


## LATP Seramik Elektrolit ve Polimer Elektrolitten Oluşan Kompozit Katı Elektrolit Sentezi

Fatih Öksüzoğlu \* 

Tarsus Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Enerji Sistemleri Mühendisliği, 33400, Mersin, Türkiye

### Öne Çıkanlar

- Kompozit katı elektrolit oluşumu için LiClO<sub>4</sub> lityum tuzunun kullanılması.
- LATP/PEO kompozit katı elektrolitin yapısal özelliklerinin belirlenmesi.
- Kompozit katı elektrolitin iyonik iletkenlik özellikleri araştırılması.

### Makale Bilgileri

Geliş: 23/02/2024  
Kabul: 26/07/2024

### Anahtar Kelimeler

Kompozit katı elektrolit,  
LATP elektrolit,  
Polimer elektrolit

### Öz

Bu çalışmada, kompozit malzeme üretmek için polietilen oksit (PEO) polimer elektrolit ve NASICON tipi LiAlTi (PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (LATP) katı elektrolit ile kompozit yapılar elde edilen katı hâl elektrolitlerinin iyonik iletkenliğinin artırılması amaçlanmıştır. XRD kırınım desenleri incelendiğinde amorf bir yapı gözlemlenmiştir. Sentezlenen kompozit elektrolitin kristal yapısı, morfolojik özellikleri ve Li<sup>+</sup> iyon iletkenliği sırasıyla X-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri ile incelenmiştir. Ağırlıkça %15 LATP ve ağırlıkça %85 PEO- LiClO<sub>4</sub> tuzu içeren membranlar  $3.5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  iyonik iletkenlik değeri elde edilmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri sentezlenen katı elektrolitin nispeten düşük homojenliğe sahip olduğunu göstermektedir.

## Synthesis of Composite Solid Electrolyte Consisting of LATP Ceramic Electrolyte and Polymer Electrolyte

### Highlights

- Use of LiClO<sub>4</sub> lithium salt for the formation of composite solid electrolyte.
- Determination of structural properties of LATP/PEO composite solid electrolyte.
- Investigation of ionic conductivity properties of composite solid electrolyte.

### Article Info

Received: 23/02/2024  
Accepted: 26/07/2024

### Keywords

Composite solid  
electrolyte,  
LATP electrolyte,  
Polymer electrolyte

### Abstract

In this study, it was aimed to improve the ionic conductivity of solid-state electrolytes obtained by compositing polyethylene oxide (PEO) polymer electrolyte and NASICON-type LiAlTi(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (LATP) solid electrolyte to produce composite materials. XRD diffraction patterns revealed an amorphous structure. The crystal structure, morphological properties and Li<sup>+</sup> ion conductivity of the synthesised composite electrolyte were investigated by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques, respectively. Membranes containing 15 wt% LATP and 85 wt% PEO-LiClO<sub>4</sub> salt were obtained ionic conductivity values of  $3.5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ . The SEM images obtained show that the synthesised solid electrolyte has relatively low homogeneity.



Makale, Creative Commons 4.0 (CC BY NC SA) uluslararası lisansı altında açık erişim olarak yayımlanmaktadır.

