

鋰電池隔離膜製程運用實驗設計之參數最佳化研究

方正中、楊金山、*王鵬森、許文獻、石玉屏

南臺科技大學工業管理與資訊系

*peng@stust.edu.tw

摘要

本研究運用品管手法之「特性要因圖」找出影響鋰電池隔離膜中段製程之重要品質特性隔膜透氣度及隔膜厚度之關鍵因子，再利用實驗設計中反應曲面法（Response Surface Methodology, RSM）之中央合成設計（Central Composite Design, CCD）進行製程參數最佳化，以降低實驗成本及提高產品良率。經研究結果顯示，隔膜透氣度平均值(秒)由改善前 10.8 秒改善至 9.27 秒（規格中心值為 9 秒），標準差由 0.66 秒改善至 0.56 秒；隔膜厚度平均值(μm) 由改善前 20.43 μm 改善至 20.02 μm （規格中心值為 20 μm ），標準差由 0.18 μm 改善至 0.12 μm 。

關鍵詞：鋰電池、隔離膜、反應曲面法、中央合成設計

Application of Experimental Design for the Parameter Optimization on the Process of Lithium Battery Separators

Jeng-Jung Fang, Jin-Shan Yang, *Peng-Sen Wang, Wen-Hsien Hsu, Yu-Ping Shih

Department of Industrial Management and Information, Southern Taiwan University of Science and Technology

Abstract

In this study, Causes & Effects Diagram was applied to find out the key factors that affect the quality characteristics of the gurley and the thickness of the membrane in the middle of the manufacturing process of lithium battery separator. Moreover, Central Composite Design (CCD), one method of Response Surface Methodology (RSM), was employed to optimize the process parameters in order to improve the production yield and lower the cost. The results showed that the average of membrane gurley (in second) is improved from 10.8s to 9.27s, where its target is 9s, and that its standard deviation is reduced from 0.66s to 0.56s. The average of membrane thickness (in μm) is improved from 20.43 μm to 20.02 μm , with the target of 20 μm , while its standard deviation is also shrank from 0.18 μm to 0.12 μm .

Keywords: Lithium Battery, Lithium Battery Separators, Causes & Effects Diagram, Response Surface Methodology, Central Composite Design

壹、前言

隨著鋰電池的應用及新能源動力電池成長，鋰電池之關鍵材料隔離膜的研發也是鋰電池產業所關注的重點。對於高技術門檻的隔離膜產業，本研究為確認隔離膜研發之製程參數，期望能使隔離膜產品量產並提高製程品質及穩定性。

一、研究背景與動機

隨著 3C 消費電子產品的普及，鋰離子電池的市場規模也不斷的成長。鋰二次電池具備了高能量、高功率、循環壽命長、無記憶效、低自放電及環保性佳等優點，故被廣泛應用於電動汽車及工業用電等系統。

鋰電池的關鍵材料包含罐體包材、正極材料、負極材料、電解液及隔離膜等。其中隔離膜為鋰電池電芯重要組成部件，隔離膜主要的功能在於隔離正負極板，防止正負極接觸而發生短路，並且讓電解液中帶正電之離子可以在隔膜上的微孔自由通過，在正負極間移動形成電池內部導電迴路，而電子則通過外部迴路在正負極間移動形成電流，產生電力提供設備運作。

由於隔離膜製程研發技術門檻高，長期被歐美及日本等大廠寡佔大部份市場，國內電池廠隔離膜需求主要亦仰賴進口。近年來，國內已有廠商成功研發隔離膜並商品化。本研究係以國內隔離膜製造商 A 公司所研發之 PP/PE 複合隔離膜，於前段擠出製膜之後，須確認中段製程定型及熱拉伸工序之參數最佳化並投入量產作業，期望獲得良好及穩定的透氣度及膜厚特性，故成為本研究動機。

二、研究目的

本研究探討多重品質特性之製程參數最佳化問題，將透過中央合成設計，找出符合品質特性要求之因子水準組合，取得製程最佳參數。研究主要目的有兩項：

- (一) 隔離膜新產品於研發試產階段必須先確認樣品之透氣度及厚度達到設計目標規格範圍，本研究利用品管手法與開發人員及機台操作員探討中段製程中影響特性之關鍵因子，再針對關鍵因子進行參數最佳化實驗。
- (二) 運用中央合成設計，配適一個二階模型解決多重品質特性之最佳化方法，除了解決多重品質特性間相關性問題，並同時解決多重品質特性之因子水準組合最佳化衝突。

貳、文獻回顧

一、隔離膜介紹

隔離膜通常被裝配在電池的正極和負極之間，目的是防止兩者因直接接觸而發生短路現象，阻隔電子電導，同時盡可能吸蓄電解液，實現鋰離子在正負極之間的離子傳輸[1]。按照隔膜不同的材料種類和製備工藝，可以將其分為聚烯烴隔膜、不織布膜、無機-有機複合膜等三類[2]。在鋰離子電池中，隔離膜的規格特性指標對電池性能影響很大，主要反應在能量密度、功率密度、迴圈壽命以及電池安全性能等方面[3]。

隔離膜材料必須具有良好的化學穩定性，在鋰離子電池電極反應過程中保有化學惰性，不參與氧化還原反應。並同時在鋰電池充放電過程中，隔離膜材料不發生降解現象，保持一定的機械強度。判斷隔離膜化學穩定性較簡單的方法是測試鋰電池的日曆壽命，鋰電池日曆壽命是指從生產日起至到期日期稱為日曆壽命，計量單位以年計算，這期間包含擱置、高低溫、迴圈、工况模擬、老化等不同測試環節。

