鋰離子電池固態電解質之製備和性質檢測

周聖倫[1]　　簡文鎮[1、2*]

Sheng-Lun, Chou　　Wen-Chen, Chien

[1] 明志科技大學化學工程系　　[2] 明志科技大學綠色能源電池研究中心

摘要

鋰離子電池因其優異的循環壽命和低成本，在行動裝置、電動汽車和儲能系統等多個領域得到廣泛應用。然而，傳統液態電解質存在易揮發性和火災風險的問題，因此研發具有非揮發性和高穩定性的複合固態電解質(Composite Solid Electrolytes, CSE)成為當前重要的研究目標。而複合固態電解質在實際運作中仍面臨鋰枝晶（lithium dendrites）生長之挑戰，其主要源自於鋰在沉積與剝離過程中電流分佈不均，導致鋰於電極與電解質界面處生長，並隨循環逐漸延伸甚至穿透電解質，進而引發內部短路與容量衰退，成為限制固態電池性能與壽命之關鍵因素。本研究中，採用刮刀塗佈法製備雙層PVDF-HFP/SN/LiTFSI/Al-LLZO/ZnF_2 (CSE@ZnF_2)雙層複合固態電解質，氟化鋅(ZnF_2)可以和鋰金屬反應生成氟化鋰(LiF)，這種介面層可以使鋰離子在傳輸過程中均勻沉積，有助於抑制鋰枝晶的穿透，有效降低內部短路的風險，提升電池性能。首先，將聚偏氟乙烯-六氟丙烯（PVDF-HFP）與丁二腈（SN）溶解於二甲基甲醯胺（DMF）中形成均勻溶液，並加入雙三氟甲基磺醯亞胺鋰（LiTFSI）作為鋰鹽及 $Li_{6.28}Al_{0.24}La_3Zr_2O_{12}$（Al-LLZO）陶瓷填料，以提升電解質膜之離子傳導性與機械強度，並在表面引入含 ZnF_2 之 PVDF-HFP 聚合物介面層，形成 CSE@ZnF_2 雙層複合固態電解質膜，再以磷酸鋰鐵(LFP)作為正極材料組裝鈕扣型電池，進行電化學性能評估。活化後，CSE電池在0.1 C/0.1 C慢充慢放條件下，其最大克電容量可達133.7 mAh/g。然而，在長循環測試中，於0.5 C/0.5 C條件下經100次充放電後，其容量衰減至82.59 mAh/g，容量保持率為68.23 %。此外，CSE於1 C/1 C條件下無法維持穩定循環，顯示其在高倍率操作下之界面穩定性與鋰沉積/剝離行為仍存在問題。相較之下，CSE@ZnF_2電解質膜展現出顯著提升的電化學性能。在1 C/1 C條件下經100次循環後，其容量保持率高達90.10 %，顯示出更優異的循環穩定性與倍率性能。與CSE相比，CSE@ZnF_2於不同倍率下皆能維持較高的克電容量，並展現更穩定的充放電行為，此性能提升可歸因於ZnF_2的引入有效改善電解質/鋰金屬界面特性，形成較為穩定的界面層，提高鋰離子傳輸均勻性，降低局部電流密度集中現象，有效抑制鋰枝晶的生成。

關鍵詞：鋰離子電池、複合固態電解質、鋰枝晶、雙三氟甲基磺醯亞胺鋰、鋁摻雜氧化鋯酸鑭鋰、氟化鋅、磷酸鋰鐵

Abstract

Lithium-ion batteries have been widely applied in portable electronics, electric vehicles, and energy storage systems due to their excellent cycling stability and low cost. However, conventional liquid electrolytes suffer from volatility and flammability, posing safety risks. Therefore, the development of non-volatile and stable composite solid electrolytes (CSEs) has become an important research focus. Nevertheless, CSEs still face challenges related to lithium dendrite growth during operation. This issue originates from non-uniform current distribution during lithium plating/stripping, leading to dendritic growth at the electrode/electrolyte interface. With cycling, these dendrites may propagate and penetrate the electrolyte, causing internal short circuits and capacity degradation, thus limiting battery performance and lifespan. In this study, a PVDF-HFP/SN/LiTFSI/Al-LLZO/ZnF_2 (CSE@ZnF_2) composite solid electrolyte was fabricated using a doctor blade method. ZnF_2 reacts with lithium metal to form LiF, which acts as a stable interfacial layer that suppresses dendrite penetration, reduces short-circuit risk, and improves performance. PVDF-HFP and succinonitrile (SN) were dissolved in DMF to form a homogeneous solution, followed by the addition of LiTFSI as the lithium salt and Al-LLZO as the ceramic filler to enhance ionic conductivity and mechanical strength. A ZnF_2-containing PVDF-HFP interfacial layer was introduced on the surface, forming a bilayer CSE@ZnF_2 membrane. Coin cells were assembled using LFP as the cathode for electrochemical evaluation. After activation, the CSE cell delivered a maximum specific capacity of 133.7 mAh/g at 0.1C/0.1C. However, the capacity decreased to 82.59 mAh/g after 100 cycles at 0.5 C/0.5 C, corresponding to a retention of 68.23%. The CSE cell also failed to maintain stable cycling at 1 C/1 C, indicating insufficient interfacial stability and unstable lithium plating/stripping behavior. In contrast, the CSE@ZnF_2 electrolyte exhibited significantly improved performance. At 1 C/1 C, a high capacity retention of 90.10 % was achieved after 100 cycles, showing superior cycling stability and rate capability. Compared to CSE, the CSE@ZnF_2 system maintained higher capacities at various C-rates and showed more stable charge–discharge behavior. This improvement is attributed to ZnF_2, which enhances the electrolyte/lithium interface by forming a stable interphase, promoting uniform lithium-ion flux, reducing local current density, and effectively suppressing lithium dendrite