## 1. GİRİŞ

Güvenli, yüksek enerji yoğunluğuna sahip depolama sistemlerine yönelik artan talep, toplumu tamamen katı hâl Lityum tabanlı bataryaları araştırmaya teşvik etmektedir [1]. Li<sup>+</sup> iyon iletken polimerler ve Li<sup>+</sup> iyon iletken seramikler, uzun yıllardır yaygın olarak takip edilen iki ana katı elektrolit sınıfıdır [2, 3]. Seramik bazlı katı elektrolitler genellikle iyi termal stabiliteye ve ideal bir dendrit önleme özelliğine sahiptir, ancak mekanik özellikleri zayıftır [4, 5]. Ayrıca, seramik katı elektrolitin sert yüzeyi, katı elektrolit ile seramik katı elektrolit arasında iyi bir arayüzeyin korunmasını zorlaştırarak yüksek arayüzey empedansına neden olur [6-9]. Polimer katı elektrolitler, ulaşılabilir daha yüksek enerji yoğunluğu, gelişmiş güvenlik, esneklik ve sağlayabileceği ağırlık azalması nedeniyle son on yılda artan ilgi görmüştür [10-12]. Ayrıca elastik bir özelliğe sahip olan polimer elektrolitler genellikle katı elektrotlarla daha iyi arayüzey uyumluluğuna sahiptir. Katı polimer elektrolitler için polietilen oksit (PEO) gibi polieter bileşikler en çok incelenen malzemeler arasındadır çünkü eter oksijenleri lityum iyonlarını koordine edebilir ve etilen oksit-lityum (EO/Li<sup>+</sup>) kompleksleri oluşturabilir [13-15]. Polimer elektrolitlerin iyon taşıma özelliklerinin, komşu polimer zincirlerinin yeniden yönelimlerinin yardımıyla katyonların sıvı benzeri difüzyonu nedeniyle polimerin amorf bölgesinden kaynaklandığına inanılmaktadır [16, 17]. Buna göre polimerin kristalizasyonu genellikle iyonik iletkenliği azaltır. Katı polimer elektrolitler, kısmen kristalli doğalarından dolayı geleneksel sıvı elektrolitlerle karşılaştırıldığında birkaç kat daha düşük iyonik iletkenliğe sahiptir. Polimerlerin iletkenliğini geliştirmek için çeşitli yaklaşımlar benimsenmiştir. Plastikleştiricili polimer elektrolitler daha yüksek iletkenliğe sahiptir, ancak lityum metal elektrotla temas halinde artan reaktivite kaybına neden olur ve bu da mekanik stabiliteyi kötüleştirir [18, 19]. Diğer bir yaklaşım ise polimerik matris içerisine seramik katkı malzemelerin eklenmesidir. Bu tür kompozit elektrolitler yüksek iyonik iletkenlik, iyi elektronik yalıtım, iyi mekanik, kimyasal ve termal stabilite sağlar [20-22]. Seramik elektrolitler, örneğin Li La Zr O (LLZO), Li Al Ge (PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (LAGP) ve Li Al Ti (PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> LATP gibi polimer elektrolitlerde aktif katkı maddesi olarak kullanılır.

Her iki malzeme sınıfı da avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Araştırmacılar her iki malzemeyi birleştirerek bireysel bileşenlerinin ötesine geçebilen çözümler sunmaktadır. Yakın geçmişte daha güvenli, esnek ve yüksek çevrim verimliliğine sahip elektrolitler elde etmek için kompozit elektrolitler araştırılmıştır. Hem seramik hem de polimerik elektrolitlerin avantajlarından yararlanmak için, polimer/seramik kompozit elektrolitlerin geliştirilmesi üzerine araştırmalar son yıllarda giderek daha fazla dikkat çekmeye başlamıştır [23-26]. Katı hâl elektrolitlerinin sıvı elektrolitlerin ortaya çıkardığı sorunları gidermek için polimer ve seramik elektrolitlerin yararlarını ve modern gereksinimleri karşılamak için eksik özelliklerini gözden geçirdikten sonra, bu çalışma katı hâl lityum iyon pillere potansiyel uygulama için seramik/polimer lityum iyon iletken kompozit elektrolit sentezlemek, yapısal ve elektrokimyasal performansını araştırmaktır. Kompozit katı elektrolitlerin tasarımının daha iyi anlaşılmasını sağlamak amacıyla, inorganik kompozit ve organik-inorganik kompozit malzemeler üzerine son gelişmeler ve araştırmalar gözden geçirilmiştir. Farklı kompozit malzemelerin karşılaştırılması, iyonik iletkenlik ve arayüzey tasarımı açısından derinlemesine incelenmiştir. Daha sonra, katı kompozit elektrolitlerin gelecekteki gelişimine katkıda bulunmak, iyon transfer yolları ve kompozitlerde lityum dendrit büyümesi gibi olumsuz özellikleri minimize etmektir. Çalışma için seçilen malzemeler Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/polietilen oksit (LATP/PEO) ile lityum tuzu olan LiClO<sub>4</sub> tür. LiClO<sub>4</sub> yüksek iyonik iletkenlikleri özelliklere sahipken, ancak ticari uygulamalar için potansiyel tehlikeleri ve uygunluğu sorgulanmaktadır.

Bu çalışmada, seramik LATP katı elektrolit sentezi sonrası kompozit bir katı elektrolit oluşturmak için polimer elektrolit hazırlanmıştır. İncelemeler sonucu katkı oranları belirlenmiştir. Polimer elektrolite ağırlıkça %10 ve %15 oranında seramik LATP eklenmiştir. Değerlendirmeler sonucunda %10 LATP katkısının iyonik iletkenlik değeri  $4.6 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$  değerinde iken %15 LATP katkısının iyonik iletkenliği  $3.5 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  mertebesinde daha yüksek değerler elde edilmiştir. Kompozit katı elektrolit için PEO/%15 LATP katkısının malzeme hazırlama ve karakterizyonları aşağıda verilmiştir.

## 1. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. LATP Sentezi

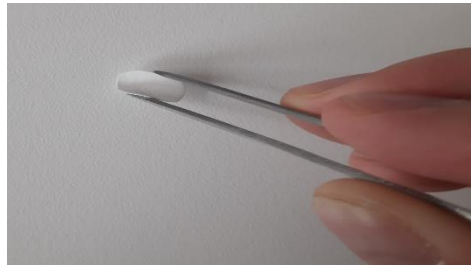
Bu çalışmada, LATP malzemesi üretmek için katı hâl reaksiyon yöntemi ile toz üretimi gerçekleştirilmiştir. NASICON tipi,  $\text{LiAlTi}(\text{PO}_4)_3$  katı elektrolitin hazırlanması için, tozlar başlangıçta stokiometrik oranda karıştırılmıştır.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve  $[\text{NH}_4\text{H}_2(\text{PO}_4)]$  kimyasalları  $\text{Li}_{(1+x)}\text{Al}_x\text{Ti}_{(2-x)}\text{PO}_4$  ( $x = 0.3$ ) stokiometrik oranları hesaplanarak tartıldı. Ball-Mill cihazında 1 saat süreyle öğütüldü. Homojen olarak öğütülen tozlar alümina kroze içerisinde hava ortamında  $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 90 dakika ve  $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 60 dakika fırında bekletilmiştir. Karışım daha sonra  $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 120 dakika kalsine edilecek ve amonyum fosfat bileşeninin ayrışması sonucu oluşan amonyak gazı uzaklaştırılmaya çalışılmıştır. Kalsine edilen tozlar, deiyonize agat bilyalar yardımıyla aksel bilyalı değirmende  $250\text{ rpm}$ 'de 3 saat boyunca öğütülmüştür. Daha sonra öğütülen tozlar pelet hâline getirildi. Çapı  $1.2\text{ cm}$  olan pelet numuneler alümina krozeye eklenerek  $850\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 6 saat boyunca hava ortamında fırında sinterlendi.

### 2.2. LATP/PEO Kompozit Elektrolit Üretimi

Katı kompozit elektrolit malzemeler, polietilen oksit (PEO) ve lityum perklorat ( $\text{LiClO}_4$ ) lityum tuzu ile lityum-iyon iletken polimerler uygun mol oranlarında karıştırılır ve LATP malzemesine eklenerek katı kompozit elektrolit elde edilir.

Sentez için, lityum iletken polimer (PEO) ve lityum tuzları önce asetonitril (ACN) içinde mol yüzde (4/96) oranında 2 saat boyunca çözündürüldü. Daha sonra lityum tuzları EO/ $\text{LiClO}_4$  ağırlık oranı (16:1) polimer çözeltisine eklenerek 4 saat boyunca karıştırılmıştır. Lityum tuzları homojen hale gelene kadar polimer çözeltisi içinde tutulmuştur.

Son olarak, kompozit bir katı elektrolit elde etmek için LATP tozları, lityum polimer/lityum tuzu çözeltisine ağırlıkça %15 oranında eklenir ve 2 saat karıştırıldı. Elde edilen bulamaç daha sonra bir Teflon kalıba dökülür ve kalıbın eşit şekilde kaplanmasını sağlamak için düzleştirildi. Elde edilen membran daha sonra çözücünün buharlaşmasına işlemi için yaklaşık 24 saat boyunca  $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de fırına yerleştirildi. Karışımın buharlaşma işlemi sonrası karakterizasyon için uygun boyutlara getirildi ve Şekil 1'de LATP/PEO katı elektrolit fotoğrafı verilmiştir. Üretilen kompozit malzemeleri karakterize etmek için X-ışını kırınım desenleri (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM), elektrokimyasal ölçümler için empedans spektroskopisi (EIS) teknikleri kullanılmıştır.