高能量密度的鋰電池需要低厚度的隔離膜，但是隔離膜厚度影響隔膜的機械強度及電池安全性，在當前技術條件之下， $25\ \mu\text{m}$ 為隔膜的最適厚度，除此之外，還要求隔離膜厚度具均一性，此條件有利於提高電池的迴圈壽命。

隔膜之透氣度與隔膜之孔徑大小、分佈及孔隙率等關聯都會對電池的電化學產生影響。隔膜的孔徑和孔隙率對電池性能有著不可忽視的影響，孔徑大小影響到隔膜的透過能力，孔徑過小會阻礙鋰離子通過，不利於實現離子電導，孔徑過大可能會使隔膜發生穿孔現象，致使正負極接觸短路，電池發生自放電現象，膜孔應當分佈均勻，否則會使電池內部電流分佈不均，電流密度不一致，在電池長迴圈過程中容易形成可以刺破隔膜的鋰枝晶。當溫度升至隔膜的熱軟化溫度時，隔膜開始收縮，形變的產生會極大的影響電池性能。隔膜性能應該在大的溫度範圍內保持尺寸穩定，熱收縮應盡可能的減小。

隔膜在電解液中應該易於潤濕，這樣有利於電池的注液過程，電解液的充分浸潤可以減少電池的擱置時間，提高生產效率，此外還要求隔膜具有持久的蓄液能力，這樣在電池長迴圈過程中，電池不會因為電解液枯竭而產生提前壽命終結的現象，有利於提高電池的迴圈壽命，隔膜的尺寸形貌應該平整光潔，吸收電解液後不會捲曲。

隔膜的機械強度在一定程度上影響著電池的安全性能，拉伸工藝在降低隔膜厚度的同時也會使隔膜的機械強度大幅降低，當塗覆在集流體表面的活性物質粉體中混有顆粒狀雜質時，凸起的顆粒在外力的作用下極易穿透機械強度偏低的隔膜，造成隔膜的內部短路；此外不正常的使用電池可能導致負極表面鋰枝晶的形成，尖銳的鋰枝晶會刺穿隔膜引發電池短路。隨著鋰離子電池長迴圈充放電的進行，鋰離子電池隔膜會出現老化現象，隔膜的機械強度逐漸減小，在電池的迴圈後期，機械強度偏低的隔膜會影響到電池的安全性能[4]。

二、中央合成設計

中央合成設計 (central composite design, CCD)，將原本的部分因子或全因子設計，再加上軸點 (axial runs) 及中心點 (center points) 合成為一個中央合成設計實驗。增加軸點的設計是為了使二次項 (quadratic terms) 能納入模式中，而增加中心點是為了檢測曲率。中央合成設計配適二階模式具有良好的預測能力，其配適模式可對有興趣的任一組輸入點做預測，且具有相當一致且穩定的變異數[5]。方正中等人[6]使用柏拉圖及特性要因圖，探討影響水產養殖飼料製程的重要品質因素，並透過反應區面法及中央合成設計，找尋最佳化製程參數組合，避免使用傳統經驗或是試誤法所造成之實驗成本及時間的浪費。一般來說中央合成設計包含了三個部分：一個 $2k$ 因子設計 (試驗次數記之為 nf)， $2k$ 個軸點試驗，和 nc 個中心點試驗 (圖 1 為 $k=2$ 和 $k=3$ 個因子的中央合成設計)。

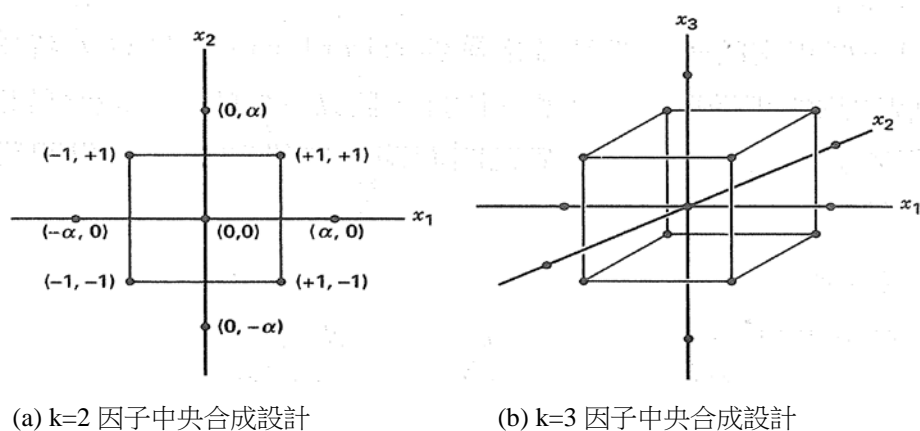


圖 1 $k=2$ 和 $k=3$ 個因子的中央合成設計[7]

三、鋰電池隔離膜相關文獻

徐宗模[8]以共押吹膜 (co-extrusion blowing film) 製程技術搭配薄膜二次拉伸，製備出三層隔離膜，並研究各層厚度設計、拉伸速度比、冷卻速率、二次拉伸等條件對三層隔離膜的孔隙率、微孔尺寸、機械強度、熱閉孔性、熱收縮性等特性等的影響。李允揚[9]設計一可交聯之聚偏二氟乙烯 (PVDF) 複合高分子作為鋰離子二次電池隔離膜材料，期望改善傳統隔離膜受熱收縮所衍生的電池安全問題。游維[10]利用浸漬法製備多成份含聚氧乙烷基 (PEO) 或矽氧烷基高分子凝膠電解質/不織布複合隔離膜，以提昇其作為鋰電池隔離膜之機械性質與熱安定性，並討論其對離子導電度等影響。

Miranda et al. [11] 為了優化鋰離子電池的性能，研究改變分隔膜物理參數 (例如孔隙度，曲折度和厚度) 對電池輸送能力的影響。Nunes-Pereira [12]指出鋰電池隔離膜的熱，機械和電化學性質受填料存在的影響較小，填料類型對鋰電池隔離膜的性能影響較大，以填料蒙脫石 (montmorillonite, MMT) 為填料的碳質多孔聚偏氟乙烯 - 三氟乙烯共聚物 P(VDF-TrFE) 膜性能最好。Ma et al. [13]透過靜電紡絲和熱壓製備了 9 種不同纖維直徑，不同膜孔隙率的聚丙烯腈 (PAN) 奈米纖維膜，研究顯示與商用 Celgard PP 隔離膜相比，熱壓靜電紡 PAN 奈米纖維膜在電池中具有更大的電解質吸收，更高的熱穩定性和更好的電化學性能。

由上面文獻分析可知，有關鋰電池隔離膜製程參數最佳化方面的相關研究，主要聚焦在其物理、化學特性和使用材料方面的研究，對於考量各種因子水準，如溫度和拉伸倍率等製程參數來最佳化鋰電池隔離膜的研究並沒有發現相關的文獻；因此本研究將透過中央合成設計進行製程參數最佳化，以降低實驗成本及提高產品良率。

參、研究方法

本研究依據文獻理論建構執行最佳化實驗方法，首先定義出問題為隔膜製程中多重品質特性所存在的不良問題，並利用品質管理手法之特性要因圖討論出關鍵品質因子，並依據反應曲面法理論步驟選定中央合成實驗設計，規範因子水準及定義實驗執行及檢驗蒐集數據之方法並實際執行實驗，最後利用實驗所獲得之數據分析建構模型得到最佳化參數，本研究的流程如圖 2 所示。

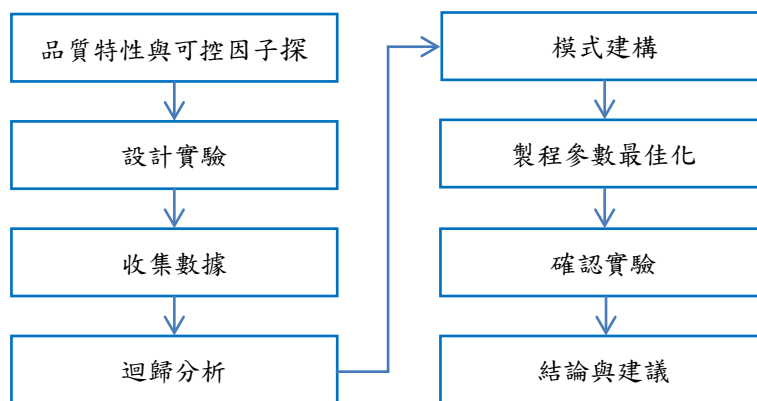


圖 2 研究方法流程圖

一、品質特性與可控因子探討

經個案公司之研發專業人員建議，透氣度與厚度為中段製程中首先要確認之重要特性，與個案公司之研發與製造等相關人員進行品管圈討論，以腦力激盪方式尋找出 A 公司新產品 PP/PE 複合隔離膜之影響透氣度及厚度品質特性之要因，整理出原因與結果繪製出特性要因圖，如圖 3 所示。

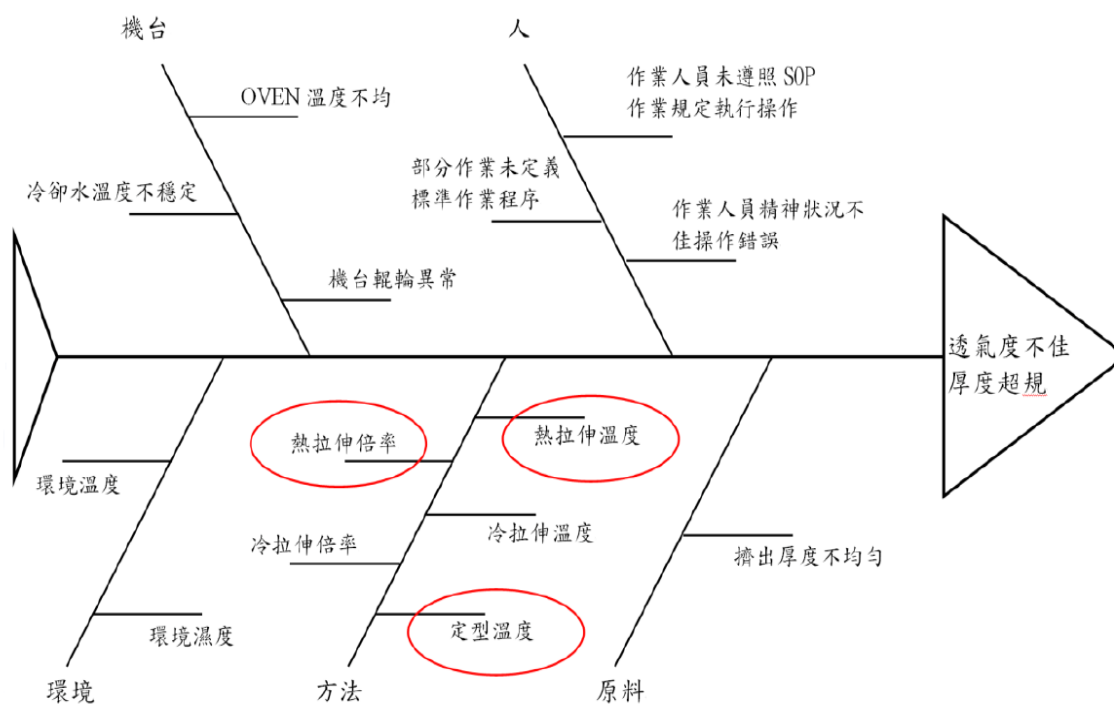


圖 3 隔膜製程透氣度及厚度品質異常特性要因圖

針對各類別的影響因子，考量成本及效率等因素，與專業人員討論後對於影響較大且能有效控制之參數因子選擇定型溫度、熱拉伸溫度、熱拉伸倍率三項參數使用反應曲面法進行改善實驗。