Keywords: Lithium-ion batteries, Composite solid electrolytes, LiTFSI, Al-LLZO, ZnF_2, LFP

1. 簡介

鋰離子電池因其具備高能量密度、良好的循環穩定性以及成熟的製造技術，已成為目前最重要的儲能系統之一[1]。然而，傳統鋰離子電池普遍採用液態有機電解質，其雖具有良好的離子傳輸能力，但同時也存在揮發性高與易燃等問題。在高溫環境或非正常操作條件下，液態電解質可能引發熱失控現象[2]，甚至造成燃燒或爆炸風險，進而影響整體電池系統的安全性與可靠性。因此，開發具備高安全性與高穩定性的固態電解質系統，已成為下一代電化學儲能技術的重要研究方向。在眾多固態電解質材料中，複合固態電解質[3]因能結合無機材料與高分子材料之優勢而受到廣泛關注。無機材料通常具有較高的離子導電率與結構穩定性[4]，而高分子材料則具備良好的柔韌性與加工性[5]，兩者結合可望同時改善離子傳輸效率與界面接觸問題。其中，聚偏氟乙烯-六氟丙烯（PVDF-HFP）因其高介電常數、良好的化學穩定性以及適中的機械強度，被廣泛應用作為高

分子電解質基體材料[6]。此外，其非晶相有助於提升鋰離子遷移能力，而結晶相則可維持材料結構穩定性，使其在電解質應用上具有良好平衡性。2025年Zhao等人以溶膠-凝膠法合成Al摻雜LLZO，並透過溶液澆鑄法製備LLZO-Al/PVDF-HFP/LiTFSI複合固態電解質[7]。研究結果顯示，加入LLZO-Al可降低PVDF-HFP之結晶性並建立Li^+傳輸通道，其中含15 wt% LLZO-Al之複合電解質具有6.1×10^{-4} S cm^{-1}之室溫離子導電率及4.8 V之電化學穩定窗口。在Li/Li對稱電池中可穩定循環超過2000小時，並應用於LFP全電池後，在0.1C下具有166.1 mAh/g之初始放電容量，經300次循環後放電容量仍有 143.5 mAh/g容量保持率86 %，展現良好的離子傳輸與電化學循環性能。

本研究於PVDF-HFP系統中加入丁二腈（succinonitrile, SN）作為增塑劑以提升離子導電率與界面傳輸效率。SN具有較高的極性與良好的分子運動性，可增加高分子鏈段的柔順性促進鋰離子在電解質中的傳輸。同時，加入雙三氟甲基磺醯亞胺鋰（LiTFSI）作為鋰鹽來源，提供穩定且高解離性的鋰離子。此外，透過加入$Li_{6.28}Al_{0.24}La_3Zr_2O_{12}$（Al-LLZO）作為無機陶瓷填料[8]，可有效提升整體離子傳輸能力，同時增強電解質的機械強度與結構穩定性。然而，在鋰金屬電池系統中，即使採用複合固態電解質，鋰枝晶[9]生成問題仍然難以完全避免。鋰枝晶主要源自鋰離子在沉積與剝離過程中，由於局部電流分佈不均與界面反應不均勻所導致的非均勻沉積現象。隨著循環進行，鋰離子逐漸形成針狀或樹枝狀結構，並可能穿透電解質層，造成內部短路與電池失效。此外，枝晶生成亦會增加副反應發生機率，導致界面阻抗上升與容量衰退，嚴重限制電池的循環壽命與實際應用性能。因此本研究進一步導入氟化鋅（ZnF_2）[10]作為界面改質材料，以改善鋰金屬與固態電解質之間的界面穩定性。ZnF_2在與鋰金屬接觸時，可原位反應生成氟化鋰（LiF）界面層。LiF[11]具有高機械強度與良好的化學穩定性，能有效作為保護層阻擋鋰枝晶的穿透。同時，LiF具有較高的界面極性，可提升鋰離子遷移能力，促進鋰離子在界面上的均勻分佈與沉積，進而減少局部電流密度集中現象。這種界面不僅有助於抑制鋰枝晶生成，亦可提升電池的循環穩定性與電化學性能。

綜合以上所述，本研究以PVDF-HFP為基體，結合SN、LiTFSI與Al-LLZO構建具備高離子傳輸能力之複合固態電解質系統，並透過ZnF_2引入所形成之LiF界面層進行鋰枝晶抑制，期望能有效改善鋰離子電池之安全與循環穩定性，為高性能固態電解質系統之設計提供新的研究方向。