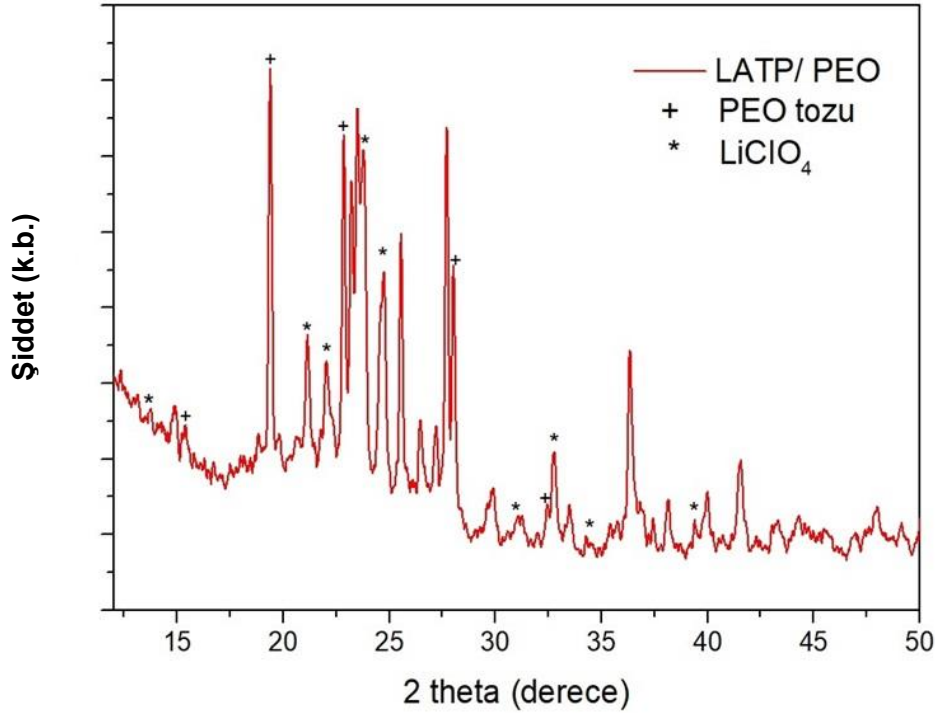
Şekil 1. LATP/PEO Kompozit katı elektrolit fotoğrafı

### 3. BULGULAR

#### 3.1. X-Işını Toz Kırınımı (XRD)

X-ışını toz kırınımı (XRD), malzemelerin kristal yapısını belirlemek için kullanılan en etkili yöntemlerden biridir. XRD, kristale gönderilen X-ışınlarının kristaldeki atomlar tarafından kırınımına uğratarak yapıcı girişim oluşturmasına dayanır. X-ışınlarının atomlara çarparak saçılması, kristaldeki atomların düzeni hakkında bilgi içeren kırınım desenini verir.

LATP/PEO malzemesinin X-ışını kırınım analizi Selçuk Üniversitesinde (İLTEK) CuK $\alpha$  radyasyonu kullanılarak 2 $\theta$  aralığında 10 ile 50° arasında gerçekleştirilmiştir. Şekil 2'de LATP /PEO numunesinin XRD kırınım desenleri verilmiştir.



**Şekil 2.** LATP /PEO Numunesinin XRD kırınım desenleri

XRD kırınım desenleri incelendiğinde, PEO polimer malzemesi 19,5° ve 23,5°'de iki güçlü karakteristik pikler sergilemektedir [27-31]. [PDF: 49-2200, 49-2201 ve 49-2095]. Bu çalışmamızda saf PEO'nun kristal yapısında 19,50°, 23,49°, 26,02° ve 27,70° deki karakteristik pikleri yer almaktadır. Lityum tuzu LiClO<sub>4</sub> yapısı ise 21,12°, 24,70°, 27,75°, 30,73°, 33,43°, 36,23°, 38,23°, 41,18° ve 47,64°'de karakteristik piklerini oluştururken [PDF: 96-431-3931] diğer pikler LATP/PEO katı elektrolitinin yapısal pikleridir. LATP parçacıklarının eklenmesinin polimer matrisinin kristalleşmesini engellediği öngörülebilir [32]. LiClO<sub>4</sub> ve LATP her ikisi de PEO'ya eklendiğinde, sonuçlar polimer elektrolitin kristalleşmesindeki azalmanın PEO bazlı katı elektrolitlerde PEO ve LiClO<sub>4</sub> arasındaki kompleksleşmeye atfedilebileceğini göstermektedir [33]. Çizelge 1'de LATP/PEO kompozit katı elektrolitin kristal yapı analizi verilmiştir. Kristalit boyut değerleri ortalama 30,45 nm boyutunda olup LATP numunesinin kristalit boyut (D) değerleri Çizelge 2'de verilmiştir.

**Çizelge 1.** LATP/PEO kompozit katı elektrolitin kristal yapı analizi

Örnek	Kristal	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Geometri
LATP/PEO	LiTi(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	8,50	8,50	20,84	Rhombohedral (R $\bar{3}$ c)
	PEO	8,02	13,21	19,50	Monoclinic (P2 <sub>1</sub> /c)
	LiClO <sub>4</sub>	8,64	6,85	4,82	Orthorhombic (Pnma)

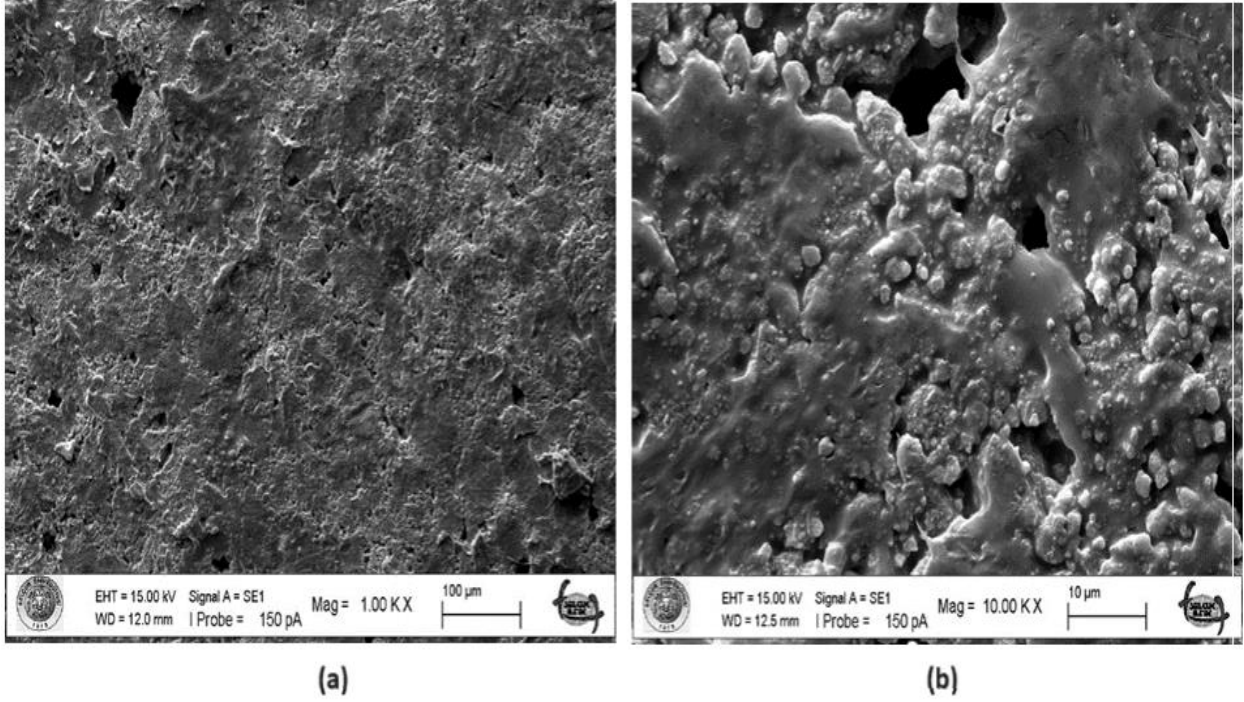
**Çizelge 2.** LATP/PEO numunesi için kristalit boyut (D) değerleri

<b>2θ (°)</b>	19,5	23,49	23,72	24,69	25,54	27,70
<b>FWHM (rad)x10<sup>-3</sup></b>	0,48	0,21	0,40	0,24	0,31	0,19
<b>D (nm)</b>	17,30	39,56	20,74	34,64	26,76	43,71

### 3.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, katı numunelerin kimyasal bileşenini ve yüzey morfolojisini belirlemek için kullanılan güçlü ve çok yönlü bir görüntüleme tekniğidir. Tüm bu özellikler iletken numune üzerine gönderilen elektron demetinin numune ile etkileşimi sonucu oluşan farklı sinyallerin, farklı dedektörler tarafından algılanarak yüksek kontrastlı görüntülere dönüştürülmesi ile belirlenmektedir.

Şekil 3'te LATP/PEO katı elektrolitin SEM görüntüsünü göstermektedir. Düzgün bir yapının oluşumu bir dereceye kadar PEO'nun LATP ile kompleksleşmesine bağlanabilir. PEO asetonitrile eklendikten sonra, PEO çözülür ve PEO polimer matrisi asetonitril çözücüsünde rastgele dağılmış ancak amorf zincir segmentleri ile esnek bir şekilde birbirine bağlanmış küçük kristallitlere çöker. Asetonitril buharlaştırıldıktan sonra, çözücü içinde asılı duran LATP parçacıkları ile PEO içindeki amorf zincirler arasındaki kompleksleşme bir hücre oluşturmak üzere kristalitlerin üzerine yığılır. SEM resimleri incelendiğinde membranın tüm yüzeyi boyunca nispeten pürüzsüz olduğu görülebilir, bu da katı elektrolitin düşük kristallikliğini gösterir. Bununla birlikte, seramik LATP malzemesini daha da artıktıkça parçacık kümeleri görünmeye ve boyut olarak büyümeye başlar. Ayrıca, yüzeyde lityum iyon taşınımı için faydalı olan mikro gözeneklerin varlığı gözlemlenmiştir. Bu gözenekler asetonitrilin kontrol edilemeyen buharlaşmasından kaynaklanmış olabilir [33].



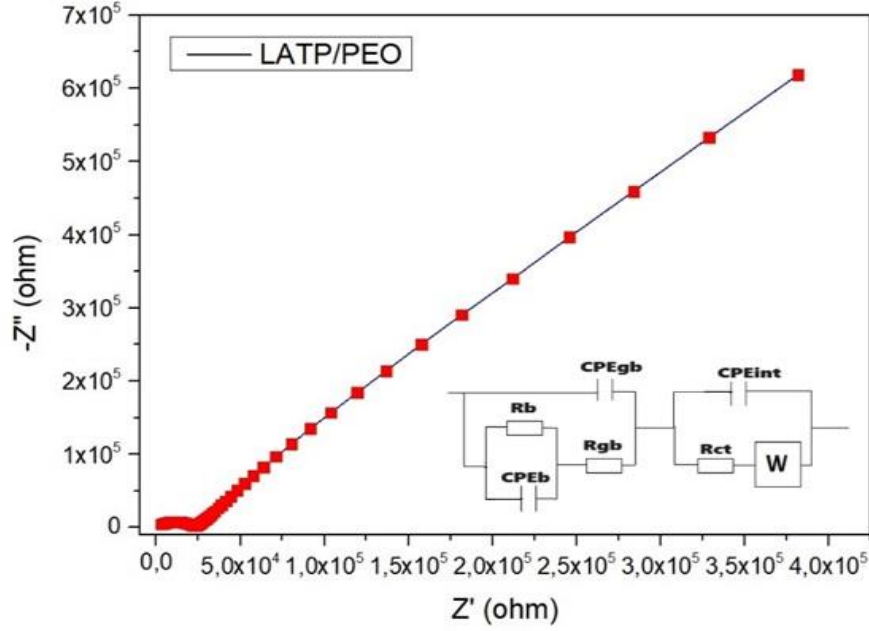
**Şekil 3.** LATP/PEO katı elektrolitin (a) 1.00 KX ve (b) 10.00 KX büyütmedeki SEM görüntüleri

### 3.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

AC empedans ölçümleri iki paslanmaz çelik elektrotlu simetrik hücrelerde ölçülmüştür. Elektriksel iletkenlik ölçümleri Gamry PCI4/750 Potansiyostat cihazı ile 0,1 Hz-1 MHz frekans aralığında 10 mV AC sinyal uygulanarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Toplam iletkenlik ( $\sigma$ ) Eşitlik (1) kullanılarak hesaplanabilir.

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{l}{A} \quad (1)$$

Burada,  $l$ ,  $R$  ve  $A$  sırasıyla katı hâl elektrolit peletlerinin kalınlığını, direncini ve alanını temsil etmektedir. LATP katı elektrolitinin empedans değeri, yüksek frekanslı bir yarım daire ve düşük frekanslı bir eğri çizgiden oluşur. Yarım daire malzeme kütlesindeki iyon iletimini temsil ederken, düz çizgi katı elektrolit ile karşı yüzey arasındaki Li-iyon difüzyonundan kaynaklanan Warburg tipi empedansa karşılık gelmektedir. Burada  $R_b$ ,  $R_{gb}$ , CPE sırasıyla tane direncini, tane sınır direncini ve sabit bir faz elemanını temsil etmektedir.  $R_{ct}$ , elektrot kinetiği ile ilişkili yük aktarım direncidir.  $Q$ , birimi  $S.s^n$  olan CPE'nin sayısal bir değeridir. İyonik iletkenlikleri elde etmek için, LATP numunesi için empedans spektrumları Şekil 4'te gösterildiği gibi eşdeğer devresi kullanılarak uydurulmuştur. Şekil 4'ün iç kısmında gösterilen eşdeğer devre kullanılarak uydurulan dirençler Çizelge 3'te verilmiştir. Toplam iyonik iletkenlik LATP/PEO numunesi için  $3,5 \times 10^{-5} S cm^{-1}$  olarak bulunmuştur. İyonik iletkenlik sonuçları literatür ile uyumludur [31-34].