二、反應曲面法 (RSM)

本研究利用反應曲面理論之實驗流程，分別進行以下步驟

(一) 確定因子 (Factor)

找出影響反應曲面之關鍵因子，可蒐集相關數據並利用統計方法等技巧。如果參與實驗之人員具備相關工程技術也可經由專家意見獲得資訊，找出能夠解釋變異之重要因子[14]。本研究經過與專家討論後確定三個關鍵因子為定型溫度 (A)、熱拉伸溫度 (B)、熱拉伸倍率 (C)。

(二) 實驗設計的選擇

本研究使用 CCD 中央合成設計，選用的理由在於其特色是利用兩水準一階模式因子設計開始，然後擴增軸點及更多的中心點而得到一個二階模型，假設一階的資料發現不恰當時，可以再增加軸點與中心點而形成 CCD 也就變成二階模型[15]。

本研究利用統計軟體 Minitab 列出配適二階模型之中央合成設計實驗矩陣，其包含因子設計、軸點設計及中心點設計三個部分，其中分別包括實驗次數有 nf 次因子試驗、 nA 次軸點試驗、 nc 次的中心點試驗，本實驗共有 3 個因子 ($k=3$)，故實驗次數分別為 8 個因子試驗、6 個軸點試驗、6 個中心點試驗，如表 1 所示，並進行三次重複試驗。

表 1 中央合成設計之實驗矩陣

項目	項次	(A) 定型溫度	(B) 熱拉伸溫度	(C) 熱拉伸倍率
F	1	-1	-1	-1
	2	1	-1	-1
	3	-1	1	-1
	4	1	1	-1
	5	-1	-1	1
	6	1	-1	1
	7	-1	1	1
	8	1	1	1
項目	項次	(A) 定型溫度	(B) 熱拉伸溫度	(C) 熱拉伸倍率
A	9	-1.68	0	0
	10	1.68	0	0
	11	0	-1.68	0
	12	0	1.68	0
	13	0	0	-1.68
	14	0	0	1.68
C	15	0	0	0
	16	0	0	0
	17	0	0	0
	18	0	0	0
	19	0	0	0
	20	0	0	0

(三) 選擇適當之水準 (Level)

因子水準的選擇會直接影響到實驗的結果，假設水準範圍設定過寬，反應曲面無法明確找出最適狀態，水準設定過窄也無法反應出各水準變化差異。本研究經由前面步驟確定了關鍵因子後，經由專家建議列出因子可能的實驗範圍值，將範圍值之最大最小值列為軸點設計的 $\pm\alpha$ ，再加入因子試驗及中心點試驗而成為三因子五水準之中央合成設計，可估計模型中之平方項並有效估計二階模型。本研究要觀察的三個因子為定型溫度 (A)、熱拉伸溫度 (B)、熱拉伸倍率 (C)，經由專家建議設定其實驗範圍最大及最小值，再以內插法將實驗矩陣之設定值轉為因子水準實際實驗值，如表 2 所示。

表 2 因子水準實驗值

因子 \ 編碼值	-1.68	-1	0	1	1.68
(A) 定型溫度	115	117	120	123	125
(B) 熱拉伸溫度	115	117	120	123	125
(C) 熱拉伸倍率	175%	183.1%	195%	206.9%	215%

三、品質測量方法與數據分析

產品品質特性是經由作業人員利用專門儀器進行量測來收集數據，本研究由關鍵因子定型溫度 (A)、熱拉伸溫度 (B)、熱拉伸倍率 (C) 依照表 1 中央合成設計矩陣及表 2 因子水準實驗設定值進行中段製

程模擬，每組參數組合取得三個樣本，所有實驗樣本統一由個案公司所提供之高低溫拉力試驗機進行模擬試產。

量測數據方面，透氣度使用個案公司所提供之 Gurley 4150 高壓透氣度儀量測，每個樣本量測三點取平均，單位以每 10c.c./秒記錄數據。厚度量測使用 ProGage 電子測厚儀，每個樣本量測 10 點取平均，單位以 μm 記錄數據。

由於實驗設計須使用較複雜的迴歸分析及變異數分析等統計方法，隨著資訊科技的進步，專業統計軟體也日趨成熟，這些需要複雜計算的數據分析都可以交由如 SAS、Minitab、Statistica 等統計軟體計算，可有效率的計算二次複迴歸方程式或線性方程式，了解各因子間交互作用及顯著程度，並免除人為計算錯誤等問題發生。本研究使用 Minitab 進行反應曲面法配適二階模型，以迴歸相關係數分析了解各因子顯著性。

四、最佳值決定

Derringer and Such [16]的聯立最佳化技術 (simultaneous optimization technique) 是處理多種反應最佳化的其中一種有用的方法。其所使用之渴望函數 (desirability function) 有助於找到多重反應最佳化。每一個個別反應 y_i 轉換為一個別渴望函數 d_i ，則渴望函數 d_i 會在 $0 \leq d_i \leq 1$ 之間變化。當達到目標值 $d_i=1$ ，超出可接受範圍時 $d_i=0$ ，整體的渴望函數為 $D=(d_1 \cdot d_2 \cdot d_m)^{1/m}$ [7]。

