

DEL 23 AL 30 DE JUNIO DEL 2019. CAYOS DE VILLA CLARA. CUBA.

NOMBRE DEL SUB-EVENTO Comisión II: VII Conferencia "Ciencias Químicas" Química de materiales.

Título

Efecto de nanopartículas de LLTO en propiedades conductoras de electrolitos sólidos basados en POE.

Title Effect of LLTO nanoparticles on the conducting properties of PEO-based solid electrolyte

Carlos Ricardo Milian Pila¹, Eduardo L. Pérez Cappe², Yodalgis Mosqueda Laffita³

1- Dr. Carlos Ricardo Milian Pila. Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales de la Universidad de la Habana. Cuba. E-mail: pila@imre.uh.cu.

2- Dr. Eduardo L. Pérez Cappe. Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales de la Universidad de la Habana. Cuba. E-mail: <u>cappe@imre.uh.cu</u>.

3- Dra. Yodalgis Mosqueda Laffita. Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales de la Universidad de la Habana. Cuba. Email: yodalgis@imre.uh.cu.

Resumen:

La influencia de nanopartículas de Li_{0.33}La_{0.56}TiO₃ (LLTO) sobre las propiedades conductoras del electrólito tipo sal polimérica (POE)₈-LiClO4, POE (polioxietileno), no se encuentra del todo esclarecida. En el trabajo se estudia la influencia de factores como la concentración de nanopartículas de LLTO y la carga superficial sobre las propiedades de transporte en el sistema electrolítico (POE)₈-LiClO₄. Se prepararon cuatro compósitos tipo (POE)₈-LiClO₄-LLTO, con 0, 5, 10 y 15% de fracción másica de la cerámica. Los resultados obtenidos sugieren que la conducción de iones Li⁺ ocurre predominantemente

DEL 23 AL 30 DE JUNIO DEL 2019. CAYOS DE VILLA CLARA. CUBA.



a través de la porción polimérica del material compósito y no a través de la cerámica LLTO. El valor máximo de conductividad iónica se alcanza al emplear un 10% de LLTO $(10^{-3} \text{ S/cm a } 65^{\circ}\text{C})$ donde la fase polimérica es completamente amorfa.

Abstract:

The influence of LLTO (Lio.33Lao.56TiO3) nanoparticles on the conducting properties of (PEO (polyethylene oxide))8-LiClO4 polymer-salt complex electrolyte still remains not fully understood. This paper aims to establish the role of LLTO filler concentration, its morphology, agglomeration and charge nanoparticles surface on the ionic transport of (PEO)8-LiClO4-based solid electrolytes. Four samples of (PEO)8-LiClO4-LLTO composites, with 0, 5, 10 and 15 wt.% of LLTO filler, were prepared. Several techniques were used to verify the obtainment of the required samples and to find out how the LLTO filler can modify the conductivity of the (PEO)8-LiClO4 polymer-salt complex electrolyte. The obtained results suggest that the transport of Li ions in these nanocomposites occurs predominantly through the polymeric phase, not by the conducting LLTO ceramic employed as filler. The highest conductivity value (10⁻³ S/cm at 65°C) is reached for 10 wt. % of LLTO filler in the composite, where the polymeric phase is completely amorphous.

Palabras Clave: Compósito (POE)₈-LiClO₄-LLTO; Electrolito polimérico, Conductividad iónica; Baterías de Li.

Keywords: (*PEO*)8-LiClO4-LLTO composites; Polymeric electrolyte; Ionic conductivity; Li-Battery.

