

鋰二次電池集電柄在高電壓下的電化學腐蝕動力學研究  
(Studies on the Corrosion Kinetics of Current Collectors in  
Lithium Secondary Batteries)

計劃編號: NSC88-2214-E-032-005

執行期限: 87/08/01~88/07/31

(延期至 89/01/31)

主持人: 張裕祺 職稱: 教授

執行機構及單位: 淡江大學化學工程學系

### 一、中文摘要

本研究旨為因應高電壓陰極材料的開發，所衍生的充、放電過程中集電柄腐蝕問題。在研究中利用鉑電極確立溶劑及電解質的陽極極化特徵。然後以穩態動電位掃描法測求鎳、銅、鋁在 PC/LiClO<sub>4</sub> 及 EC-DEC/LiPF<sub>6</sub> 中的極化特徵，並解析其程序，瞭解電解質係先吸附於電極，再以二段吸附-反應方式和電極反應而致準鈍化或鈍化。另外本研究亦以恆電流階躍及定電量方波脈衝等暫態方法測求集電柄在相應系統中的極化電阻、交換電流密度及介面電容等基本動力學及界面參數。

關鍵詞：銅、鎳、鋁腐蝕，非水溶液，動力參數。

### Abstract

The corrosion of current collectors in lithium secondary batteries has long been a concern due to the high cell voltage of the batteries and the very small thickness of the current collectors. Potentiodynamic anodic polarization tests were used to examine the corrosion behavior of Cu, Ni and Al in PC/LiClO<sub>4</sub> and EC-DEC/LiPF<sub>6</sub> solutions. We carefully analyzed the characteristics of the polarization curves and identified the mechanistic aspects of the systems. The dependence of the peak current on the concentration of the electrolyte can be explained via the proposed model. We also determined the kinetic parameters (such as polarization resistances and exchange current densities) and interfacial parameters (double layer capacitances) for the above-mentioned systems. The results obtained are of use for fur-

ther characterizing the corrosion mechanisms of current collectors in relevant systems and provide useful information for the development of lithium secondary battery systems.

Keywords: Cu, Ni, Al corrosion, non-aqueous solutions, kinetic parameters.

(附註：本研究計劃提出時係基於參加中央大學化工系費定國教授主持的整合型計劃考量，但核准時則是劃歸為個別型計劃。本人感謝國科會對其研究的支持，但由於性質的變更卻也失去部分和原來整合群中其他成員的研究交流機會。)

### 二、緣由與目的

開發能量密度高，使用壽命長，安全性佳及價格低廉的鋰二次電池，在消費性電子產品及其他方面的應用極具重要意義。近年來備受注目的鋰離子電池，其研究重點之一即是高電壓陰極材料的開發，但是伴隨此發展趨勢之相應亟待解決的事是電池內的集電柄金屬元件在高電壓充、放電時的腐蝕及相關電化學反應的問題。此等金屬集電材料的腐蝕會導致電池內阻的增加，而其產物則可促成電極活性物的劣化及電解質的額外損耗。又通常集電柄所用金屬皆薄(約 25 μm)，但鋰二次電池使用期限常要求長達數年，若在高電壓操作下發生腐蝕，則完整系統設計目標將無法達成。

由於金屬材料在非水溶液系統的研究迄今仍很不充分，而近年來若干初步研究顯示鋰二次電池的集電柄確會發生腐蝕，例如鋁被證實發生局部穿孔腐蝕，而銅則有環境促進裂蝕問題。因此探討常用集電材料在若干鋰

二次電池常用的有機溶劑及無機電解質所構成系統中於高操作電壓下的腐蝕及相關電化學反應問題確有其必要性。

本研究針對此，配合過去參與“新型鋰二次電池之基礎研究”所得經驗，以銅、鎳、鋁三種集電材料為對象探討其等在 PC/LiClO<sub>4</sub> 及 EC-DEC/LiPF<sub>6</sub> 系統的電化學腐蝕行為及測求交換電流密度、電雙層電容、反應階數等相關動力參數，以提供鋰離子電池(高電壓系統類)系統設計所需數據。

### 三、結果與討論

本研究以電化學穩態(準穩態動電位掃描法)及暫態(恆電流階躍法及定電量方波脈衝法)量測方法互相配合，探討常用集電柄金屬材料銅、鎳、鋁在不同非水電解質溶液系統中，於高電壓下的腐蝕及相應極化行為，已究明鹽膜形成程序特徵，並量取相關動力學參數。爰簡述本研究各主要結果如下。

本研究首先以鉑為工作電極，測求純溶劑(PC 及 EC/DEC)及含電解質的溶液(PC-LiClO<sub>4</sub> 及 EC-DEC/LiPF<sub>6</sub> 為主)的基本極化曲線，以資參考比對之用。研究結果顯示在添加電解質後(PC/1M LiClO<sub>4</sub> 及 EC-DEC/LiPF<sub>6</sub> 皆同)在約 3.2V(vs. Li)處呈現一微小之峰。因為在僅有溶劑時，此峰並不出現，而峰電流和所用的電位掃描速率成正比，且又和電解質之濃度無關，因而研判應為吸附峰，即電解質在此電位會開始吸附於鉑電極上，隨後在較高電位進行分解(如 PC/LiClO<sub>4</sub> 約在 4.3V，而 EC-DEC/LiPF<sub>6</sub> 約在 4.5V)。圖 1 例示典型 PC/1M LiClO<sub>4</sub> 之 CV 圖，其基本特徵和 Tobishima et al.[1, 2]所得相似，但異於 Ossola et al.[3]的結果。

典型銅在 PC/LiClO<sub>4</sub> 中之陽極極化行為示如圖 2，由圖可知在約 5.7V 出現峰電流，隨後呈振盪，但未有真

正之鈍化(迄 7V vs. Li 為止)。比對鉑電極的結果及在純 PC 的 Cu 極化行為，可推知自 3.7V 開始之激烈反應係由於銅和 LiClO<sub>4</sub> 反應(即為鹽膜)的結果，其中僅有很小之份量係由於 Cu 和 PC 的反應之貢獻。Chen et al. [4]亦曾報導銅在 P(EO)<sub>8</sub>LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 系統中呈現振盪特徵。我們的實測亦發現此臨界峰高(即峰電流)隨溶液攪拌的增強而增大，此程序顯係受質傳所制約；另外峰高卻隨電解質濃度之提高而降低(圖 3)。

至於 Ni 在 PC/LiClO<sub>4</sub> 中的極化行為亦頗相似，在約 5.8V 出現臨界峰(但無振盪現象)，亦無真正鈍化發生(圖 4)。本研究亦發現臨界峰電流隨電解質濃度增高而降低(圖 5)，但峰電位則反而降低(圖 6)。

在 EC-DEC/LiPF<sub>6</sub> 系統中，Cu 及 Ni 的陽極極化行為頗相似(圖 7 及圖 8)，二者皆發生真正的鈍化。其臨界峰電流亦隨電解質濃度升高而降低。此外我們亦研究水分對 Ni 鈍化的影響。

關於上述各系統中的共通現象：“臨界峰電流隨電解質之濃度的提高而降低”，頗值注意。這表示質傳並非主控因素(若是，則峰電流應隨電解質濃度提高而等比例增大)，雖然研究亦顯示峰電流隨溶液攪拌增強而增大(此表程序部分受質傳影響)。我們經理論推導發現此現象可用二階段吸附—反應模式導出具體公式予以說明[5, 6, 7]。

鋁在 PC/LiClO<sub>4</sub> 及 EC-DEC/LiPF<sub>6</sub> 中的陽極極化行為迥異於銅及鎳在相應系統中的情形(圖 9 及圖 10)，其反應電流值遠較銅及鎳為小，顯示此集電材料的穩定性極佳。又這些實測結果雖顯示有極小之反應電流存在，但並無任何鈍化現象(迄 8V vs. Li)。

銅、鎳、鋁等集電材料在鋰二次電池適用之非水溶液系統中的腐蝕，雖有少數定性的研究報導[4, 8, 9, 10]，但乏具體之電化學動力學參數的報導。本研究利用恆電流階躍法求取極化電阻 R<sub>p</sub>，並據以換算交換電流密

度，其結果示如表 1。這些數據顯示  $R_p$  及  $i_0$  基本上不隨電解質濃度而變化，且在相同系統中 Cu 的  $i_0$  大於 Ni 者，表示 Cu 在高電壓下腐蝕較快。又就不同系統言，銅及鎳在 EC-DEC/LiPF<sub>6</sub> 中之  $i_0$  又總大於在 PC/LiClO<sub>4</sub> 中者，顯示前者較後者反應性較強。

集電材料的界面電容數據尚未見有所報導，本研究利用定電量方波脈衝法測求界面電容，其值示如表 2。這些數據顯示， $C_{dl}$  之值為電解質之極弱函數，而 Cu 者恆大於 Ni。

值得提及的是鋁系統的反應電流大小 ( $\mu A$  級) 超過本研究室暫態量測設備的讀取極限，是而無法由恆電流階躍法及定電量方波脈衝法測求  $R_p$ ,  $i_0$  及  $C_{dl}$  之值，僅能依穩態極化曲線推估。