當反應值 y 是望日時目標值為 T ，假設目標在 L 與 U 之間， r_1 與 r_2 分別為 L 與 U 之權重，使用者依照該品質特性對於產品的重要程度而設定不同權重，兩邊渴望函數如 (1) 式所示：

$$d = \begin{cases} 0 & y < L \\ \left(\frac{y-L}{T-L}\right)^{r_1} & L \leq y \leq T \\ \left(\frac{U-y}{U-T}\right)^{r_2} & T \leq y \leq U \\ 0 & y > U \end{cases} \quad (1)$$

當反應值 y 是望大時目標值為 T ，假設目標 $T > y > L$ ，其渴望函數如 (2) 式所示：

$$d = \begin{cases} 0 & y < L \\ \left(\frac{y-L}{T-L}\right)^r & L \leq y \leq T \\ 1 & y > T \end{cases} \quad (2)$$

當反應值 y 是望小時目標值為 T ，假設目標 $T < y < U$ ，其渴望函數如 (3) 式所示：

$$d = \begin{cases} 1 & y < T \\ \left(\frac{U-y}{U-T}\right)^r & T \leq y \leq U \\ 0 & y > U \end{cases} \quad (3)$$

當權重 $r=1$ 時渴望函數為直線， $r>1$ 表示當愈接近目標愈好強調， $0<r<1$ 表示強調愈接近下界 L 值時愈不重要。

肆、實驗數據分析

一、製程實驗結果

由圖 3 影響隔膜透氣度及厚度超規之特性要因圖的關鍵因子有 (A) 定型溫度、(B) 熱拉伸溫度、(C) 熱拉伸倍率。在考慮已知條件下利用反應曲面法之中央合成設計列出三個關鍵因子之實驗矩陣。中央合成設計配適的二階模型能藉由迴歸模式判斷出重要的因子及因子間交互作用再進行預測並找出最佳點，本研究為 3 因子 CCD 實驗設計，共有 20 個實驗點，為增加實驗之可靠度每個實驗點重複 3 次實驗，共收集 60 組實驗數據。

本實驗共有兩個反應變數(品質特性)，分別為隔膜透氣度 (Gurley) (Y1) 及隔膜厚度 (Y2)。第一個反應變數隔膜透氣度 (Y1)，其實驗數據收集如表 3 所示，根據中央合成實驗設計所獲得資料，配適出隔膜透氣度 (Y1) 反應值的二階模型，迴歸相關係數如圖 4 所示。

表 3 隔膜透氣度 (Y1) 實驗數據

FACTOR						
RUN	A	B	C	Y11	Y12	Y13
1	-1	-1	-1	14.32	14.54	14.37
2	1	-1	-1	13.31	12.56	12.68
3	-1	1	-1	13.52	13.11	14.13
4	1	1	-1	8.29	9.33	8.02
5	-1	-1	1	12.71	12.67	12.22
6	1	-1	1	12.91	12.73	13.26
7	-1	1	1	13.96	14.32	13.87
8	1	1	1	10.90	10.24	11.41
9	-1.68	0	0	15.73	15.57	17.19
10	1.68	0	0	11.97	11.68	12.55
11	0	-1.68	0	12.64	12.29	11.76
12	0	1.68	0	9.21	9.59	9.03
13	0	0	-1.68	12.02	12.33	11.56
14	0	0	1.68	13.08	11.80	12.06
15	0	0	0	9.79	11.10	11.11
16	0	0	0	11.37	10.14	11.56
17	0	0	0	11.08	10.66	10.98
18	0	0	0	11.76	10.98	10.66
19	0	0	0	10.22	10.36	11.21
20	0	0	0	10.37	10.93	9.64

隔膜透氣度 (Y1) 反應曲面迴歸模式為：

$$Y1=10.7711-1.1902A-0.7823B+1.1904A^2+0.4935C^2-0.8902A*B+0.4783A*C+0.5648B*C$$

由圖4得知，P值<0.05判定為重要因子項次有因子A、因子B、A*A、C*C、A*B、A*C、B*C，而由R-Sq=93.47%可知該迴歸模式解釋的總變異達到90%以上，是個相當有效的模式。

Estimated Regression Coefficients for Y1

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	10.7711	0.11948	90.154	0.000
A	-1.1902	0.07927	-15.015	0.000
B	-0.7823	0.07927	-9.869	0.000
C	0.1162	0.07927	1.466	0.149
A*A	1.1904	0.07717	15.427	0.000
B*B	0.0021	0.07717	0.027	0.979
C*C	0.4935	0.07717	6.396	0.000
A*B	-0.8902	0.10357	-8.596	0.000
A*C	0.4783	0.10357	4.618	0.000
B*C	0.5648	0.10357	5.453	0.000

S = 0.507387 PRESS = 17.8379
 R-Sq = 93.47% R-Sq(pred) = 90.95% R-Sq(adj) = 92.29%

