Przewodniki szybkich jonów Li^+ dla cienkowarstwowych systemów elektrochromowych

Janusz Rybak

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Informatyki, Elektroniki i Telekomunikacji, Kraków

Streszczenie: Przewodniki szybkich jonów, zwane również superprzewodnikami jonowymi oraz elektrolitami stałymi, są ciałami stałymi o przewodnictwie jonowym porównywalnym do tego występującego w elektrolitach ciekłych. Niektóre rodzaje jonów, takie jak: Ag^+ , Cu^+ , Li^+ , F^- , O^{2-} czy H^+ , w ciele stałym mogą poruszać się niemal tak szybko jak w cieczy. Właściwość ta, choć zaobserwowana jedynie w ograniczonej liczbie materiałów jest kluczowym czynnikiem umożliwiającym zastosowanie w wielu nowoczesnych urządzeniach jak na przykład baterie, ogniwa paliwowe czy urządzenia elektrochromowe. Niniejszy przegląd zawiera opis materiałów wykorzystujących jony litu Li^+ jako źródło transportu ładunku. Przedstawione zostały rodzaje elektrolitów, technologie osadzania elektrolitów stałych oraz odmiany strukturalne i najważniejsze właściwości elektryczne elektrolitów stałych mogących znaleźć zastosowanie w urządzeniach elektrochromowych.

Słowa kluczowe: przewodniki szybkich jonów, elektrochromizm, cienkie warstwy

LITHIUM FAST IONIC CONDUCTORS FOR THIN-FILM ELECTROCHROMIC SYSTEMS

Abstract: Fast ionic conductors, also called ionic superconductors and solid electrolytes, are solids with ionic conductivity comparable to that found in liquid electrolytes. Some ionic species such as Ag^+ , Cu^+ , Li^+ , F^- , O^{2-} or H^+ in a solid can move almost as fast as in a liquid. This property, although observed only in a limited number of materials, is a key factor enabling applications in many modern devices such as batteries, fuel cells and electrochromic devices. This review describes materials that use lithium Li^+ ions as a source of charge transport. The types of electrolytes, deposition technologies of solid electrolytes, as well as structural variations and the most important electrical properties of solid electrolytes that may find application in electrochromic devices are presented.

Keywords: fast ionic conductors, electrochromism, thin films

https://doi.org/10.7494/978-83-66727-47-2_10

1. Wstęp

Przewodniki szybkich jonów są definiowane jako materiały, które wykazują przewodnictwo jonowe w stanie stałym, porównywalne lub nawet wyższe niż w stanie ciekłym (zazwyczaj dla roztworu wodnego). