	88.7±1.6
27	84.0±1.8	92.0±1.3	93.9±1.0	94.9±0.9	94.9±0.6

#此編號與表 3-74 相同

表 3-87 以三水準直交表之化學鍍鎳條件修飾之金屬氫化物之利用率

(計算時計入化學鍍鎳)

電極組成: 正極:跟耐能電池購得之商業化正極。負極:0.7g 金屬氫化物

+0.07ml 水 +0.07ml 甲醇+56μl PVA(7.69wt.%)。

電極活化程序:電池在充放電前先浸泡在 30°C 水浴中 12 小時, 充電速率=0.2C, 放電速率=0.2C, SOC=160%, 放電截止電壓=0.95V, 充放電次數=5 次, T= 30°C。

No.#	Utilization/%				
	Cycle number				
	1	2	3	4	5
-----*	84.5±2.3	95.6±0.3	98.6±0.3	99.8±0.1	100.6±0.3
1	80.0±0.7	88.6±0.2	91.2±0.2	92.6±0	92.7±0.3
2	76.3±1.9	85.9±0.4	88.5±0.6	89.0±3.6	90.3±0.6
3	76.9±0.4	87.8±0.4	89.0±0.1	90.0±0.2	90.8±0.2
4	68.0±0.5	79.1±0.6	80.4±0.4	80.7±0.4	81.0±0.2
5	72.0±3.1	86.7±1.5	90.0±1.1	92.0±0.6	92.9±0.5
6	83.0±2.1	87.0±1.1	89.4±1.0	90.2±1.2	91.1±1.0
7	59.2±0.6	80.5±0.1	85.1±0	86.7±0.1	87.3±0.0
8	80.8±0.4	87.7±0.4	89.6±0.5	90.7±0.5	91.4±0.6
9	72.3±3.5	81.3±1.6	84.1±1.1	84.9±0.7	85.6±0.4
10	76.0±0.9	84.7±0.9	87.6±0.3	88.3±0.3	88.3±0.3
11	66.6±1.6	77.4±0.6	79.8±0.4	81.0±0.5	81.2±0.8
12	77.1±1.9	86.4±1.7	88.7±1.6	89.5±1.0	90.0±1.0
13	65.7±0.5	70.3±4.3	73.4±3.2	74.3±1.5	75.0±2.5
14	78.6±1.3	86.2±1.2	88.5±1.1	89.5±1.0	90.2±1.1
15	77.0±0.0	87.5±0.5	88.0±1.1	88.6±1.2	89.2±1.1
16	75.2±0.6	81.1±1.0	82.0±0.8	82.3±0.6	82.5±0.5

#此編號與表 3-74 相同 \*未經化學鍍鎳修飾金屬氫化物

表 3-87 (接上頁)以三水準直交表之化學鍍鎳條件修飾之金屬氫化物

之利用率(計算時計入化學鍍鎳)

電極組成: 正極:跟耐能電池購得之商業化正極。負極:0.7g 金屬氫化物  
+0.07ml 水 +0.07ml 甲醇+56μl PVA(7.69wt.%)。

電極活化程序:電池在充放電前先浸泡在 30°C 水浴中 12 小時, 充電速率=0.2C, 放  
電速率=0.2C, SOC=160%, 放電截止電壓=0.95V, 充放電次數=5 次, T= 30°C。

No.#	Utilization/%				
	Cycle number				
	1	2	3	4	5
17	67.9±1.9	82.0±0.9	85.8±0.4	87.1±0.1	87.4±0.2
18	77.3±0.5	83.6±1.0	84.6±1.5	85.9±0.1	86.0±0.0
19	63.1±0.3	77.6±0.5	81.0±0.5	81.4±0.7	81.6±0.9
20	72.4±2.5	83.0±1.4	86.2±0.6	87.8±0.1	88.2±0.3
21	80.3±0.2	87.1±0.5	88.2±0.8	88.9±0.7	89.1±0.6
22	74.6±0.3	83.3±0.4	84.9±0.3	86.0±0.5	87.1±0.2
23	76.5±0.4	81.3±0.1	82.0±0.2	82.1±0.3	82.2±1.1
24	66.5±0.6	78.3±0.1	82.0±0.2	84.2±0.2	84.7±0.4
25	65.6±0.4	75.6±0.4	78.2±0.5	78.6±1.5	80.1±0.5
26	62.0±2.5	73.4±1.3	76.5±0.7	77.7±0.9	78.0±1.4
27	77.3±1.6	84.6±1.2	86.3±0.9	87.3±0.9	87.3±0.5