1. Introducción

Los electrólitos sólidos poliméricos (ESP) han recibido una gran atención debido a su impacto en el desarrollo de baterías recargables de Li [1, 2]. Respecto a los electrolitos líquidos, ofrecen ventajas como una mayor estabilidad térmica, electroquímica y mecánica. Los ESP se conforman mediante la disolución de una sal electrolítica en un

DEL 23 AL 30 DE JUNIO DEL 2019. CAYOS DE VILLA CLARA. CUBA.



polímero capaz de conducir los iones provenientes de la sal [3]. El principal inconveniente de los ESP es su baja conductividad [4]. Por ejemplo, el sistema (POE)₈-LiClO₄ alcanza, solamente, valores de conductividad del orden de 10⁻⁷ S/cm a temperatura ambiente, esto es debido a la naturaleza semicristalina del POE (polioxietileno) [2].

Mayormente se acepta, que la conductividad en los ESP ocurre fundamentalmente por las regiones amorfas del polímero [5]. Por tal razón, el transporte iónico se encuentra directamente asociado a la movilidad de los segmentos poliméricos. Una de las estrategias más atractivas para mejorar las propiedades conductoras es la dispersión de nanopartículas cerámicas (usualmente llamadas *filler*) en el ESP para formar electrólitos compósitos poliméricos (ECP) [6].

El incremento de la conductividad de Li en los ECP basados en POE suele relacionarse con el efecto de las nanopartículas cerámicas sobre el proceso de cristalización del polímero, la temperatura de transición vítrea (T_v), la disociación de la sal inorgánica y la interacción del Li⁺ con el POE. Otros autores consideran las propiedades químicas de la superficie de las nanopartículas [7], su morfología, la concentración [2] y la aglomeración [8], como factores esenciales en el incremento de la conductividad en los ECP.

La familia de óxidos Li_{3x}La_{2/3-x}TiO₃ ($0.07 \le x \le 0.16$) ha sido ampliamente estudiada debido a su conductividad iónica de Li. La composición Li_{0.33}La_{0.56}TiO₃ (LLTO) presenta el máximo de conductividad a temperatura ambiente (10^{-3} S/cm) [9]. Wang y col. demostraron por primera vez las potencialidades del LLTO, al dispersar mantas y fibras en la sal polimérica (POE)₈-LiClO₄ [10]. A partir de la conductividad obtenida a temperatura ambiente con un 20 % de cerámica los autores concluyen que las mantas o fibras atraviesan la película electrolítica proveyendo canales a través de los cuales el Li puede realizar movimientos de largo alcance. Sin embargo, no se muestra evidencia experimental adicional que soporte dicha afirmación. Otros autores, al emplear LLTO con otros polímeros [11], sugieren que el transporte de Li ocurre mayoritariamente por la fase polimérica debido a que la cerámica favorece la movilidad de los segmentos poliméricos.

DEL 23 AL 30 DE JUNIO DEL 2019. CAYOS DE VILLA CLARA. CUBA.



El presente trabajo contribuye a esta discusión empleando, distintas proporciones de nanopartículas de LLTO dispersas en (POE)8-LiClO4. En el estudio se relacionan la composición, las propiedades térmicas y estructurales de los ECP obtenidos con sus propiedades eléctricas.

2. Metodología

Las nanopartículas de LLTO fueron sintetizadas por el método de autocombustión citratonitrato previamente reportado por los autores [12].

Para la preparación de los compósitos se disuelven en acetonitrilo POE ($M_n=2\cdot 10^6$ g/mol) y LiClO₄ con una relación molar de [O]₈/[Li], posteriormente se añade una suspensión de LLTO. Se obtuvieron cuatro compósitos tipo (POE)₈-LiClO₄-LLTO con 0, 5, 10 y 15% de cerámica, los cuales se etiquetan P-LLTO-0, P-LLTO-5, P-LLTO-10 y P-LLTO-15, respectivamente.

La identificación de la fase LLTO obtenida se realizó mediante difracción de rayos X (DRX). El tamaño de partículas de LLTO se estimó empleando Microscopia Electrónica de Barrido de Alta Resolución (HRSEM). La dispersión de las nanopartículas en la fase polimérica fue analizada mediante Microscopia de Fuerza Atómica (AFM). El estudio de las propiedades térmicas de los compósitos se realiza por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Se empleó espectroscopia Raman para el análisis de la población de especies iónicas libres en los compósitos. La conductividad iónica se estudia empleando Espectroscopia de Impedancia en el intervalo de temperatura 15°C-65°C en el intervalo de frecuencias 1-10⁶ Hz.

3. Resultados y discusión

3.1 Propiedades térmicas, estructurales y morfológicas

En el patrón de DRX de la cerámica LLTO obtenida, mostrado en la Figura 1a, se observa que la posición de los picos, así como la relación de intensidades, coinciden con el registro reportado para la fase Li_{0.33}La_{0.56}TiO₃ en la base de datos ICCD-PDF #0870935.

DEL 23 AL 30 DE JUNIO DEL 2019. CAYOS DE VILLA CLARA. CUBA.





Figura 1. (a) Patrón DRX del material cerámico LLTO obtenido. (b) Imagen de HRSEM de partículas de LLTO. Fuente: elaboración propia.

El ancho de los picos de DRX sugiere la presencia de un material nanométrico, lo cual se corrobora en la micrografía de HRSEM mostrada en la Figura 1b. Las partículas redondeadas de LLTO tienen un tamaño entre 50-100 nm. Estas características son esenciales debido a que el efecto causado por el *filler* se encuentra íntimamente ligado a sus dimensiones, morfología y superficie.

En la Figura 2a se muestran los registros de DRX para cada uno de los ECP obtenidos (P-LLTO-0, P-LLTO-5, P-LLTO-10 y P-LLTO-15). Es notoria la ausencia de los picos característicos del POE cristalino a 19.4° y 23.4° en 2θ [13]. En su lugar, se observa una señal ancha se extiende desde 15° hasta 30° aproximadamente, indicando el carácter amorfo de estos materiales; sobre esta se hayan señales correspondientes a la difracción de LLTO. No se observan, picos atribuibles al LiClO₄ [14], demostrando su disolución.



DEL 23 AL 30 DE JUNIO DEL 2019. CAYOS DE VILLA CLARA. CUBA.



Figura 2. (a) Patrones DRX de los compósitos P-LLTO. Picos correspondientes a LLTO (♦). (b) Curvas de DSC para los compósitos P-LLTO en nitrógeno. Fuente: elaboración propia.

Los resultados de DRX se confirman mediante el análisis de los registros de DSC de los compósitos entre -65°C y 85°C, Figura 2b. A partir de estas curvas se determinan la temperatura de transición vítrea (Tg), temperatura de fusión (Tm) y entalpía de fusión (Δ Hm), resumidas en la tabla 1. Adicionalmente, se calcula el grado de cristalinidad del polímero según la ecuación 1:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{POE}}$$
 ecuación 1

donde $\Delta H_{POE}=203 \text{ J/g}$ es la entalpía de fusión del POE totalmente cristalino [15]. **Tabla 1** Parámetros térmicos obtenidos a partir de los registros de DSC para cada uno de los compósitos.

(0/)

	I _g (° C)	$\mathbf{I}_{m}(^{\circ}\mathbf{C})$	$\Delta H_m (J/g)$	X _C (%)
P-LLTO-0	-31,90	61,27	4,17	2,05
P-LLTO-5	-36,77	55,87	14,23	7,09
P-LLTO-10	-32,.17	-	-	0

DEL 23 AL 30 DE JUNIO DEL 2019. CAYOS DE VILLA CLARA. CUBA.