#### 四、參考文獻

1. S. I. Tobishima, J. Yamaki, A. Yamaji, and T. Okada, *J. Power Sources*, **13**, 261 (1984).
2. S. I. Tobishima and T. Okada, *Electrochim. Acta*, **30**, 1715 (1985).
3. F. Ossola, G. Pistoia, R. Seeber, and P. Ugo, *Electrochim. Acta*, **33**, 47 (1988).
4. Y. Chen, T. M. Devine, J. W. Evans, *Extended Abstracts of Battery Division*, NO. 85, San Antonio, Texas, Oct. 6-11, 1996, The Electrochemical Society, Inc. (1996).
5. Yu-Chi Chang, unpublished results, 1999. (manuscript for possible publication in preparation)
6. 張裕祺, 柯明璋, 化學工程技術研討會專輯, 第 373-376 頁, 高雄, Nov. 26-27, 1999。
7. 張裕祺, 李光健, 化學工程技術研討會專輯, 第 409-412 頁, 高雄, Nov. 26-27, 1999。
8. L. Lengrand, E. Chassaing, A. Chausse, and R. Messina, *Electrochim. Acta*, **43**, 3109 (1998).
9. J. W. Braithwaite, A. Gonzales, G. Nagasubramanian, S. J. Lucero, D.

E. Peebles, J. A. Ohlhausen, and W. R. Cieslak, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 448 (1999).

10. Y. Chen, T. M. Devine, J. W. Evans, O. R. Monteiro, and I. G. Brown, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1310 (1999).

#### 五、圖表

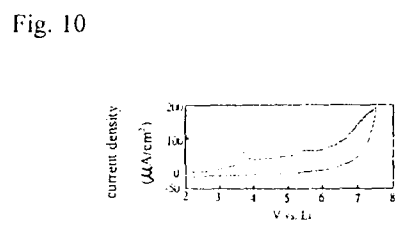
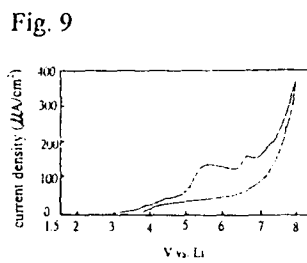
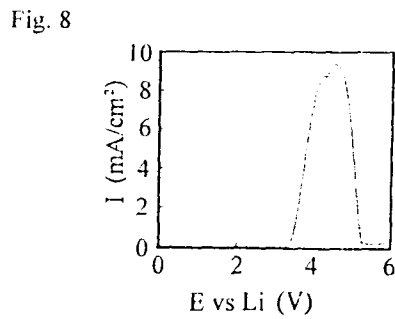
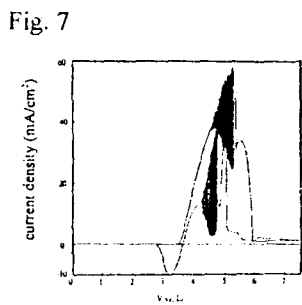
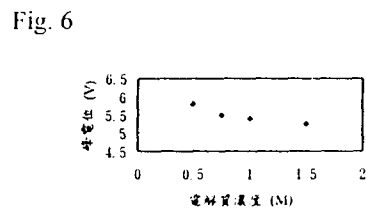
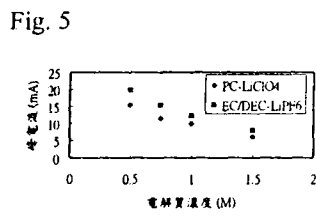
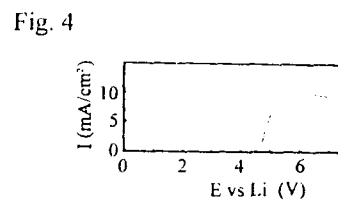
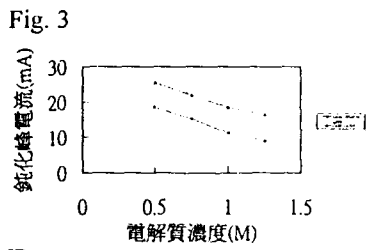
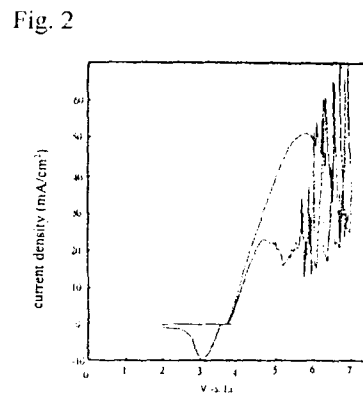
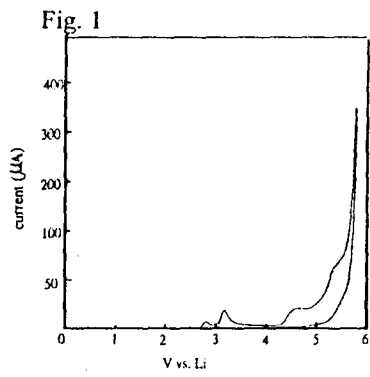
表 1. Cu, Ni 的動力學參數數據 ( $i_0$  (mA/cm<sup>2</sup>), 交換電流密度;  $R_p$  ( $\Omega$ cm<sup>2</sup>), 極化電阻)