2. 實驗方法與樣品分析

2.1 PVDF-HFP/SN/LiTFSI/Al-LLZO電解質的製備

以PVDF-HFP之重量作為基準，定義其添加量為100 wt %。將PVDF-HFP與10 wt %SN加入DMF中，於60 ˚C條件下以磁力攪拌器50 rpm攪拌2小時，使其形成均勻之聚合物溶液。接著進行無機材料之分散，將10 wt %Al-LLZO加入DMF中，並置於超音波振盪槽中震盪30分鐘，使顆粒均勻分散於溶劑中，再將該分散液加入先前製備的聚合物溶液中，並於60 ˚C下以50 rpm持續攪拌2小時，使無機材料均勻分佈於聚合物基體中，最後再加入100 wt % LiTFSI作為鋰源，並於密封環境下，在60 ˚C條件下以50 rpm攪拌4小時，使鋰鹽充分溶解。

接著再採用刮刀塗佈法將混合溶液塗佈於基底上，塗佈厚度控制為600 μm。塗佈後之樣品置於真空烘箱中進行兩階段乾燥處理，首先於60 ˚C下乾燥48小時以去除大部分溶劑，其後於80 ˚C下再乾燥48小時以確保殘餘溶劑完全揮發並形成穩定之電解質薄膜，升溫速率設定為2 °C/min，並維持真空度約−0.1 Mpa。乾燥完成後，將所得薄膜於室溫下施加800 psi壓力進行冷壓處理90 秒，以提升膜體緻密性並降低厚度，最終獲得厚度約為115 μm之複合固態電解質膜，將製備完成之電解質膜裁切為直徑18 mm之圓片，並命名為CSE。

2.2 雙層PVDF-HFP/SN/ LiTFSI/ Al-LLZO/ZnF_2 (CSE@ZnF_2)電解質的製備

以PVDF-HFP之重量作為基準，定義其添加量為100 wt %。將PVDF-HFP與10 wt %的SN加入DMF中，在60 °C下以50 rpm磁力攪拌2 小時，使其充分溶解後再加入100 wt %的LiTFSI，並於密閉環境中在60 °C下以50 rpm持續攪拌4 小時，以確保鋰鹽完全溶解。接著製備ZnF_2之溶液，將2.5 wt %的ZnF_2加入DMF中，於60 °C下以200 rpm磁力攪拌4 小時溶解後，將該ZnF_2溶液加入先前製備之聚合物電解質溶液中，並於60 °C下以50 rpm持續攪拌4 小時，使ZnF_2與聚合物電解質充分混合，最終形成ZnF_2含量為2.5 wt %之複合固態電解質溶液。

雙層電解質膜透過逐層塗佈方式製備。首先，將CSE溶液以刮刀法均勻塗佈於基板上，設定塗佈厚度為450 μm，並於60 °C真空烘箱中乾燥1小時，所得薄膜厚度約為90 μm。隨後，將含ZnF_2之電解質溶液以240 μm厚度塗佈於第一層薄膜上，使第二層最終厚度約為150 μm，塗佈完成後，將樣品置於真空烘箱進行兩階段乾燥處理，首先於60 °C下乾燥48 小時，再以80 °C下乾燥48 小時，以確保溶劑完全去除，升溫速率設定為2 °C/min，並維持真空度約−0.1 Mpa。乾燥完成後，於室溫下施加800 psi壓力進行冷壓處理90 秒，以提升膜之緻密性，最終獲得厚度約115 μm之雙層複合固態電解質膜，最後將電解質膜裁切為直徑18 mm之圓片，並命名為CSE@ZnF_2。

2.3 組裝 CR2032 鈕扣型電池

將正極粉體LFP、碳粉Super P、PVDF、LiTFSI分別依照 =75：10：10：5之重量比例，混合於行星式攪拌機中，設定轉數為2000 rpm時間30 min，重複攪拌3次，即可獲得均勻混合之漿料[12]。採用刮刀塗佈法在鋁箔上塗佈厚度控制為200 μm進行塗佈，於80 °C下乾燥12小時去除溶劑NMP，再將極片碾壓並裁切成直徑13 mm之圓形極片。最後將正極片、鋰金屬負極片、電解質等元件於氬氣環境下之手套箱內進行半電池封裝，完成CR2032鈕扣型電池之製作並進行後續之電化學性質測試。

2.4 CSE@ZnF_2電解質物化性分析檢測

本研究使用X射線繞射儀(XRD/Rigaku SmartLab)分析複合固態電解質膜之晶體結構，透過繞射峰位與強度變化，判斷PVDF-HFP基體之結晶性，以及LiTFSI、SN與Al-LLZO加入後對材料結構之影響；再以場發射掃描電子顯微鏡（FE-SEM/ Hitachi S-2600H）用於觀察複合固態電解質膜之表面及截面形貌，以分析其緻密性、孔洞結構及整體均勻性，並評估無機填料在高分子基體中的分散情形；並配合EDS觀察ZnF_2改質層及Al-LLZO填料在膜內之元素組成與分佈情形。