圖4 隔膜透氣度(Y1)迴歸模式分析表

第二個反應變數為隔膜厚度(Y2)，其實驗數據收集如表4所示，根據中央合成實驗設計所獲得資料，配適出隔膜厚度(Y2)反應值的二階模型，迴歸相關係數如圖5所示。

表4 隔膜厚度(Y2)實驗數據

FACTOR						
RUN	A	B	C	Y21	Y22	Y23
1	-1	-1	-1	20.30	20.24	20.34
2	1	-1	-1	20.74	20.42	20.62
3	-1	1	-1	20.76	20.69	20.49
4	1	1	-1	21.19	21.17	21.41
5	-1	-1	1	20.17	20.01	20.23
6	1	-1	1	20.24	20.29	20.14
7	-1	1	1	19.41	19.45	19.40
8	1	1	1	19.98	20.17	20.08
9	-1.68	0	0	20.08	20.12	20.36
10	1.68	0	0	20.67	20.69	20.58
11	0	-1.68	0	20.28	20.11	20.04
12	0	1.68	0	20.16	19.99	20.26
13	0	0	-1.68	20.97	20.97	20.99
14	0	0	1.68	19.97	19.84	19.84
15	0	0	0	20.42	20.29	20.40
16	0	0	0	20.45	20.38	20.31
17	0	0	0	20.50	20.34	20.32
18	0	0	0	20.44	20.33	20.24
19	0	0	0	20.54	20.43	20.42
20	0	0	0	20.46	20.42	20.37

隔膜厚度 (Y2) 反應曲面迴歸模式為：

$$Y_2 = 20.3914 + 0.1778A - 0.3494C - 0.0882B^2 + 0.1107A \cdot B - 0.2357B \cdot C$$

由圖 5 得知，P 值 < 0.05 判定為重要因子的項次有因子 A、因子 C、B*B、A*B、B*C，而由 R-Sq=94.08% 可知該迴歸模式解釋的總變異達到 90% 以上，是個相當有效的模式。

Estimated Regression Coefficients for Y2

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	20.3914	0.02409	846.350	0.000
A	0.1778	0.01599	11.124	0.000
B	0.0103	0.01599	0.642	0.524
C	-0.3494	0.01599	-21.859	0.000
A*A	0.0108	0.01556	0.693	0.491
B*B	-0.0882	0.01556	-5.669	0.000
C*C	0.0145	0.01556	0.935	0.354
A*B	0.1107	0.02089	5.301	0.000
A*C	-0.0210	0.02089	-1.008	0.318
B*C	-0.2357	0.02089	-11.286	0.000

S = 0.102320 PRESS = 0.797444
 R-Sq = 94.08% R-Sq(pred) = 90.98% R-Sq(adj) = 93.01%

圖 5 隔膜厚度 (Y2) 迴歸模式分析表

二、殘差分析

實驗設計假設誤差須符合常態、變異數固定且各誤差相互獨立，利用 Minitab 所分析之圖 6 隔膜透氣度 (Y1) 殘差綜合分析圖及圖 7 隔膜厚度 (Y2) 殘差綜合分析圖，可簡易快速針對實驗設計三大假設進行分析：