電解質	濃度 (M)	$R_p$		$i_0$		溶劑
		Cu	Ni	Cu	Ni	
LiClO <sub>4</sub>	0.5	8.7	15.45	1.475	0.830	PC
	0.75	8.7	15.14	1.475	0.847	
	1.0	8.7	14.84	1.475	0.865	
	1.25	8.6		1.5		
LiPF <sub>6</sub>	0.5	6.0	11.53	2.15	1.112	EC/DEC (1:1)
	0.75	5.9	11.44	2.175	1.122	
	1.0	5.9	11.18	2.175	1.147	
	1.25	5.9		2.175		

表 2. Cu, Ni 的界面電容數據 ( $C_{dl}$ ,  $\mu F/cm^2$ )

	LiClO <sub>4</sub> in PC			LiPF <sub>6</sub> in EC-DEC (1:1)		
	0.5M	0.75M	1.0M	0.5M	0.75M	1.0M
Cu	2.6	2.8	2.9	3.3	3.6	4.1
Ni	1.89	1.95	2.05	2.21	2.41	2.05

- 圖 1. 鉛電極在 PC/1M LiClO<sub>4</sub> 的極化曲線。操作條件: 5mV/s, 25°C, 靜止溶液, 靜止電極, 鉛電極面積: 0.38cm<sup>2</sup>。
- 圖 2. Cu 在 PC/0.5M LiClO<sub>4</sub> 的陽極極化。操作條件: 5mV/s, 23°C, 靜止銅電極及溶液, 銅電極面積: 0.5 cm<sup>2</sup>。
- 圖 3. 臨界峰高(峰電流)隨電解質濃度的變化情況。
- 圖 4. Ni 在 PC/0.75 M LiClO<sub>4</sub> 的陽極極化行為。操作條件: 5mV/s, 20°C, 靜止溶液及電極, Ni 面積 1cm<sup>2</sup>。
- 圖 5. Ni 之臨界峰電流隨電解質濃度的變化
- 圖 6. Ni 之臨界峰電位隨電解質濃度的變化。
- 圖 7. Cu 在 EC:DEC(1:1)/0.5M LiPF<sub>6</sub> 中的陽極極化。操作條件: 5mV/s, 24°C, 靜止銅電極及溶液, 銅電極面積: 0.5 cm<sup>2</sup>。
- 圖 8. Ni 在 EC-DEC (1:1)/1.0 M LiPF<sub>6</sub> 中的陽極極化。操作條件: 5 mV/s, 20°C, 靜止電極及溶液, Ni 面積 1cm<sup>2</sup>。
- 圖 9. Al 在 PC/1M LiClO<sub>4</sub> 的陽極極化情形。操作條件: 5mV/s, 25°C, 靜止鋁電極及溶液, 鋁電極面積: 0.5 cm<sup>2</sup>。
- 圖 10. Al 在 EC:DEC(1:1)/1M LiPF<sub>6</sub> 中的陽極極化。操作條件: 5mV/s, 25°C, 靜止鋁電極及溶液, 鋁電極面積: 0.5 cm<sup>2</sup>。



### 計劃成果自評

- (1) 研究內容與原計劃相符程度  
本研究全盤依據所提原計劃進行。測求 Cu, Al, Ni 在 PC/LiClO<sub>4</sub> 及 EC-DEC/LiPF<sub>6</sub> 的穩態極化曲線，及分析其特徵。又用恆電流階躍及定電量脈衝等法測求前述集電柄在相應系統的動力學參數  $R_p$ ,  $i_0$  及  $C_{dl}$ 。

- (2) 達成預期目標情況  
本研究基本上達成三項既定目標：
1. Cu, Ni, Al 在 PC/LiClO<sub>4</sub> 及 EC-DEC/LiPF<sub>6</sub> 的極化特性。
  2. Cu, Ni, Al 在高電壓下鹽膜形成程序的分析。
  3. 電化學腐蝕動力參數  $R_p$ ,  $i_0$  及  $C_{dl}$  的量測。

雖則其中 Al 系統由於反應電流太小 ( $\mu A$  級) 超過本研究室暫態量測的極限精確，而未能測取其  $R_p$ ,  $i_0$  及  $C_{dl}$  值，但是仍依據穩態極化曲線推估部分之數值。