2.5 電化學性能分析

將封裝完成之CR2032鈕扣型電池置於充放電機（新威/CT-4008Tn），分別進行低倍率充放電測試（0.1 C/0.1 C）、倍率性能測試（0.1 C/0.1 C、0.2 C/0.2 C、0.5 C/0.5 C、1 C/1 C、0.1 C/0.1 C）及循環壽命測試（1 C/1 C，100 cycles），電壓範圍設定為2.7 – 4.2 V，以評估其電化學性能。在電化學阻抗（Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS）分析方面，使用恆電位/恆電流儀（EC-Lab）進行量測，電池於未經活化前，以及1 C/1 C循環100圈後，分別進行交流阻抗分析，頻率範圍為0.01 Hz至1 MHz，振幅為0.005 V_{RMS}，以分析其內部阻抗（R_b）及界面電荷轉移阻抗（R_{ct}）之變化，進一步探討ZnF_2於鋰金屬表面原位形成LiF界面層後，對界面阻抗與離子傳輸之影響。

3. 結果與討論

3.1 材料XRD結構分析

X射線繞射（X-ray diffraction, XRD）分析結果如圖 1所示，純PVDF-HFP於18°與20°處具有明顯結晶峰，顯示其具有較高結晶性。當加入LiTFSI後，PVDF-HFP之結晶峰強度明顯降低，推測

LiTFSI的加入會增加高分子鏈排列之不規則性，進而有助於提升離子傳導能力，添加SN後並未觀察到明顯新的晶體特徵峰，顯示其對材料整體結晶結構影響有限。進一步加入Al-LLZO後，XRD圖譜中同時出現PVDF-HFP與Al-LLZO之特徵峰，證實複合材料形成多相結構。最後添加ZnF_2後，整體特徵鋒與基礎複合固態電解質相近，顯示ZnF_2添加後可在不影響晶體結構的情況下使材料有界面改質功能，可於鋰金屬和固態電解質接觸界面與 Li 發生反應，形成 LiF，進而改善鋰金屬界面之電化學反應與穩定性[13, 14]。

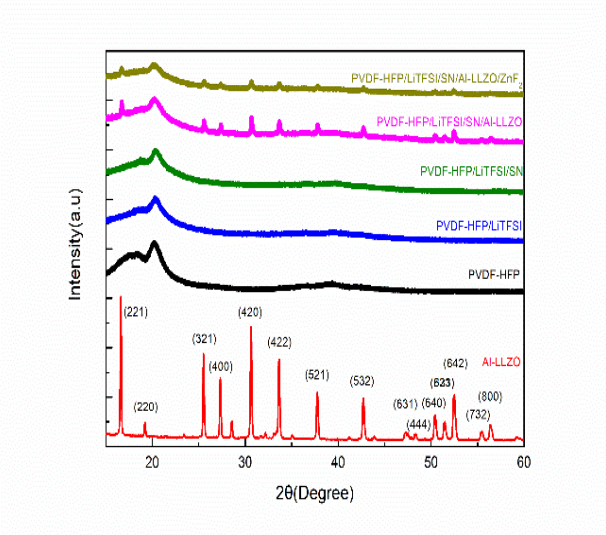


圖 1 、PVDF-HFP 、PVDF-HFP/LiTFSI 、PVDF-HFP/LiTFSI/SN 、PVDF-HFP/LiTFSI/SN/Al-LLZO 、PVDF-HFP/LiTFSI/SN/Al-LLZO / ZnF_2 、Al-LLZO 的XRD分析。

3.2 SEM的表面形貌探測

本研究使用掃描式電子顯微鏡（SEM）對複合固態電解質膜（CSE@ZnF_2）進行表面形貌分析，如圖 2a-2c所示，該膜呈現平滑且均勻之表面結構，顯示其於製備過程中具有良好之成膜均一性。進一步由截面SEM圖 2d可知，CSE@ZnF_2電解質膜厚度約為113 μm，其中含ZnF_2之界面層厚度約為40 μm，顯示其具有良好之結構完整性，有利於其應用穩定性。

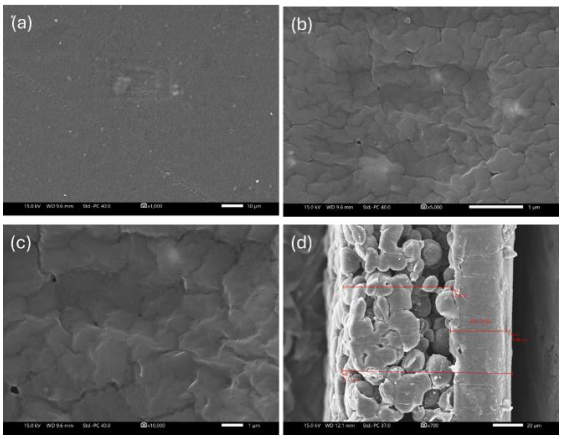


圖 2、(a)-(c) CSE@ZnF_2表面SEM影像(d) CSE@ZnF_2截面SEM影像。

3.3 EDS確定表面元素分布

使用EDS分析所製備的CSE@ZnF_2其結果如圖 3，所觀察到微量之鑭（La）、鋯（Zr）與鋅（Zn）元素，其來源分別對應於Al-LLZO與ZnF_2。各元素於樣品中呈現均勻分佈，未觀察到明顯的團聚現象，顯示材料具有良好的均一性可以降低局部組成差異對離子傳輸的影響；同時ZnF_2均勻分散可使界面層穩定的形成，提升鋰金屬和固態電解質之界面穩定性。