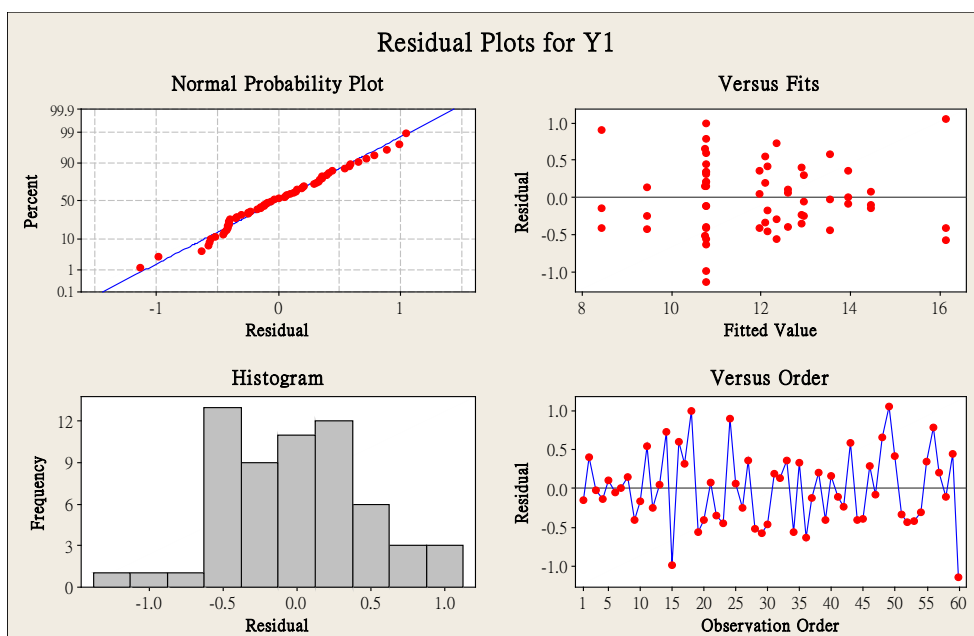


圖 6 隔膜透氣度 (Y1) 殘差綜合分析圖

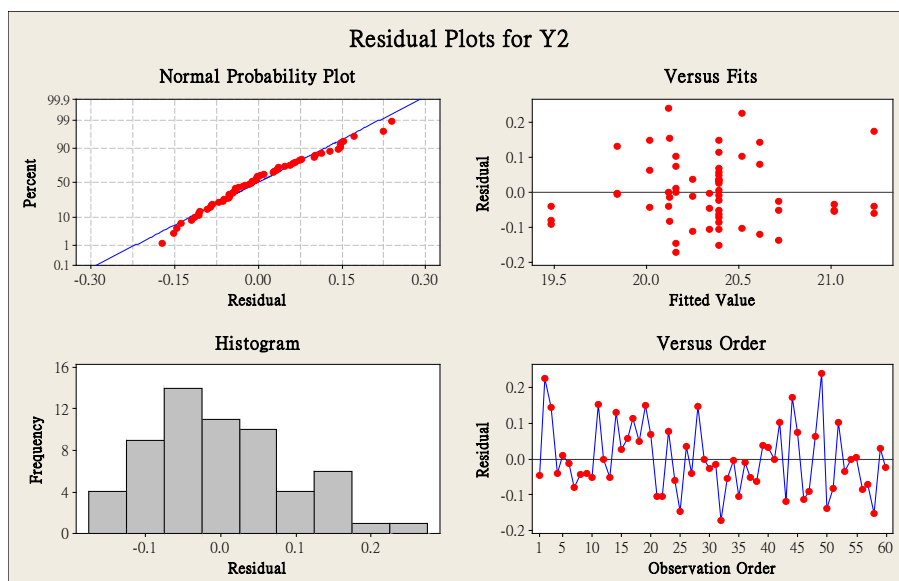


圖 7 隔膜厚度 (Y2) 殘差綜合分析圖

(一) 常態檢定

觀察殘差綜合分析圖之 Normal Probability Plot 可看到隔膜透氣度 (Y1) 及隔膜厚度 (Y2) 各殘差點皆分佈於一直線附近，故可判斷隔膜透氣度及厚度之殘差皆符合常態分佈。

(二) 變異數固定性檢定

觀察殘差綜合分析圖之 Versus Fits 可看到隔膜透氣度 (Y1) 及隔膜厚度 (Y2) 各殘差值之變異數並沒有明顯隨著估計值變大而增加或減少，因此隔膜透氣度及厚度之殘差變異數為固定。

(三) 獨立性檢定

觀察殘差綜合分析圖之 Versus Order 可看到隔膜透氣度 (Y1) 及隔膜厚度 (Y2) 各殘差值於基線 0 上下隨機跳動且均勻散佈無明顯趨勢，故可判定隔膜透氣度及厚度之殘差互為獨立。

三、反應曲面最佳解

Desirability Function 可用於求取多重目標特性之反應曲面最佳解，該函數主要觀念是利用數學的轉換，將原本多反應(Multi-response)問題轉換為單一反應(Single Response)問題。根據表 5 的規格範圍與目標值以 Desirability Function 求解，利用統計軟體計算後獲得最佳參數之實驗矩陣編碼值，再經由內插法將編碼值轉換為各因子最佳參數真實值如表 6 所示。

表 5 反應變數規格值與目標值

反應變數	規格值	目標值
隔膜透氣度 (Y1)	上限 11(秒)	9(秒)
隔膜厚度 (Y2)	19.5~20.5(μm)	20(μm)

表 6 最佳參數值

反應變數	編碼值	真實值
(A) 定型溫度	0.7469	122.22 度
(B) 熱拉伸溫度	1.6818	125 度
(C) 熱拉伸倍率	0.5803	201.91%

四、確認實驗

經過統計軟體分析預測獲得最佳參數值後，需要進行確認實驗加以驗證該因子最佳參數組合是否有效且在合理範圍，才可確認此參數組合適用於製程作業投產。首先以最佳參數值作為確認實驗參數組合，利用Minitab統計軟體求出該參數組合之信賴區間(CI)及預測區間(PI)如表7所示。

表7 最佳參數之信賴區間(CI)及預測區間(PI)

反應變數	95% CI	95% PI
隔膜透氣度 (Y1)	(8.52844, 9.69214)	(7.93677, 10.2838)
隔膜厚度 (Y2)	(19.8827, 20.1173)	(19.7633, 20.2367)

接著將最佳參數組合投入實驗試產，試產實驗在固定其他參數情況下調整定型溫度、熱拉伸溫度、熱拉伸倍率三項關鍵因子使用最佳參數值，以該參數組合進行實驗，將實驗結果針對隔膜透氣度及厚度兩項品質特性進行檢測，共計進行 20 組實驗樣本。

- (一) 反應變數Y1最大值為10.07秒、最小值為8.31秒，皆在其95%的預測區間 (PI) 之範圍內 (7.93677, 10.2838)。
- (二) 反應變數Y1平均值為9.24秒亦在其95%的信賴區間(CI)之範圍內 (8.52844, 9.69214)。
- (三) 反應變數 Y2 最大值為 20.17 μm 、最小值為 19.87 μm ，皆在其 95%的預測區間 (PI) 之範圍內 (19.7633, 20.2367)。
- (四) 反應變數 Y2 平均值為 20.05 μm 亦在其 95%的信賴區間(CI)之範圍內 (19.8827, 20.1173)。

根據結果表示預測方程式為有效的。

五、田口參數設計

另一個常用的方法為 Taguchi's SN (signal-to-noise ratio)，田口建議選擇一個適當的 SN 比來分析變異，這些 SN 比率來源於二次損失函數。其中有三種被廣泛的應用[7]，它們是：

(一)望目型 (Nominal the best)

$$SN_T = 10 \log_{10} \frac{\bar{y}^2}{S^2} \quad (4)$$

(二)望大型 (Larger the better)

$$SN_L = -10 \log_{10} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (5)$$

(三)望小型 (Smaller the better)

$$SN_S = -10 \log_{10} \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right) \quad (6)$$

這些 SN 比都是以分貝為單位，我們會用 SN_T 如果是一個特定目標值的變異， SN_L 如果系統的反應是越大越好，和 SN_S 如果系統的反應是越小越好。在本研究中，由於 CCD 設計不是一個均衡設計(Balanced design)，因此只利用其因子設計部分進行田口分析以便與中央合成設計比較其優劣，我們設定隔膜透氣度 (Y1) 為望小，隔膜厚度 (Y2) 為望目特性，經由 Minitab 軟體，我們得到最佳參數定型溫度為 123 度、熱拉伸溫度為 123 度、熱拉伸倍率為 183.1%。在此參數條件下的 Y1 平均值為 14.05、標準差為 0.23，Y2 平均值為 19.42、標準差為 0.37。