如何在提昇量測精確度及解析極限是今後本研究室努力的方向。

- (3) 研究成果的學術/應用價值  
本研究分析在高電壓下鹽膜形成程序的特徵，究明初始吸附(電解質)峰，及提出兩段式吸附-動力模式說明臨界峰電流的特徵，並測取相關動力參數  $R_p$ ,  $i_0$  及  $C_{dl}$ ，皆為文獻上所未報導之重要鋰電池研發數據，自認具有學術及應用價值。

- (4) 是否適合在學術期刊發表  
本人自認所量測數據及所做鹽膜形成程序特徵的解析，具有可發表於學術期刊的可行性，刻正著手準備中。

- (5) 主要發現/其他有關價值  
本研究有部分結果和現有文獻頗

符合，足徵其可靠性，另外若干結果(如  $R_p$ ,  $i_0$ ,  $C_{dl}$  之數據)則為文獻所乏，具創新性，再者所提鹽膜形成特性分析模式，更是首創。

附件

參加八十八年度中國化學工程學會年會之”化學工程技術研討會”(電化學分組)研討會論文兩篇：

1. 張裕祺, 柯明璋, 化學工程技術研討會專輯, 第 373-376 頁, 高雄, Nov. 26-27, 1999。
2. 張裕祺, 李光捷, 化學工程技術研討會專輯, 第 409-412 頁, 高雄, Nov. 26-27, 1999。

## 鎳在有機溶劑的電化學腐蝕動力學研究

李光健，張裕祺

淡江大學化工系

摘要-本研究利用準穩態動電位掃描法、循環伏安法、電流中斷法及定電量脈衝法研究鎳電極在 PC-LiClO<sub>4</sub> 及 EC/DEC-LiPF<sub>6</sub> 等有機電解質溶液系統中的腐蝕動力學行為，並測取相關動力學參數。準穩態動電位掃描法顯示出鎳於 PC-LiClO<sub>4</sub> 系統，在 4.3V 時開始陽極氧化反應，其峰電流隨著 LiClO<sub>4</sub> 濃度的增加而減小；至於 EC/DEC-LiPF<sub>6</sub> 系統則在 3.2V 時開始反應，其峰電流亦隨著 LiPF<sub>6</sub> 濃度的增加而減小。在更高電位時，鎳電極在 EC/DEC-LiPF<sub>6</sub> 系統會發生鈍化。依電流中斷法所測得電雙層電容值示明在 PC-LiClO<sub>4</sub> 系統，其 C<sub>dl</sub> 值大致上隨著 LiClO<sub>4</sub> 濃度的提高而增加，R<sub>f</sub> 則隨濃度增加而些微減小。EC/DEC-LiPF<sub>6</sub> 系統的結果亦相類似。

關鍵字：集電柄，鎳電極，循環伏安法，有機溶劑，腐蝕動力學。

### 前言

鋰二次電池是典型的非水溶液系統，而集電柄是電池中重要的元件。雖然金屬及合金在水溶液的腐蝕已有相當廣泛的研究[1,2,3]，但是有關金屬在非水溶液系統中的研究卻相當的少[4]，因為集電柄若是在系統中發生腐蝕，其結果將會導致電池內阻增加，且腐蝕產物可能促成電極活化物的劣質化，造成電解質額外損耗[5]，對於電池本身有極大的影響，所以研究金屬集電柄在鋰二次電解質溶液系統中的腐蝕行為是相當重要的。目前隨著高電壓鋰二次電池的開發，研究集電柄在高電壓下的電化學行為，亦是另一要務。

本研究主要是在探討集電柄鎳金屬在 PC-LiClO<sub>4</sub> 及 EC/DEC-LiPF<sub>6</sub> 系統中的腐蝕動力學及高電壓下的電化學行為，並測取相關之動力學參數。

近年來，研究腐蝕動力學方面通常使用的方法是交流阻抗法，其優點是可直接使用電腦分析所得數據圖，具備快速和方便兩個特性。但是運用電腦分析出的法拉第電阻(R<sub>f</sub>)通常是許多電阻器的串、並聯組合，與實際溶液的狀態有時並不相符，難賦予合宜物理的解釋。本研究以準穩態動電位掃描法、循環伏安法、電

流中斷法及定電量脈衝法等四種方法研究鎳在鋰二次電池適用的有機溶劑的極化行為，並測求系統的法拉第電阻(R<sub>f</sub>)，電雙層電容(C<sub>dl</sub>)及交換電流密度(i<sub>0</sub>)等腐蝕動力學及介面特性數據。

### 實驗

工作電極分別用白金及鎳金屬兩種，白金電極可用來了解純粹電解質溶液的氧化行為，以之 and 鎳電極比較，以了解鎳金屬的行為。白金電極面積為 0.38 cm<sup>2</sup>，鎳電極面積為 1 cm<sup>2</sup>，參考電極及逆電極均使用鋰電極。