之利用化學鍍鎳條件修飾金屬氫化物電極在活化過中之利用率，表中結果顯示在所有 27 組實驗中圈時達到穩定之利用率。吾人用表 3-86 裡第五圈放電時金屬氫化物電極活性物利用率為回應值，代入 SAS 軟體分析，所得結果為表 3-88 到 3-97，表 3-88 發現所有的實驗因子都具有顯著性。首先比較因子之均值，從表 3-89 到表 3-94 得知，因子 A 操作在  $A_1$ (低水準)，因子 B 操作在  $B_1$ (低水準)，因子 C 操作在  $C_3$ (高水準)，因子 D 操作在  $D_2$ (中水準)，因子 E 操作在  $E_1$ (低水準)，因子 F 操作在  $F_3$ (高水準)，可得到較佳之回應值。

接著再討論 AB、AC 和 BC 間交互作用效應，配合兩因子間之不同操作水準下所得到的均值，來比較得知哪個水準才是最佳化操作條件。由表 3-95 到 3-97 得之兩因子分別操作在  $A_1$ (低水準)與  $B_1$ (低水準)， $A_1$ (低水準)與  $C_2$ (中水準)，以及  $B_1$ (低水準)與  $C_3$ (高水準)會有較佳之回應值，我們也可以簡單由因子不同水準下之交互關係圖，來判斷此因子間之交互作用效應變化，其結果如圖 3-53 到圖 3-56 所示，圖中若是直線皆為平行則表示兩因子間無交互作用效應存在，反之則表示有交互作用效應。由圖 3-53 到圖 3-56 可看出最大回應值分別是在  $A_1$ (低水準)和  $B_1$ (低水準)， $A_1$ (低水準)與  $C_2$ (中水準)， $B_1$ (低水準)與  $C_3$ (高水準)。綜合以上結果，可得知因子 A 操作在  $A_1$ (低水準)，因子 B 操作在  $B_1$ (低水準)，因子 C 操作在  $C_2$ (中水準)與  $C_3$ (高水準)，因

表 3-88 以三水準直交表之化學鍍修飾之金屬氫化物利用率回

為回應值之  $L_{27}(3^{13})$  直交表之變方分析表

Source	DF	Anova SS	Mean Square	F Value	Pr > F
A	2	485.96	242.98	118.68	<.0001
B	2	329.63	164.81	80.50	<.0001
C	2	74.82	37.41	18.27	<.0001
E	2	257.02	128.50	62.77	<.0001
F	2	69.84	34.92	17.06	<.0001
D	2	43.83	21.92	10.70	0.0003
AB	4	294.13	73.53	35.92	<.0001
AC	4	40.03	10.01	4.89	0.0039
BC	4	169.35	42.34	20.68	<.0001