伍、結論

本研究運用品管手法找出影響重要品質特性之關鍵因子，再利用實驗設計中反應曲面法之中央合成設計進行製程參數最佳化，找出最佳製程參數組合及反應值，降低實驗成本提高研發效率，且有效達到製程品質良率及穩定提升。以下歸納本研究結論：

- (一) 本研究經過與專家討論出首先需要改善之重要品質特性為隔離膜透氣度及厚度，利用品管手法中的特性要因圖找出影響該品質特性之關鍵因子有「定型溫度」、「熱拉伸溫度」、「熱拉伸倍率」三項，對於未來隔膜透氣度及厚度之品質控制需求時可針對關鍵因子間關係進行探討。
- (二) 取得關鍵因子可進而利用實驗設計方法改善提升品質特性，本研究利用反應曲面法列出實驗矩陣，並加入中央合成設計法配適二階迴歸模式快速且準確的考慮因子間交互作用關係中取得多重品質特性之最佳參數。如表 8 所示改善後最佳參數值為定型溫度=122.22 度、熱拉伸溫度=125 度、熱拉伸倍率=201.91%，並經過確認實驗預測與確認該參數組合之有效性，有效降低研發實驗及時間成本的浪費。

表8 製程改善前、改善後和田口方法參數比較表

	定型溫度	熱拉伸溫度	熱拉伸倍率
改善前參數	120度	120度	195%
改善後參數 (CCD)	122.22度	125度	201.91%
田口方法	123	123	183.1%

- (三) 利用本研究所得最佳參數組合投入試產實驗，在固定其他製程參數下提升了隔膜透氣度及厚度之品質。於本研究之前品質特性須透過研發與現場作業人員不斷測試修正參數控制品質穩定性，經本研究改善後如表 9 所示，隔膜透氣度平均值(10c.c./秒)由改善前 10.8 秒改善至 9.27 秒（規格中心值為 9 秒），標準差由 0.66 秒改善至 0.56 秒；隔膜厚度平均值(μm) 由改善前 20.43 μm 改善至 20.02 μm （規格中心值為 20 μm ），標準差由 0.18 μm 改善至 0.12 μm ，有效提升該產品之品質穩定性及良率。表 9 亦顯示使用中央合成設計其隔膜透氣度和隔膜厚度所得之成效均較田口方法為佳。

表9 製程改善前、改善後和田口方法對隔膜透氣度及厚度比較表

	隔膜透氣度(10c.c./秒) 規格中心：9秒		隔膜厚度(μm) 規格中心：20 μm	
	AVG	STD	AVG	STD
改善前	10.8	0.66	20.43	0.18
改善後 (CCD)	9.27	0.56	20.02	0.12
田口方法	14.05	0.23	19.42	0.37

參考文獻

- [1] S. S. Zhang. (2007). A review on the separators of liquid electrolyte li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 164, 351–364.
- [2] M. J. Weight. (1991). Recent advances in polyethylene separator technology, *Journal of Power Source*, 34, 257–268.
- [3] M. C. Cha, Y. Lim and J. Y. Chang (2015). Preparation of microporous polymers in the form of particles and a thin film from hyperbranched polyphenylenes, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 53(20), 2336–2342.
- [4] 巫曉鑫、吳水珠、趙建青與曾鈞 (2012)。鋰離子電池聚烯烴隔膜改性及功能化研究。合成材料老化與應用，41(4)，43-48。
- [5] G. E. P. Box, and K. B. Wilson (1951). On the experimental attainment of optimum conditions, *Journal of the Royal Statistic Society*, 13, 1–45.
- [6] 方正中、楊金山、王鵬森與吳建興 (2016)。應用中央合成設計於水產養殖飼料製程參數最佳化之研究。計量管理期刊，13(1)，1–12。
- [7] D. C. Montgomery. (2017). Design and analysis of experiment (9th Ed.). New York, NY: John Wiley and Sons.
- [8] 徐宗模 (2012)。PP/HDPE/PP 微多孔膜之製備及作為鋰電池隔離膜之研究(碩士論文)。國立高雄應用科技大學，高雄。
- [9] 李允揚 (2016)。可交聯的聚偏二氟乙烯高分子之合成及作為鋰離子電池隔離膜之應用研究(碩士論文)。國立清華大學，新竹。
- [10] 游維 (2016)。聚丙烯不織布/熱固型凝膠複合鋰電池隔離膜(碩士論文)。國立臺北科技大學，台北。
- [11] D. Miranda, C. M. Costa, A. M. Almeida, and S. Lanceros-Méndez. (2015). Modeling separator membranes physical characteristics for optimized lithium ion battery performance, *Solid State Ionics*, 278, 78–84.
- [12] J. Nunes-Pereira, M. Kundu, A. Gören, M. M. Silva, C. M. Costa, L. Liu, and S. Lanceros-Méndez. (2016). Optimization of filler type within poly (vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) composite separator membranes for improved lithium-ion battery performance, *Composites Part B: Engineering*, 96, 94–102.
- [13] X. Ma, P. Kolla, R. Yang, Z. Wang, Y. Zhao, A. L. Smirnova, and H. Fong. (2017). Electrospun polyacrylonitrile nanofibrous membranes with varied fiber diameters and different membrane porosities as lithium-ion battery separators, *Electrochimica Acta*, 236, 417–423.
- [14] M. Giovanni. (1983). Response surface methodology and product optimization, *Food Technology*, 37(11), 41–45.
- [15] J. A. Cornell. (1994). How to apply response surface methodology, *American Society for Quality Control*, 8, 21–29.
- [16] G. Derringer, and R. Suich. (1980). Simultaneous optimization of several response variables, *Journal of Quality Technology*, 12, 214–242.