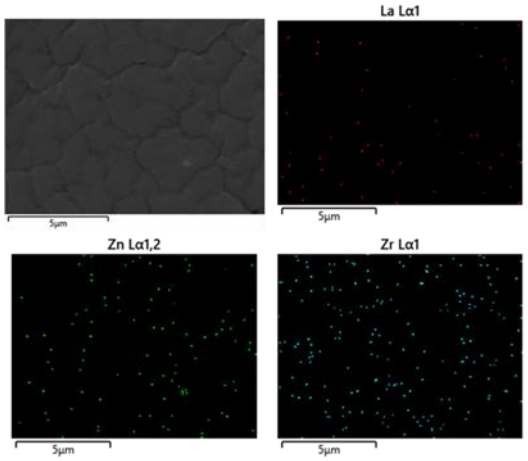


圖 3、CSE@ZnF_2之EDS表面元素分佈圖

4. 固態電解質之電化學性能分析

4.1 低倍率充放電的初始電性分析

本研究使用充放電分析儀以0.1 C充電及0.1 C放電的電流速率、電壓範圍在2.7- 4.2 V對電池進行低充/放電速率下的初始電池活化分析，分析結果如圖 4、5及表 1所示。未經改質的CSE其第五

圈放電克電容量為132.69 mAh/g，庫倫效率爲98.40 %；改質後的CSE@ZnF_2其第五圈放電克電容量為143.99 mAh/g，庫倫效率爲98.75 %。此結果顯示，具有ZnF_2塗層可有效改善電解質界面接觸，使材料表面結構更加完整且致密，進而降低界面阻抗並促進離子傳輸，提升整體電化學性能。

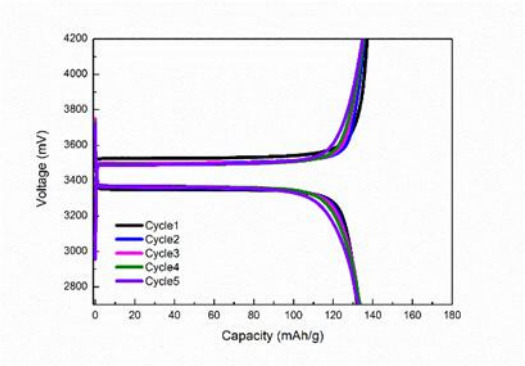


圖 4、CSE在0.1 C充放電速率下前五圈充放電曲線圖

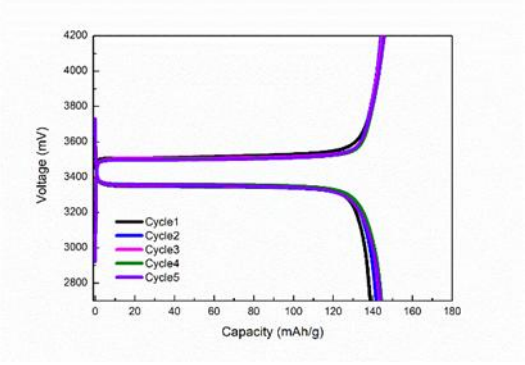


圖 5、CSE@ZnF_2在0.1 C充放電速率下前五圈充放電曲線圖

表 1、CSE 和 CSE@ZnF_2在 0.1 C 充放電速率下第五圈充放數據表

數據 / 樣品	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	庫倫效率 (%)
CSE	134.85	132.69	98.40
CSE@ZnF_2	145.81	143.99	98.75

4.2 不同電流速率下的充放電分析

電池經過五圈循環活化後，將CSE和CSE@ZnF_2在電壓範圍2.7-4.2 V分別以0.1 C/0.1 C、0.2 C/0.2 C、0.5 C/0.5 C、0.8 C/0.8 C、1 C/1 C、2 C/2 C、0.1 C/0.1 C 的電流速率下進行電性測試，分析結果如圖 6、7及表 2、3 所示。在0.5 C倍率條件下，CSE@ZnF_2之電化學性能優於未改質之CSE；進一步提升至1 C倍率時，CSE已無法穩定運作，而CSE@ZnF_2仍可維持正常充放電行為。此結果顯示ZnF_2之引入可有效提升材料之離子傳輸能力與界面穩定性，使其在高倍率條件下仍具備較佳之電化學性能表現。