工作電極使用前先用 800 號砂紙磨亮，並置於手套箱中，鋰電極使用前需用刀片輕刮其表面，使其露出新鮮光亮的鋰。有機溶劑及電解質整個系統的組裝均在手套箱中完成。溶劑皆先加入分子篩，且靜置數日，以除去可能殘留的水分。

系統所使用的有機電解質溶液為 PC-LiClO<sub>4</sub> 及 EC/DEC (1:1)-LiPF<sub>6</sub>，濃度分別有 0.33、0.5、0.75、1 及 1.5 M。實驗皆在室溫下進行。

### 結果與討論

### 1. 準穩態動電位掃描法及循環伏安法

利用白金為工作電極進行實驗可以得到溶液的分解電位，如圖 1 所示((a)PC (b) PC-LiClO<sub>4</sub> 電解質濃度 0.5 M；掃描速率為 5 mV/s，範圍 2.5~6.5 V)：PC-LiClO<sub>4</sub> 的分解電位為 4.5 V，此結果與 Tobishima et al.(1985)[6]的結果相近，但是與 Ossola et al.(1988)[7]的結果不同，這是因為各人對分解電位的定義不同，所以才會有不同的結果。而 EC/DEC (1:1)-LiPF<sub>6</sub> 在白金下的分解電位為 5.5 V，高於 PC-LiClO<sub>4</sub> 的分解電位，表示 EC/DEC (1:1)-LiPF<sub>6</sub> 系統較 PC-LiClO<sub>4</sub> 系統好。

如圖 1(b)，在 4.5 V 之前電流幾乎等於零，但是若把縱軸的刻度放大，則可發現另有微小的峰存在(圖 2，電解質濃度 0.5 M)，峰的位置約在 3.2 V，但是由於峰電流非常小，因此不似反應峰，以峰電流(*i<sub>p</sub>*)對掃描速率作圖(圖 3)呈線性趨勢，且 Tobishima et al.(1985)[6]及本研究結果為 PC-LiClO<sub>4</sub> 的分解是在 4.5 V 之後，所以判斷此峰為吸附峰，又因圖 1(a)中並無此峰出現，所以推測為電解質吸附到電極表面所產生的峰。

以鎳為工作電極，在 PC-LiClO<sub>4</sub> 系統中開始反應的位置亦約為 4.5 V(圖 4，電解質濃度 0.75 M，掃描速率為 5 mV/s，範圍 2.5~7.5 V)，與白金上的位置相近，當電位提高到 5.8 V 的時候，CV 曲線先呈峰，若電位再增加時，電流下降且呈持平狀，也就是說在第一個峰出現後，電流隨著電壓增加而下降。若將第一個峰的峰電流(*i<sub>p</sub>*)對電解質濃度作圖，(圖 5)，可以發現呈線性關係，示明其峰電流的大小隨電解質濃度的增加而減小。依據本研究提出的溶劑及電解質競爭吸附及反應的動力模式[8]，可說明峰電流(鈍化電流)隨電解質濃度提高而減低的現象。相應峰電位隨著電解質濃度增加而變小(圖 6)。

鎳電極在 EC/DEC (1:1)-LiPF<sub>6</sub> 系統中，開始反應的位置是在 3.25 V，如圖 7 所示，在峰電位之前，電流隨著過電位增加而增加，表示為活性(active)區，當電位高過峰電位時，則進入鈍化(passive)區。此係因為充分高電位時鈍

化膜的形成，而顯現鈍化現象。比較白金電極與鎳電極，系統在白金電極上的氧化發生在 5.5 V 時，而系統在鎳電極上 3.25 V 就有反應發生，可知在 3.25~5.5 V 之間電解質溶液會與鎳電極反應，然後形成鈍化膜，其鈍化電流也是隨著濃度增加而減小，並呈線性，與 PC-LiClO<sub>4</sub> 系統的情況類似。另外在 PC-LiPF<sub>6</sub> 系統中也會有鈍化的情形發生，表示鈍化膜的生長與電解質有關，也就表示此鈍化膜是鹽膜。值得提及的是 Kiyoshi et al.(1996)[9]的研究結果認為，鎳電極在 PC-LiAsF<sub>6</sub> 系統中有明顯鈍化現象產生，但在 PC-LiPF<sub>6</sub> 系統中則無相似鈍化發生。由於彼此的操作條件不同，所以無法進一步的加以比較、解釋。

### 2. 電流中斷法及定電量脈衝法

經由這兩種方法可以求得系統的法拉第電阻(*R<sub>f</sub>*)，電雙層電容(*C<sub>dl</sub>*)以及交換電流密度(*i<sub>0</sub>*)，其結果如表 1 所示。在 Ni-PC-LiClO<sub>4</sub> 系統中，除了濃度 1.5 M 之外，法拉第電阻(*R<sub>f</sub>*)是隨著電解質濃度增加而減小，電雙層電容(*C<sub>dl</sub>*)以及交換電流密度(*i<sub>0</sub>*)則是隨著電解質濃度增加而增大，而且法拉第電阻與交換電流密度有著如 (1)式的關係。

$$i_0 = \frac{nRT}{R_f F} \quad (1) \text{式}$$

在 Ni-EC/DEC (1:1)-LiPF<sub>6</sub> 系統中，法拉第電阻也是隨著電解質濃度的增加而些微減小，電雙層電容(*C<sub>dl</sub>*)以及交換電流密度(*i<sub>0</sub>*)則是隨著電解質濃度增加而增大，表示濃度越大反應越快。

比較上述兩種系統，Ni-EC/DEC (1:1)-LiPF<sub>6</sub> 系統的交換電流密度比 Ni-PC-LiClO<sub>4</sub> 系統的交換電流密度大，表示鎳在 EC/DEC (1:1)-LiPF<sub>6</sub> 系統的反應速率較快，而且濃度增加反應加快也是可以理解的。

### 結論

就單純的溶液分解電位來說，EC/DEC (1:1)-LiPF<sub>6</sub> 系統的分解電位較 PC-LiClO<sub>4</sub> 系統的高，表示 EC/DEC (1:1)-LiPF<sub>6</sub> 系統的穩定性



比較好，但是在鎳電極上，EC/DEC (1:1)-LiPF<sub>6</sub> 系統卻提早在 3.25 V 就與鎳金屬反應，而且進一步生成鈍化膜，雖說鈍化膜有助於防止金屬的腐蝕，但是由於電解液與電極發生反應，是否會影響電解質額外損耗，而使電池的壽命減短，且鈍化膜的生成是否會造成電池內阻增加也是值得我們去探討。此外，因為鹽膜的產生與電解質有關，所以電解質的種類不同，也會產生不同的鹽膜。這些問題攸關鋰二次電池的發展，有待進一步去研究。

#### 參考文獻

1. D. A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion," Prentice-Hall, Inc, 1996.
2. F. Mansfeld, editor, "Corrosion Mechanisms." Marcel Dekker, Inc, 1987.
3. J. OM Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, and R. E. White, editors, "Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Volume 4: Electrochemical Materials Science," Plenum Press, 1981.
4. D. A. Shifler, J. Kruger, and P. J. Moran, in "H. H. Uhlig Memorial Symposium," P.14, The Electrochemical Society, Inc, 1995.
5. J. Braithwaite, G. Nagasubramanian, S. Lucero, and W. Cieslak, ECS Extended Abstracts of Battery Division, P.85, San Antonio, 1996.
6. S. Tobishima and T. Okada, "Lithium Cycling Efficiency and Conductivity for High Dielectric Solvent/Low Viscosity Solvent Mixed Systems," *Electrochim. Acta*, 30, 1715(1985).
7. F. Ossola, G. Pistoia, R. Seeber and P. Ugo, "Oxidation Potentials of Electrolyte Solutions for Lithium Cells," *Electrochim. Acta*, 33, 47(1988).
8. Yu-Chi Chang, unpublished results, 1999.
9. Kiyoshi Kanamura, Shigetaka Toriyama, Soshi Shiraishi, and Zen-ichiro Takehara, "Electrochemical Oxidation Processes on Ni

Electrodes in Propylene Carbonate Containing Various Electrolyte Salts," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, 2548(1996).