$R^2=0.9674$

A:反應時間 B:反應溫度 C:金屬氫化物含量

D:pH 值 E:還原劑濃度 F:錯合劑濃度

表 3-89 以三水準直交表之化學鍍修飾之金屬氫化物利用率回

為回應值之  $L_{27}(3^{13})$  直交表實驗中因子 A 均值之比較

Duncan Grouping	Mean	Factor A
A *	101.62	1
B*	99.15	2
C*	94.39	3

表 3-90 以三水準直交表之化學鍍修飾之金屬氫化物利用率回

為回應值之  $L_{27}(3^{13})$  直交表實驗中因子 B 均值之比較

Duncan Grouping	Mean	Factor B
A *	100.81	1
B*	99.35	2
C*	94.99	3



表 3-91 以三水準直交表之化學鍍修飾之金屬氫化物利用率回

為回應值之  $L_{27}(3^{13})$  直交表實驗中因子 C 均值之比較

Duncan Grouping	Mean	Factor C
A *	99.83	3
B*	98.37	2
C*	96.95	1

表 3-92 以三水準直交表之化學鍍修飾之金屬氫化物利用率回

為回應值之  $L_{27}(3^{13})$  直交表實驗中因子 D 均值之比較

Duncan Grouping	Mean	Factor D
A *	99.55	2
B*	98.25	1
B*	97.36	3

表 3-93 以三水準直交表之化學鍍修飾之金屬氫化物利用率回

為回應值之  $L_{27}(3^{13})$  直交表實驗中因子 E 均值之比較

Duncan Grouping	Mean	Factor E
A *	100.72	1
B*	98.96	3
C*	95.47	2

表 3-94 以三水準直交表之化學鍍修飾之金屬氫化物利用率回

為回應值之  $L_{27}(3^{13})$  直交表實驗中因子 F 均值之比較

Duncan Grouping	Mean	Factor F
A*	99.99	3
B*	97.69	2
B*		
B*	97.48	1

表 3-95 以三水準直交表之化學鍍修飾之金屬氫化物利用率回

為回應值之  $L_{27}(3^{13})$  直交表實驗中因子 AB 均値之比較

Duncan Grouping		Mean	Factor A/B
	A*	107.167	1 /1
	A*		
B*	A*	102.933	1 /2
B*			
B*	C*	101.333	2 /2
B*	C*		
B*	C* D*	98.400	2/3
	C* D*		
	C* D*	97.717	2 /1
	C* D*		
	C* D*	97.550	3 /1
	D*		
E*	D*	94.750	1 /3
E*	D*		
E*	D*	93.783	3/2
E*			
E*		91.833	3/3

表 3-96 以三水準直交表之化學鍍修飾之金屬氫化物利用率回

為回應值之  $L_{27}(3^{13})$  直交表實驗中因子 AC 均值之比較

Duncan Grouping			Mean	Factor A/C
	A *		102.633	1 /2
	A*			
	A*		101.867	1 /3
	A*			
	A*		101.667	2 /3
	A*			
B*	A*		100.350	1 /1
B*	A*			
B*	A*	C*	99.133	2 /2
B*	A*	C*		
B*	A*	C*	96.650	2/1
B*	A*	C*		
B*	A*	C*	95.967	3 /3
B*		C*		
B*		C*	93.850	3/1
		C*		
		C*	93.350	3/2

表 3-97 以三水準直交表之化學鍍修飾之金屬氫化物利用率回

為回應值之  $L_{27}(3^{13})$  直交表實驗中因子 BC 均值之比較

Duncan Grouping	Mean	Factor B/C
A*	104.000	1 / 3
A*		
B* A*	101.533	2 / 2
B* A*		
B* A*	101.000	2 / 3
B* A*		
B* A*	100.383	1 / 1
B* A*		
B* A*	98.050	1 / 2
B*		
B*	95.533	3 / 2
B*		
B*	95.517	2 / 1
B*		
B*	94.950	3 / 1
B*		
B*		3 / 3

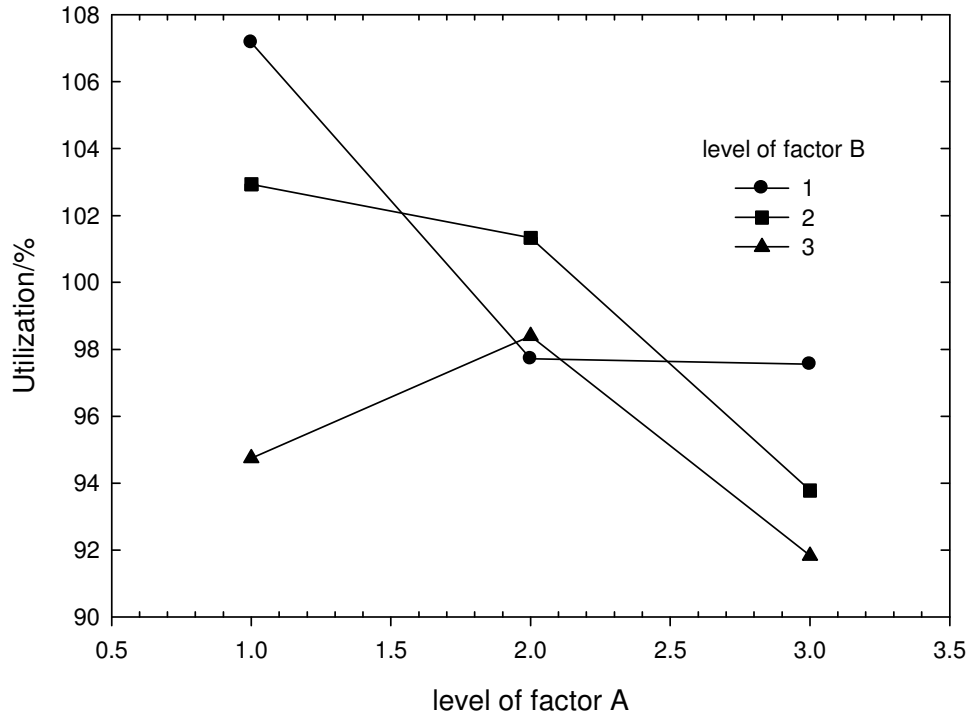


圖 3-53 以三水準直交表之化學鍍修飾之金屬氫化物利用率回回應值

之  $L_{27}(3^{13})$  直交表實驗中因子 A 與因子 B 之交互作用關係

圖

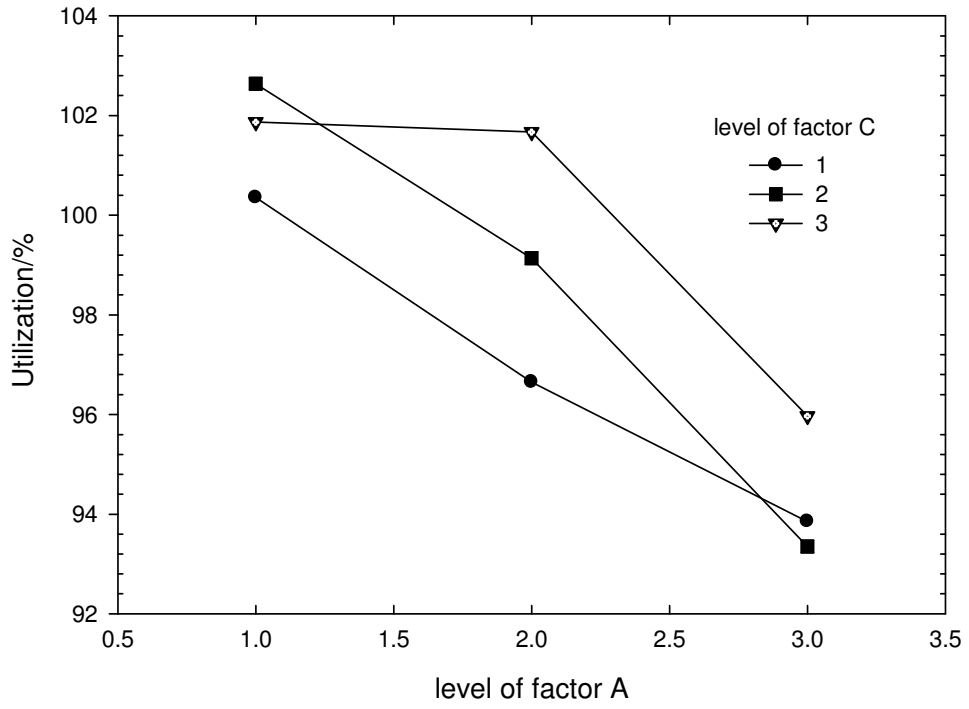


圖 3-54 以三水準直交表之化學鍍修飾之金屬氫化物利用率回為回應

值之  $L_{27}(3^{13})$  直交表實驗中因子 A 與因子 C 之交互作用關係

圖

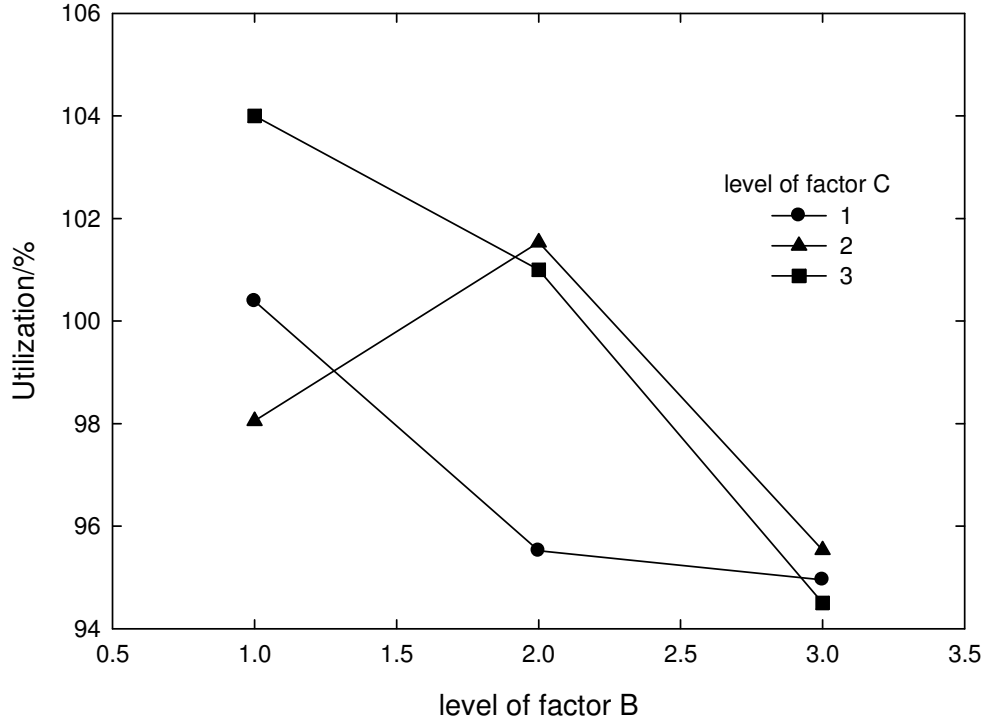


圖 3-55 以三水準直交表之化學鍍修飾之金屬氫化物利用率回為回應

值之  $L_{27}(3^{13})$  直交表實驗中因子 B 與因子 C 之交互作用關係

圖



子 D 操作在  $D_2$ (中水準)，因子 E 操作在  $E_1$ (低水準)，因子 F 操作在  $F_3$ (高水準)，可以得到較佳之回應值。

由以上的推論我們不難發現，在這些因子中有些的確有非線性效應存在，其極值可能發生在最高與最低水準的中間區域，因此必須藉由回應曲面法的分析，以求得更精確的操作條件。

首先吾人利用複回歸方法求得在表 3-86 中實驗數據之回應曲面，其方法乃選擇一個數學模式進行迴歸來估計其參數，本論文乃使用前進選擇模式之迴歸方法(forward selection method)[48]，此法主要是先加入一個獨立變數於模式中，再逐次加入其它的變數於模式中，並利用迴歸之 F 值是否具有顯著性，判斷所加入之變數是否具有意義，因此可避免不必要的變數加入模式中，增加迴歸模式之準確性。經由電腦數值計算後可得到一個二階方程式，結果如式(3-10)所示，表 3-98 為此迴歸模式之變方分析表。