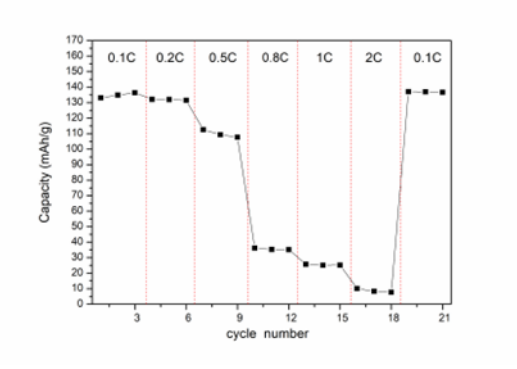


圖 6、CSE的倍率性能圖

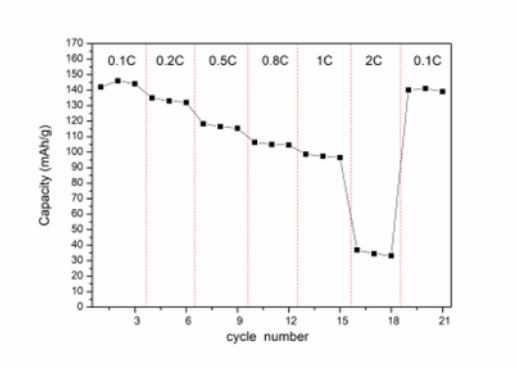


圖 7、CSE@ZnF_2的倍率性能圖

表 2、CSE 在 0.1 C-2 C 充放電下之數據

數據 / C-rate	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	庫倫效率 (%)
0.1 C/0.1 C	137.13	134.85	98.33
0.2 C/0.2 C	132.80	131.97	99.38
0.5 C/0.5 C	111.43	109.33	98.12
0.8 C/0.8 C	45.16	35.24	78.02
1 C/1 C	27.25	25.06	91.94
2C/2C	10.93	8.27	75.69
0.1 C/0.1 C	138.45	136.91	98.89

表 3、CSE@ZnF_2在 0.1 C-2 C 充放電下之數據

數據 / C-rate	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	庫倫效率 (%)
0.1 C/0.1 C	136.01	146.09	97.16
0.2 C/0.2 C	137.10	133.21	99.20
0.5 C/0.5 C	117.38	116.44	99.10
0.8 C/0.8 C	105.76	104.96	99.24
1 C/1 C	98.56	97.40	98.82
2 C/2 C	39.70	34.46	86.78
0.1 C/0.1 C	126.90	139.00	92.43

4.3 循環穩定性分析

電池經過5圈循環活化後，將電池在電壓範圍2.7-4.2 V之間，進行100圈循環穩定性測試。根據圖 6的結果，可以發現到CSE最大可承受之充電放電速率僅有0.5 C，為尋求穩定及最大的充電放電速率，將CSE以0.5 C、CSE@ZnF_2以1 C進行長循環測試實驗，結果如圖 7、8及表 4、5所示。CSE樣品以0.5 C/0.5 C的速率進行充放電，其最大放電克電容量為121.05 mAh/g，第100 圈放電克電容量為82.59 mAh/g，保持率僅有68 %；而CSE@ZnF_2以1 C/1 C的速率進行充放電，其最大放電克電容量為126.63 mAh/g，第100 圈放電克電容量為114.1 mAh/g保持率達到90 %。

從實驗結果發現，CSE@ZnF_2具備優異的長循環性能。其主要原因在於ZnF_2能與鋰金屬發生反應，生成LiF。這些LiF在Li^+傳輸過程中起到固定作用，使鋰離子均勻沉積，能有效抑制鋰枝晶的生長，防止內部短路，均勻的鋰離子沉積也降低了電池的內阻，提升了整體的電化學性能，確保了電池在長期充放電循環中的穩定運行。

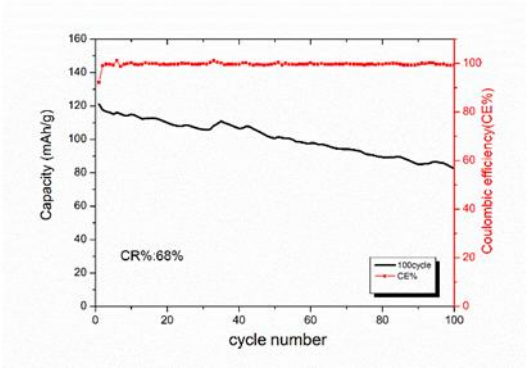


圖 8、CSE於0.5 C/0.5 C倍率循環100圈之充放電曲線圖

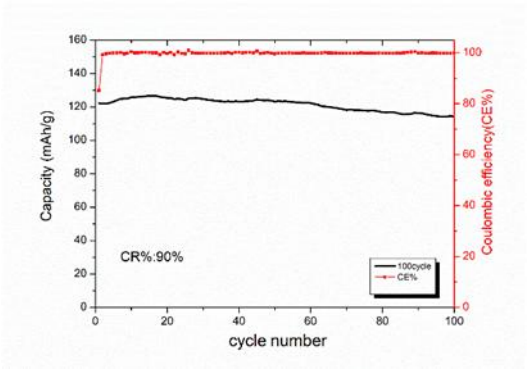


圖 9、CSE@ZnF_2於1 C/1 C倍率循環100 圈之充放電曲線圖

表 4 、CSE 0.5 C/0.5 C循環100 圈之充放電數據

數據 / Cycle	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	庫倫效率 (%)
1	131.26	121.05	92.22
10	114.69	114.68	99.99
50	100.82	100.64	99.82
100	83.13	82.59	99.35