P-LLTO-15 -37,65 38,90 0,84 0,41

En el registro de DSC de P-LLTO-0 se observa la Tg en -31.9°C [15]. Posteriormente, en 61.3°C ocurre un efecto endotérmico propio de la fusión (T_m) de la porción cristalina del polímero. Al añadir la cerámica, la T_m en P-LLTO-5 y P-LLTO-15 se desplazan a menores temperaturas, 55.87°C y 38.9°C, respectivamente. P-LLTO-10 es totalmente amorfo por lo que no se observa señal indicativa de la fusión del polímero. El mayor grado de cristalinidad se obtiene para P-LLTO-5, el cual es incluso superior al obtenido para P-LLTO-0. Los valores de T_g de los ECP son inferiores respecto a P-LLTO-0, siendo más significativo este efecto en P-LLTO-15 cuyo valor es -37.65°C. Debe notarse que la T_g de P-LLTO-10 es la mayor entre todos los compositos con LLTO; pero inferior a la T_g de P-LLTO-0.

Ha sido reportado que las nanopartículas pueden favorecer la formación de sitios de cristalización del polímero [16], pero la dependencia de la cristalinidad con el contenido de cerámica no ha sido del todo aclarada. Los resultados relacionados con este aspecto obtenidos en este trabajo no son concluyentes.



Figura 3. Imágenes de contraste de fase obtenidas por AFM. a) P-LLTO-5, b) P-LLTO-10 y c) P-LLTO-15. Fuente: elaboración propia.

Los resultados de DSC pueden explicarse teniendo en cuenta que la concentración del *filler* y el área de interacción entre el polímero y la cerámica son factores decisivos. Con un 10% de cerámica estos factores alcanzan el mejor balance; mientras que con un 15%, el incremento de la concentración de LLTO conlleva a una disminución del área de

DEL 23 AL 30 DE JUNIO DEL 2019. CAYOS DE VILLA CLARA. CUBA.



contacto entre la cerámica y el polímero debido a la aglomeración de las nanopartículas. Esto puede observarse en las imágenes de contraste de fase por AFM en la Figura 3. La disminución de la T_g puede relacionarse con una interacción de carácter repulsiva entre el POE y el LLTO [16]. Esta conclusión resulta interesante si consideramos que el mecanismo usualmente aceptado para explicar el transporte de Li⁺ en POE reconoce un fuerte acoplamiento con la movilidad de los segmentos poliméricos. Este movimiento facilita la formación y ruptura de la esfera de solvatación de los iones Li⁺ para su migración en presencia del campo eléctrico, incrementando la conductividad.

3.2 Comportamiento conductivo de los compósitos P-LLTO-0

Para describir la conductividad en el régimen de bajas frecuencias (>100 MHz) comúnmente se emplea el formalismo de Almond-West [13, 17, 18]. La componente real de la conductividad (σ) tiene una dependencia potencial de la frecuencia angular (ω) según ecuación 2:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_H} \right)^n \right]$$
ecuación 2

donde $\omega_{\rm H}$ es una frecuencia característica definida como $\sigma'(\omega_H) = 2\sigma_{DC}$, y define el tránsito de la región independiente de la frecuencia ($\omega < \omega_{\rm H}$) hacia la región de dispersión de la conductividad ($\omega > \omega_{\rm H}$). Esta frecuencia característica se identifica con la "frecuencia de saltos". $\sigma_{\rm DC}$ denota la conductividad en DC, independiente de la frecuencia; n es un exponente fraccionario ($0 \le n \le 1$).

En la Figura 4 se muestran los espectros de conductividad a diferentes temperaturas para P-LLTO-0 y P-LLTO-10. En líneas discontinuas se muestran los ajustes de las curvas siguiendo el formalismo de Almond-West. Se observa claramente el incremento de σ_{DC} con el incremento de la temperatura [17, 19].

Información de contacto convencionuclv@uclv.cu www.uclv.edu.cu



DEL 23 AL 30 DE JUNIO DEL 2019. CAYOS DE VILLA CLARA. CUBA.



Figura 4. Componente real de la conductividad en función de la frecuencia a diferentes temperaturas para P-LLTO-0 y P-LLTO-10. Fuente: elaboración propia.

En la Figura 5 se muestran los valores de ω_H de los ECP a distintas temperaturas. Debido al incremento de la movilidad segmental ω_H incrementa con la temperatura. Los mayores valores de ω_H se alcanzan con el 10% de LLTO, atribuible al carácter amorfo de P-LLTO-10. Los resultados sugieren que la presencia de LLTO debilita la interacción entre los iones Li⁺ y los grupos éter del POE, debido a la influencia de la superficie de la cerámica.



Figura 5. Frecuencia de saltos para distintos % de LLTO a distintas temperaturas. Fuente: elaboración propia.

Información de contacto convencionuclv@uclv.cu www.uclv.edu.cu

DEL 23 AL 30 DE JUNIO DEL 2019. CAYOS DE VILLA CLARA. CUBA.



La dependencia de σ_{DC} con la temperatura sigue un comportamiento típico de Arrhenius, Figura 6a. Los valores de σ_{DC} obtenidos para P-LLTO-5, P-LLTO-10 y P-LLTO-15 son superiores a los de P-LLTO-0. Estos resultados están en concordancia con el efecto de las partículas de LLTO sobre los valores de T_g descrito con anterioridad.



Figura 6. (a) Dependencia de σ_{DC} con el inverso de la temperatura. (b) σ_{DC} para distintos % de LLTO a distintas temperaturas. Fuente: elaboración propia.

En la Figura 6b se muestran los valores de σ_{DC} para los distintos % de LLTO en los compósitos a distintas temperaturas. Es notable que P-LLTO-5 y P-LLTO-0 presenten valores similares a cada temperatura. A esta concentración de LLTO, su influencia como *filler* es pequeña respecto a la provocada en P-LLTO-10 y P-LLTO-15 a cada temperatura. En estos últimos, el incremento de la conductividad después de fundir el polímero es significativo. Estos resultados sugieren que a concentraciones altas de LLTO, el *filler* provoca un desacoplamiento entre el proceso de conducción y el de relajación de los segmentos poliméricos. El desacoplamiento puede asociarse a un incremento en la concentración de portadores de carga libres y a la coexistencia de un mecanismo adicional por saltos [20]. El compósito P-LLTO-10 exhibe las mayores σ_{DC} tanto a temperatura 25°C como a 65°C con valores de 2.2·10⁻⁵ S/cm y 2.8·10⁻³ S/cm, respectivamente; esto a pesar de que la T_g de este compósito es sólo 1°C inferior que la

DEL 23 AL 30 DE JUNIO DEL 2019. CAYOS DE VILLA CLARA. CUBA.



de P-LLTO-0. Al repasar los resultados de DSC resumidos en la tabla 1 se observa que la σ_{DC} incrementa según disminuye χ_c . Esto indica claramente que el efecto de LLTO como *filler* en la conductividad no es solamente debido a la disminución de la T_g sino también a la disminución de la cristalinidad en el ECP.

Uno de los problemas presentes en los ECP es la formación de clústeres y asociados iónicos. Estos disminuyen tanto la concentración de iones Li⁺ como su movilidad. Factores como la temperatura y las interacciones ácido-base de Lewis del *filler* con el polímero y la sal contribuyen a la desagregación.

Mediante el análisis de la señal en 933 cm⁻¹ en Raman perteneciente al modo de vibración A_1 del ion ClO₄⁻ se puede corroborar este fenómeno.

Mediante la deconvolución de los espectros Raman de los ECP entre 920 cm⁻¹ y 945 cm⁻¹ pudo constatarse la existencia de tres señales localizadas en 933 cm⁻¹ y otras dos alrededor de 940 cm⁻¹ y 927 cm⁻¹ correspondientes a iones libres, pares asociados Li⁺-- ClO₄⁻ y clústeres superiores como ClO₄⁻--Li⁺--ClO₄⁻; respectivamente [18]. La fracción de iones libres y de clústeres, Figura 7, es estimada a partir de la razón de cada señal deconvolucionada respecto al área total.



Figura 7. Variación de la fracción de iones ClO₄⁻ libres y asociados con la composición del *filler* a 25°C. Fuente: elaboración propia.

La fracción de iones libres tiene su máximo en P-LLTO-10. Este factor se combina con el carácter amorfo de P-LLTO-10 y contribuye a la mayor σ_{DC} entre todos los compósitos.

DEL 23 AL 30 DE JUNIO DEL 2019. CAYOS DE VILLA CLARA. CUBA.



Lo contrario ocurre con P-LLTO-15, donde la fracción de iones libres es la menor, mientras que la de los asociados es superior, evidentemente, tendencia a la agregación de nanopartículas es un factor determinante en este ECP.

Muchos procesos dinámicos en materiales amorfos exhiben lo que se conoce como Superposición Térmica Temporal [17]. Ello significa que, en el rango de frecuencias de estudio, los espectros de conductividad pueden ser normalizados de tal forma que las curvas colapsen en una curva maestra según la ecuación 3 [21]:

$$\frac{\sigma(\omega,T)}{\sigma_{DC}(T)} = f\left(\frac{\omega}{\sigma_{DC}T}\right)$$
ecuación 3

Los resultados para P-LLTO-0 y P-LLTO-10 se muestran en la Figura 8. Las curvas convergen en una única curva, tanto en la región de bajas como para altas frecuencias; esto sugiere que el mecanismo de conducción no se modifica con la temperatura.



Figura 8. Superposición de espectros de conductividad a distintas temperaturas normalizados para P-LLTO-0 y P-LLTO-10. Fuente: elaboración propia.

El mismo análisis entre muestras diferentes, por ejemplo, P-LLTO-0 y P-LLTO-10 a 25°C como a 65°C, Figura 9, indica que el mecanismo general de conducción tampoco se modifica al introducir la cerámica en la matriz polimérica.



DEL 23 AL 30 DE JUNIO DEL 2019. CAYOS DE VILLA CLARA. CUBA.



Figura 9. Superposición de espectros de conductividad normalizados de P-LLTO-0 y P-LLTO-10 a 25°C y 65°C. Fuente: elaboración propia.

Estos últimos resultados, permiten afirmar que la conducción en estos ECP ocurre mayoritariamente a través de la porción polimérica y no a través de la cerámica conductora de Li como se ha inferido en otros trabajos [2].

4. Conclusiones

Se obtuvieron los compósitos tipo (POE)₈-LiClO₄-LLTO con 5, 10 y 15% de LLTO como *filler*. La presencia de un 10% en masa de LLTO (Li_{0.33}La_{0.56}TiO₃) propicia que la conductividad iónica a 65°C en P-LLTO-10 ($2.8 \cdot 10^{-3}$ S/cm) sea superior aproximadamente en dos órdenes respecto a P-LLTO-0, en ausencia de LLTO. P-LLTO-10 es un material totalmente amorfo. La efectividad de LLTO decrece cuando se emplea el 15% en masa debido a la tendencia a aglomerarse de las nanopartículas. El LLTO puede modificar la conductividad de la sal polimérica debido a: (i) la disminución de la T_g y de la cristalinidad del polímero, y (2) a la disponibilidad de una mayor concentración de portadores de carga libres. La dependencia de la cristalinidad de la fase polimérica con el *filler* no pudo ser elucidada. El mecanismo de transporte no se modifica con la la temperatura ni con la presencia del *filler*. El transporte de los iones Li⁺ ocurre predominantemente por la porción amorfa de la fase polimérica.

Información de contacto convencionuclv@uclv.cu www.uclv.edu.cu

DEL 23 AL 30 DE JUNIO DEL 2019. CAYOS DE VILLA CLARA. CUBA.



5. Referencias bibliográficas

- 1. Li, Q., et al., *Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond*. Green Energy & Environment, 2016. **1**(1): p. 18-42.
- Marcinek, M., et al., *Electrolytes for Li-ion transport–Review*. Solid State Ionics, 2015. 276: p. 107-126.
- Stephan, A.M., PEO-Based Composites Electrolytes, in Recent advances in Polymer Nanocomposites, S. Thomas, G.E. Zaikov, and S.V. Valsaraj, Editors. 2009, VSP. Leiden: Boston. p. 455-482.
- 4. Fu, X., et al., *Inorganic and organic hybrid solid electrolytes for lithium-ion batteries*. CrystEngComm, 2016. **18**(23): p. 4236-4258.
- 5. Golodnitsky, D., et al., *On Order and Disorder in Polymer Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society, 2015. **162**(14): p. A2551-A2566.
- Quartarone, E. and P. Mustarelli, *Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives*. Chemical Society Reviews, 2011.
 40(5): p. 2525-2540.
- Croce, F., et al., Role of the ceramic fillers in enhancing the transport properties of composite polymer electrolytes. Electrochimica Acta, 2001. 46(16): p. 2457-2461.
- Li, Q., E. Wood, and H. Ardebili, *Elucidating the mechanisms of ion conductivity* enhancement in polymer nanocomposite electrolytes for lithium ion batteries. Applied Physics Letters, 2013. **102**(24): p. 243903.
- Inaguma, Y., et al., *High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate*. Solid State Communications, 1993. 86(10): p. 689-693.
- Wang, C., X.-W. Zhang, and A.J. Appleby, *Solvent-free composite PEO-ceramic fiber/mat electrolytes for lithium secondary cells*. Journal of The Electrochemical Society, 2005. **152**(1): p. A205-A209.

DEL 23 AL 30 DE JUNIO DEL 2019. CAYOS DE VILLA CLARA. CUBA.



- Romero, M., et al., Enhancement of lithium conductivity and evidence of lithium dissociation for LLTO-PMMA nanocomposite electrolyte. Materials Letters, 2016. 172: p. 1-5.
- Milian Pila, C.R., et al., Influence of citrate/nitrate ratio on the preparation of Li0.5La0.5TiO3 nanopowder by combustion method. Ceramics International, 2014. 40(1, Part A): p. 249-256.
- Das, S. and A. Ghosh, *Ion conduction and relaxation in PEO-LiTFSI-Al2O3 polymer nanocomposite electrolytes*. Journal of Applied Physics, 2015. **117**(17): p. 174103.
- 14. Liu, W., et al., *Ionic Conductivity Enhancement of Polymer Electrolytes with Ceramic Nanowire Fillers*. Nano Letters, 2015. **15**(4): p. 2740-2745.
- 15. Wunderlich, B., *Macromolecular physics*. Vol. 3. 1980: Academic Press.
- Money, B.K., K. Hariharan, and J. Swenson, *Glass Transition and Relaxation* Processes of Nanocomposite Polymer Electrolytes. The Journal of Physical Chemistry B, 2012. 116(26): p. 7762-7770.
- 17. Sidebottom, D., *Colloquium: Understanding ion motion in disordered solids from impedance spectroscopy scaling.* Reviews of modern physics, 2009. **81**(3): p. 999.
- Das, S. and A. Ghosh, Ionic conductivity and dielectric permittivity of PEO-LiClO4 solid polymer electrolyte plasticized with propylene carbonate. AIP Advances, 2015. 5(2): p. 027125.
- 19. K. Money, B., K. Hariharan, and J. Swenson, *A dielectric relaxation study of nanocomposite polymer electrolytes*. Solid State Ionics, 2012. **225**: p. 346-349.
- 20. Aziz, S.B., et al., *A Conceptual Review on Polymer Electrolytes and Ion Transport Models.* Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2018.
- 21. Roling, B., et al., Carrier concentrations and relaxation spectroscopy: new information from scaling properties of conductivity spectra in ionically conducting glasses. Physical review letters, 1997. **78**(11): p. 2160.