Şekil 4. LATP/PEO elektrolitin nyquist grafiği ve eşdeğer devresi

Çizelge 3. LATP/PEO numunesi için uyum (fit) değerleri

Örnek	$R_b(\Omega)$	$Q_b(S.s^n)$	$R_{gb}(\Omega)$	$Q_{gb}(S.s^n)$	$R_{ct}(\Omega)$	$Q_{int}(S.s^n)$	Warburg
LATP/PEO	$9,868 \times 10^3$	$2,121 \times 10^{-6}$	$14,83 \times 10^3$	$437,5 \times 10^{-12}$	857,6	$438,8 \times 10^{-9}$	$332,6 \times 10^{-9}$

#### 4. SONUÇ

Bu çalışmada, PEO polimer elektrolit ve LATP Seramik elektroliti bir kompozit yapısı oluşturularak kompozit bir katı elektrolit elde edilmiştir. Kompozit malzeme elde etmek için seramik LATP ağırlıkça %10 ve %15 polimer malzemesine katkı yapılmıştır. %15 katkılı LATP kompozit katı elektrolitin oda sıcaklığındaki iyonik iletkenliği  $3,5 \times 10^{-5} S cm^{-1}$  elde edilmiş olup bu değer %10 katkılı kompozit malzemeden daha yüksek bir iyonik iletkenlik değeridir. Bu değer ticari pil üretmek için yüksek değerler olmasa da LATP seramik elektrolitinin ağırlıkça katkı oranını artırdıkça iyonik iletkenlik değerleri yükseldiği gözlenmiştir. Gelecek çalışmalarda, daha iyi iyonik iletkenlik elde etmek için bu çalışmaya dayanarak seramik elektrolit katkı oranının artırılması (%20 ve %40) düşünülmüştür. Ayrıca farklı lityum tuzu (LiTFSI, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) kullanılması amaçlanmıştır. Bu da yüksek güvenli, yüksek enerji yoğunluklu enerji depolama sistemleri uygulamalarında büyük umut vaat eden katı hâl lityum pillerin yapısal tasarımı için yeni bir fikir sağlayacaktır.

#### ÇIKAR ÇATIŞMASI/ÇAKIŞMASI BİLDİRİMİ

Yazarlar arasında çıkar çatışması/çakışması bulunmamaktadır.

#### YAZAR KATKI ORANI

**Fatih Öksüzoğlu:** Kavramlaştırma, Metodoloji, Araştırma, Makalenin yazımı-Orijinal taslak, İçerik analizi, Makalenin yazımı- İnceleme ve Düzenleme, Deney sonuçlarının doğruluğunun kontrolü.