表 5 、CSE@ZnF_2 1 C/1 C循環100 圈之充放電數據

數據 / Cycle	充電容量 (mAh/g)	放電容量 (mAh/g)	庫倫效率 (%)
1	143.48	122.16	85.14
10	125.19	125.19	100.0
50	123.69	123.21	99.61
100	114.26	114.10	99.86

4.4 電化學交流阻抗分析(EIS)

利用電化學分析測試儀(Metrohm Autolab VIONIC)來對未改質CSE以及CSE@ZnF_2進行交流阻抗分析，頻率設定為0.01 Hz-1 MHz，振幅則為0.005 V_{RMS}，測定電池在不同的狀態的界面轉移阻抗(R_{ct})，將半電池形式經過 0.1 C/0.1 C 充放電循環5次後，分別以0.5 C/0.5 C以及1 C/1 C循環100次進行測試，如圖 10、11和表 6所示，由 EIS 分析結果可知，CSE@ZnF_2 經0.1 C/0.1 C充放電循環5 次後，其電荷轉移阻抗（R_{ct}）為102.1 Ω；經1 C/1 C充放電循環100 次後，降低至27.56 Ω。

此結果顯示，隨著充放電循環進行，電極與固態電解質之間的界面電荷轉移阻力逐漸降低，可能與 ZnF_2 與鋰金屬之間的界面反應有關。ZnF_2 與Li接觸後可能發生還原反應，形成LiF及Zn，生成的Zn進一步與Li發生合金化反應，形成Li-Zn合金。所形成的 LiF/Li-Zn 複合界面層可改善鋰金屬與固態電解質之間的界面接觸及Li^+傳輸，並降低界面電荷轉移阻力。

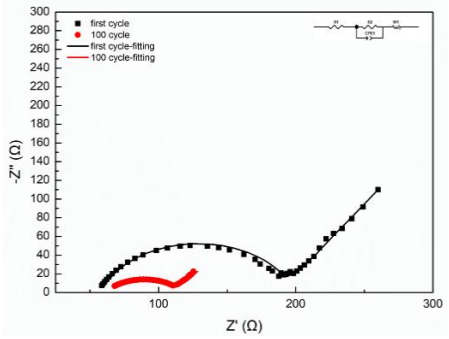


圖 10、CSE 的交流阻抗分析圖

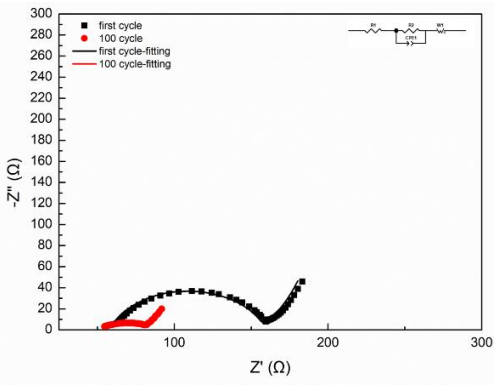


圖 11、CSE@ZnF_2的交流阻抗分析圖

表 6、CSE和CSE@ZnF_2在100 Cycles下的交流阻抗分析數據

數據	測試條件	R_{ct} 1 st (Ω)	R_{ct} 100 th (Ω)
CSE	0.5 C/0.5 C	141.9	58.12
CSE@ZnF_2	1 C/1 C	102.1	27.56

4.5 電化學電壓穩定性分析(LSV)

為測試本研究複合固態電解質的電壓穩定性，以0.1 mVs^{-1}的掃描速率，電位範圍為2.5-5 V進行了線性掃描伏安測試（Linear Sweep Voltammetry，LSV），如圖 12所示，根據實驗結果，本實驗制備的CSE@ZnF_2電化學穩定窗口在4.3 V的範圍內表現出卓越的電化學穩定性。

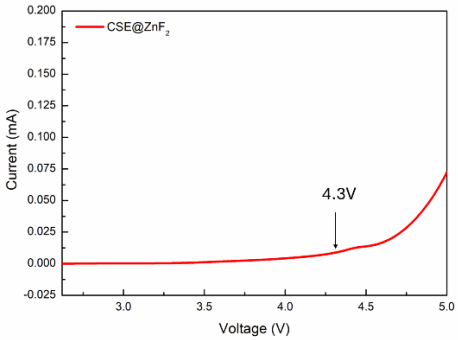


圖 12、CSE@ZnF_2的線性掃描伏安圖

5. 結論

本研究成功以刮刀塗佈法製備CSE@ZnF_2雙層複合固態電解質，並探討ZnF_2添加對其電化學性能之影響。以PVDF-HFP作為聚合物基材，結合SN以促進鋰鹽解離、Al-LLZO提升機械強度與離子傳輸能力，並以LiTFSI提供主要離子導電來源，建構出具備基本電化學性能之CSE電解質系統。

未改質之CSE於0.1 C活化後最高放電比容量為133.7 mAh/g，但於0.5 C/0.5 C循環100 次後衰減至82.59 mAh/g，容量保持率約為68 %，顯示其在較高倍率條件下出現明顯容量衰減與倍率限制，且循環穩定性隨循環次數增加而下降，反映其界面穩定性與離子傳輸能力仍有不足。