#### 誌謝

本研究承國科會資助(編號: NSC88-2214-E032-005)得以完成, 謹誌謝忱。

#### 圖表

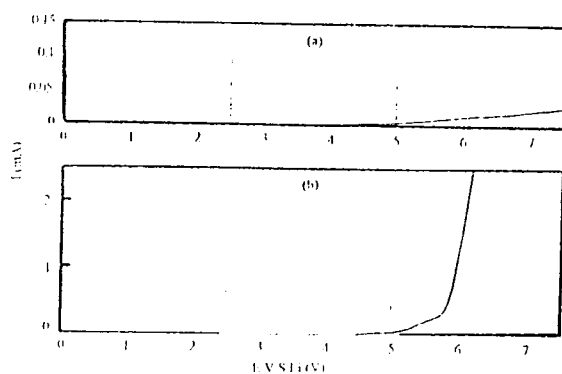


圖 1 白金電極在(a)純PC (b)PC-LiClO<sub>4</sub> 0.5 M; scan rate= 5 mV/s 的極化曲線圖。

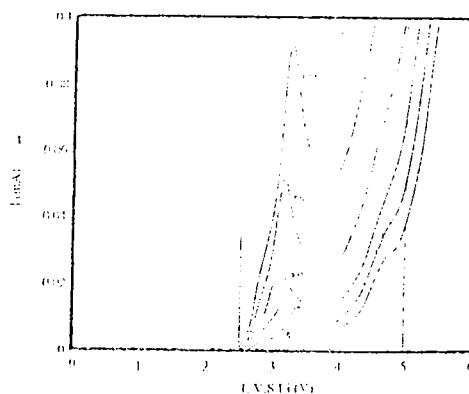


圖 2. Pt-PC-LiClO<sub>4</sub>系統的CV曲線圖 ; scan rate= 5, 10, 20, 50, 100 mV/s.

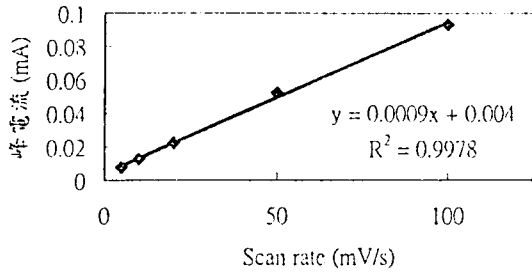


圖 3 Pt-PC-LiClO<sub>4</sub>之峰電流對掃瞄速率圖。

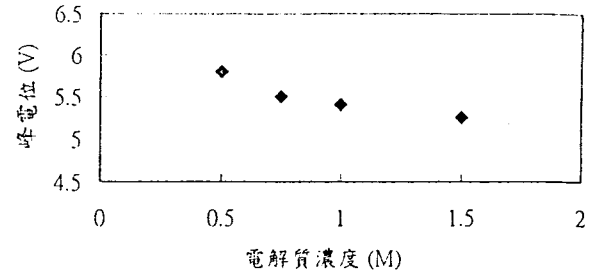


圖 6 相應峰電位對電解質濃度圖。

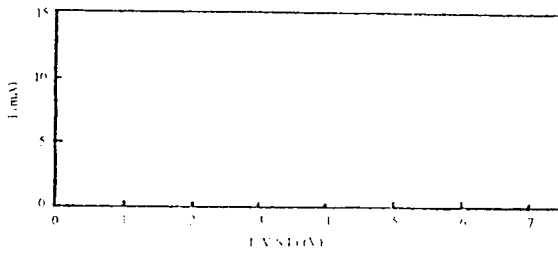


圖 4 Ni-PC-LiClO<sub>4</sub> 0.75 M; scan rate= 5 mV/s.

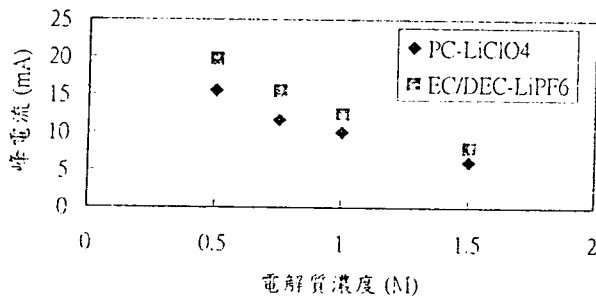


圖 5 峰電流對電解質濃度圖。

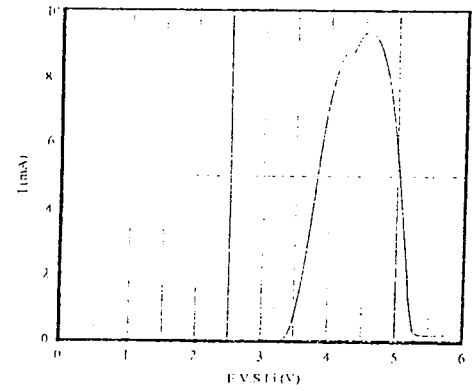


圖 7 Ni-EC/DEC (1:1)-LiPF<sub>6</sub> 1M; scan rate= 5 mV/s.

表 1

Ni-PC-LiClO <sub>4</sub>				
濃度 (M)	0.33	0.5	0.75	1
avg. C <sub>dl</sub> (μF)	1.83	1.89	1.95	2.05
avg. R <sub>f</sub> (Ω)	16.77	15.45	15.14	14.84
i <sub>0</sub> (mA)	3.06	3.32	3.39	3.46
Ni-EC/DEC 1:1-LiPF <sub>6</sub>				
濃度 (M)	0.5	0.75	1	1.5
avg. C <sub>dl</sub> (μF)	2.1	2.21	2.41	2.45
avg. R <sub>f</sub> (Ω)	12.74	11.53	11.44	11.18
i <sub>0</sub> (mA)	4.03	4.45	4.49	4.59