## KAYNAKLAR

- [1] Sun, C., Liu, J., Gong, Y., Wilkinson, D. P., & Zhang, J. (2017). Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries. *Nano Energy*, 33, 363-386.
- [2] Goodenough, J. B. (2013). Evolution of strategies for modern rechargeable batteries. *Accounts of Chemical Research*, 46(5), 1053-1061.
- [3] Goodenough, J. B., & Park, K.-S. (2013). The Li-ion rechargeable battery: a perspective. *Journal of the American Chemical Society*, 135(4), 1167-1176.
- [4] Bachman, J. C., Muy, S., Grimaud, A., Chang, H.-H., Pour, N., Lux, S. F., Paschos, O., Maglia, F., Lupart, S., & Lamp, P. (2016). Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: mechanisms and properties governing ion conduction. *Chemical Reviews*, 116(1), 140-162.
- [5] Quartarone, E., & Mustarelli, P. (2011). Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives. *Chemical Society Reviews*, 40(5), 2525-2540.
- [6] Yu, X., & Manthiram, A. (2018). Electrode–electrolyte interfaces in lithium-based batteries. *Energy & Environmental Science*, 11(3), 527-543.
- [7] Yu, X., & Manthiram, A. (2017). Electrode–electrolyte interfaces in lithium–sulfur batteries with liquid or inorganic solid electrolytes. *Accounts of Chemical Research*, 50(11), 2653-2660.
- [8] Wang, S., Xu, H., Li, W., Dolocan, A., & Manthiram, A. (2018). Interfacial chemistry in solid-state batteries: formation of interphase and its consequences. *Journal of the American Chemical Society*, 140(1), 250-257.
- [9] Li, Y., Xu, B., Xu, H., Duan, H., Lü, X., Xin, S., Zhou, W., Xue, L., Fu, G., & Manthiram, A. (2017). Hybrid polymer/garnet electrolyte with a small interfacial resistance for lithium-ion batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(3), 753-756.
- [10] Armand, M. (1994). The history of polymer electrolytes. *Solid State Ionics*, 69(3-4), 309-319.
- [11] Tarascon, J.-M., & Armand, M. (2001). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414(6861), 359-367.
- [12] MacCallum, J. R., & Vincent, C. A. (1989). *Polymer Electrolyte Reviews* (Vol. 2). Springer Science & Business Media.
- [13] Wright, P. V. (1975). Electrical conductivity in ionic complexes of poly (ethylene oxide). *British polymer journal*, 7(5), 319-327.
- [14] Armand, M. (1983). Polymer solid electrolytes-an overview. *Solid State Ionics*, 9, 745-754.
- [15] Watanabe, M., Kanba, M., Matsuda, H., Tsunemi, K., Mizoguchi, K., Tsuchida, E., & Shinohara, I. (1981). High lithium ionic conductivity of polymeric solid electrolytes. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 2(12), 741-744.
- [16] Gray, F. M. (1991). *Solid Polymer Electrolytes: Fundamentals and Technological Applications*. Wiley-VCH, Weinheim.
- [17] Scrosati, B., Croce, F., & Persi, L. (2000). Impedance spectroscopy study of PEO-based nanocomposite polymer electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(5), 1718.
- [18] Croce, F., Appetecchi, G., Persi, L., & Scrosati, B. (1998). Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries. *Nature*, 394(6692), 456-458.
- [19] Stephan, A. M. (2006). Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries. *European Polymer Journal*, 42(1), 21-42.
- [20] Nan, C.-W., Fan, L., Lin, Y., & Cai, Q. (2003). Enhanced Ionic Conductivity of Polymer Electrolytes Containing Nanocomposite SiO<sub>2</sub> Particles. *Physical Review Letters*, 91(26), 266104.
- [21] Pitawala, H., Dissanayake, M., & Seneviratne, V. (2007). Combined effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-fillers and EC plasticizer on ionic conductivity enhancement in the solid polymer electrolyte (PEO) 9LiTf. *Solid State Ionics*, 178(13-14), 885-888.
- [22] Xiong, H.-M., Zhao, X., & Chen, J.-S. (2001). New polymer–inorganic nanocomposites: PEO–ZnO and PEO–ZnO–LiClO<sub>4</sub> films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(42), 10169-10174.
- [23] Chen, L., Li, Y., Li, S.-P., Fan, L.-Z., Nan, C.-W., & Goodenough, J. B. (2018). PEO/garnet composite electrolytes for solid-state lithium batteries: From “ceramic-in-polymer” to “polymer-in-ceramic”. *Nano Energy*, 46, 176-184.
- [24] Fan, L., Wei, S., Li, S., Li, Q., & Lu, Y. (2018). Recent progress of the solid-state electrolytes for high-energy metal-based batteries. *Advanced Energy Materials*, 8(11), 1702657.
- [25] Li, W., Zhang, S., Wang, B., Gu, S., Xu, D., Wang, J., Chen, C., & Wen, Z. (2018). Nanoporous adsorption effect on alteration of the Li<sup>+</sup> diffusion pathway by a highly ordered porous electrolyte additive for high-rate all-solid-state lithium metal batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(28), 23874-23882.
- [26] Li, W., Sun, C., Jin, J., Li, Y., Chen, C., & Wen, Z. (2019). Realization of the Li<sup>+</sup> domain diffusion effect via constructing molecular brushes on the LLZTO surface and its application in all-solid-state lithium batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(48), 27304-27312.



- [27] Abdelrazek, E. M., Abdelghany, A. M., Badr, S. I., & Morsi, M. A. (2018). Structural, optical, morphological and thermal properties of PEO/PVP blend containing different concentrations of biosynthesized Au nanoparticles. *Journal of Materials Research and Technology*, 7(4), 419-431.
- [28] Ban, X., Zhang, W., Chen, N., & Sun, C. (2018). A high-performance and durable poly (ethylene oxide)-based composite solid electrolyte for all solid-state lithium battery. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(18), 9852-9858.
- [29] Yan, Q., Cheng, X., Yan, R., Pu, X., & Zhu, X. (2024). An ameliorated interface between PEO electrolyte and Li anode by Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> nanoparticles. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 28(2), 601-607.
- [30] Takahashi, Y., & Tadokoro, H. (1973). Structural studies of polyethers,(-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>O-) n. X. Crystal structure of poly (ethylene oxide). *Macromolecules*, 6(5), 672-675.
- [31] Yang, S., Liu, Z., Liu, Y., & Jiao, Y. (2015). Effect of molecular weight on conformational changes of PEO: an infrared spectroscopic analysis. *Journal of Materials Science*, 50, 1544-1552.
- [32] Wang, W., Yi, E., Fici, A. J., Laine, R. M., & Kieffer, J. (2017). Lithium ion conducting poly (ethylene oxide)-based solid electrolytes containing active or passive ceramic nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(5), 2563-2573.
- [33] Wang, Y. J., Pan, Y., & Kim, D. (2006). Conductivity studies on ceramic Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-filled PEO-based solid composite polymer electrolytes. *Journal of Power Sources*, 159(1), 690-701.
- [34] Wang, Y. J., & Pan, Y. (2005). Li<sub>1.3</sub>Al<sub>0.3</sub>Ti<sub>1.7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> filler effect on (PEO) LiClO<sub>4</sub> solid polymer electrolyte. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43(6), 743-751.