而經過ZnF_2改質後之CSE@ZnF_2展現顯著提升之電化學性能。其於0.1 C活化後最高放電比容量達143.99 mAh/g，並於1 C/1 C循環100 次後仍可維持126.63 mAh/g，容量保持率達90 %，顯示其具備良好的長循環穩定性與倍率性能。

其性能提升主要歸於ZnF_2可與鋰金屬反應生成LiF界面層穩定鋰沉積並抑制鋰枝晶生成，降低界面阻抗，進而提升離子傳輸效率與整體電化學穩定性，本實驗證實ZnF_2改質可有效改善複合固態電解質之界面特性與電化學性能，使CSE@ZnF_2具備應用於高性能固態鋰電池之潛力。

6. 參考文獻

[1] Z. Siddiquee, W. Xu, A. Jákli, Harnessing anisotropy in liquid crystal elastomer based lithium-ion gel-polymer batteries, RSC Advances, 15 (2025) 47066–47080.

[2] Y.J. Ee, G.K. Marri, Z. He, W. Fang, P.J.Y. Fok, T.N. Wong, J.Y. Ho, Phase-change composite liquid electrolyte for high-performance lithium-ion batteries in low-temperature environments, Journal of Energy Storage, 154 (2026) 121120.

[3] K. Guo, J. Fu, C. Jin, L. Wen, Z. Zhou, W. Liu, M. Li, Y. Lan, L. Zhou, Z. Yue, Research on flexible composite solid-state electrolyte films based on Al/Nb-Li7La3Zr2O12 fillers, Ceramics International, (2026).

[4] R. Zheng, B. Wang, Y. Liu, J. Zhang, C. Hou, Q. Zhang, K. Li, Y. Li, H. Wang, Zinc-ion coordinated inorganic silicone quasi-solid electrolyte for low self-discharge and stable zinc metal batteries, Electrochimica Acta, 530 (2025) 146409.

[5] D.T. Pham, H.T. Duong, N.T. Duong, S. Nithiananth, V. Soundharrajan, J.H. Kim, Di-lithium terephthalate polymer solid electrolyte for Next-Generation All-Solid-State Batteries: Anionic trapper properties, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, (2025).

[6] Z. Tong, Z. Gu, Q. Yu, Z. Wang, Y. Wang, Y. Wu, High-performance lithium ion battery separators by electrospinning PVDF-HFP and polysulfone-based block copolymers, Journal of Power Sources, 684 (2026) 240412.

[7] C. Zhao, W. Wei, Z. Li, Z. Liu, Optimised sol-gel synthesis of Al-doped LLZO/PVDF–HFP/LiTFSI composite electrolytes with enhanced electrochemical performance, Ceramics International, 51 (2025) 57807–57818.

[8] T. Alam, A. Das, L.N. Patro, PVA-coated LLZO fillers incorporated polymer electrolyte for improved conductivity and better cycling performance in solid state battery, Solid State Ionics, 446 (2026) 117317.

[9] Z. Li, Y. Hou, X. Li, R. Yuan, X. Wei, M. Li, J. Guo, X. An, L. Xie, J. Zhang, W. Yao, Q. Kong, J.S. Chen, Electron redistribution and strain buffering in SnZn embedded nitrogen-doped carbon fiber toward dendrite-free lithium metal batteries via solid-solution alloying reactions, Journal of Colloid and Interface Science, (2026) 140758.

[10] J. Tao, C. Zhang, X. Li, X. Chen, C. Ji, W. Wan, C. Wang, Advancing anode-less lithium metal batteries: ZnF2 modification and in situ structural regulation for enhanced performance, Journal of Materials Chemistry A, 12 (2024) 18127–18136.

[11] X. Zhou, R. Gao, Z. Hu, W. Zhou, Y. Kwok, G. Chen, Unveiling electron transport properties of lithium fluoride/lithium oxide interfaces in solid electrolyte interphase on lithium metal anodes, Journal of Power Sources, 655 (2025) 237946.

[12] L.R. Mandoc, A.M. Soare, G.C. Ungureanu, V.-C. Niculescu, M.I. Petreanu, R.D. Andrei, A. Tiliakos, Optimal LiFePO4 ratios and loadings for LFP-type cathodes with Single-Ion Conducting Polymer Electrolyte (SICPE) membranes based on PBDT/LiFSI/MPPIFSI for lithium-ion batteries+, Applied Surface Science Advances, 27 (2025) 100772.

[13] W. Jia, Y. Wang, S. Qu, Z. Yao, Y. Liu, C. Li, Z.

Wang, J. Li, ZnF2 coated three dimensional Li-Ni composite anode for improved performance, Journal of Materiomics, 5 (2019) 176–184.
[14] S. Wei, B. Chen, Y. Zhao, Y. Liu, X. Zhao, Y. Zhang, R. Zhao, Z. Lu, G. Zhang, L. Zhong, Y. Qiu, In situ constructed LiAg/LiF hybrid interphase to enable lithiophilic nucleation and electron blocking for dendrite-free lithium metal anodes, Journal of Energy Storage, 178 (2026) 123626.