$$\begin{aligned}
 y = & 101.24074 - 1.15556A^2 - 1.37222B^2 - 1.75556D^2 \\
 & [1.89] \quad [1.51] \quad [1.51] \quad [1.51] \\
 & +1.70833AB - 1.01667AC - 3.63333A - 2.93889B \\
 & [1.07] \quad [1.07] \quad [0.87] \quad [0.87] \\
 & +1.4389C - 2.66111E + 1.21667F \quad (3-10) \\
 & [0.87] \quad [0.87] \quad [0.87]
 \end{aligned}$$

表 3-98 表 3-86 中第五圈利用率之迴歸模式變方分析表

Source	DF	Sum of square	Mean square	F Value	Pr > F
Model	10	669.69	66.96	4.88	0.0026
Error	16	219.58	13.72		
Corrected Total	26	889.27			

$$R^2=0.7531$$

(3-10)式中括號內數值為各係數的標準偏差值，因為因子 D、E 和 F 和其他因子間沒有交互作用關係，因此在此固定因子 D 在中水準，因子 E 為低水準，因子 F 為高水準，也就是因子 D、E 和 F 分別以 0、-1 和 1 代入式(3-10)中，可將式(3-10)簡化為：

$$y = 105.1185 - 1.15556A^2 - 1.37222B^2 + 1.70833AB - 1.01667AC - 3.63333A - 2.93889B + 1.4389C \quad (3-11)$$

雖然上式已將式(3-9)中的 5 個變數簡化為 3 個，但仍相當複雜，因此吾人考慮將固定其中一個因子作為參數值，而討論其他兩變數(因子)與回應值間的關係，並據以判斷最佳回應值之實驗條件。圖 3-56 到 3-58 分別為將 A、B 與 C 視為參數，所得之回應曲面。在圖 3-56 可看出隨著 A 值減小，圖中之回應增加，且回應值最大的區域都維持在因子 B 為低水準，C 為高水準的位置。由圖 3-57 之結果中，吾人發現隨著 B 值的減小，回應值亦隨之增加，同時由回應曲面中發現，回應值最大的區域都維持在 A 為低水準，C 為高水準的區域。而在圖 3-58 結果，則顯示回應值隨著 C 因子的增加而變大，且最大的回應值位在 A 和 B 均為低水準的區域。

綜合以上結果，當以金屬氫化物電極活性物利用率為回應值時，要得到最佳的回應值，其操作條件為因子 A(反應時間)為低水準，因

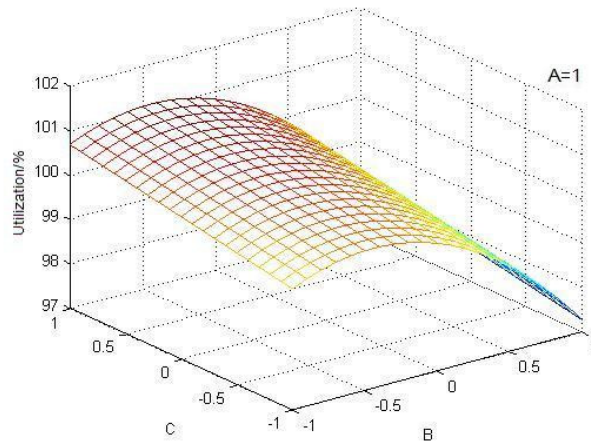
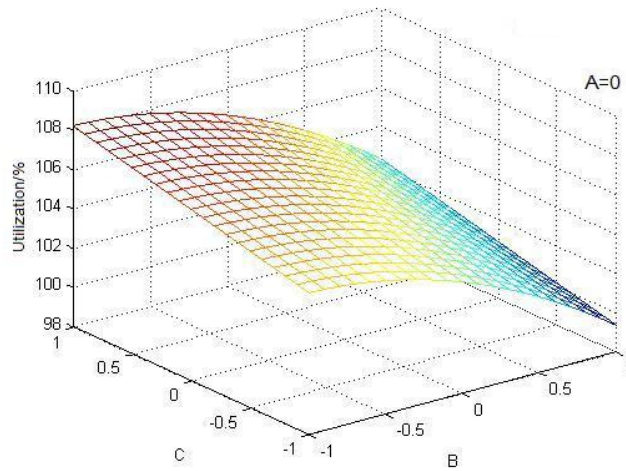
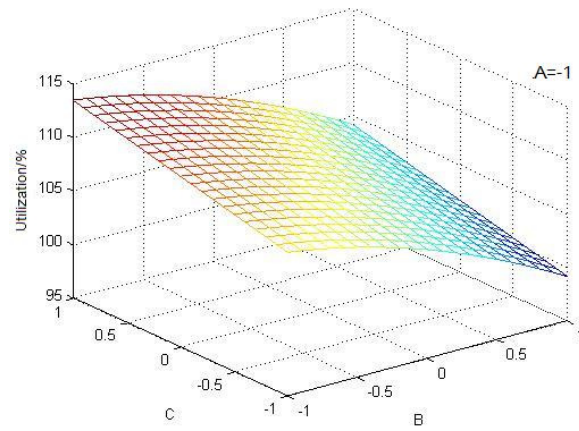


圖 3-56 以因子 A 為參數時，因子 B 與因子 C 對利用率之回應曲面關

係圖

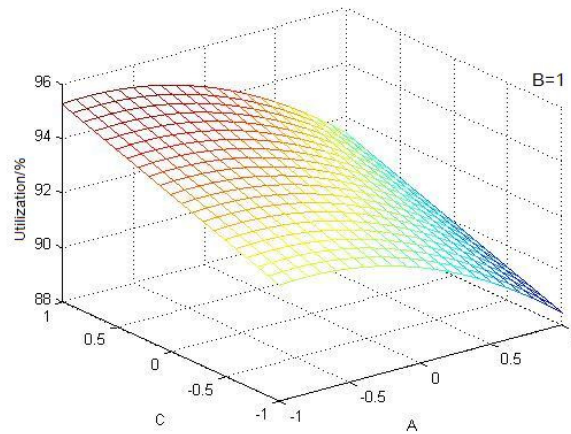
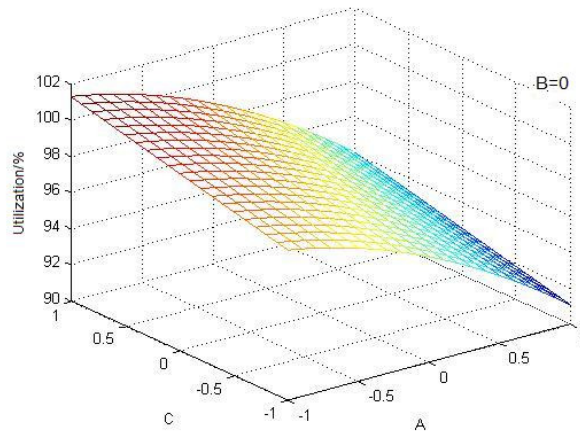
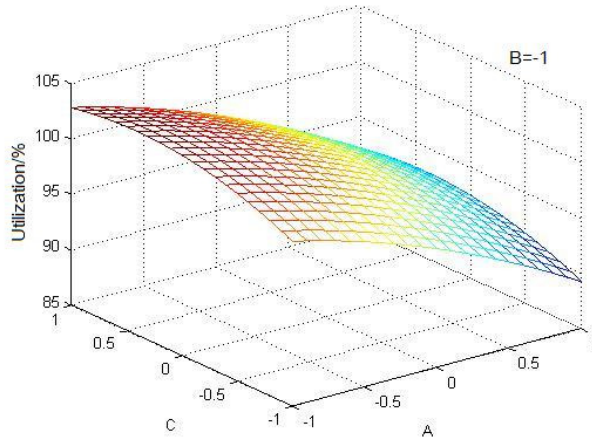


圖 3-57 以因子 B 為參數時，因子 A 與因子 C 對利用率之回應曲面關

係圖

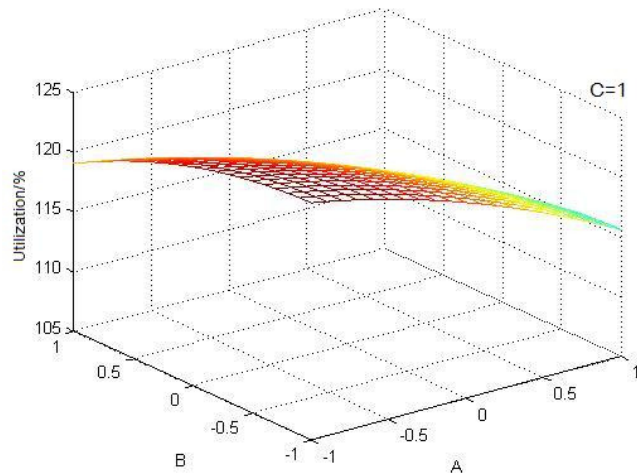
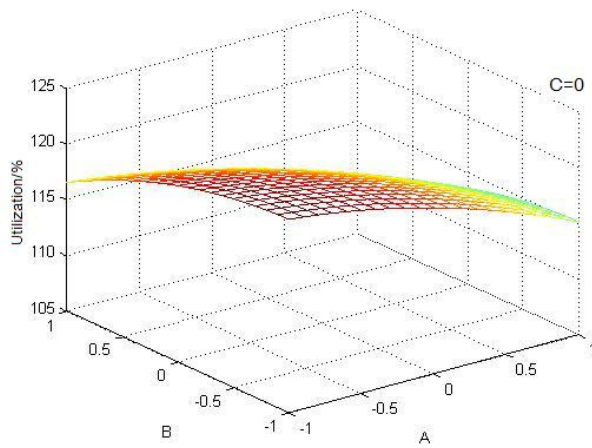
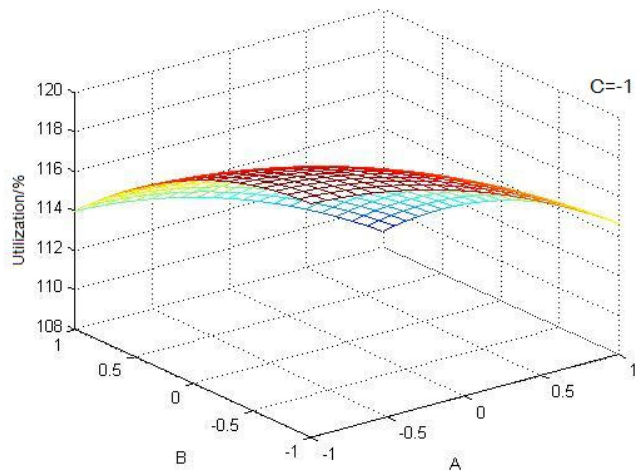


圖 3-58 以因子 C 為參數時，因子 A 與因子 B 對利用率之回應曲面關係圖

係圖

子 B(反應溫度)為低水準，因子 C(金屬氫化物含量)為高水準，因子 D(pH 值)為中水準，因子 E(還原劑濃度)為低水準，因子 F(錯合劑濃度)為高水準。和在 3-2-2-4(a)節裡以 SAS 分析以二成分直交表化學鍍鎳條件修飾之金屬氫化物活化後利用率的結果一致，所有的實驗因子操作條件都往趨向於降低鍍沉積速度的方向，這是因為鍍層對利用率的改善效果不大，而鍍層過厚時反而會影響氫離子的擴散，所以得到此結果。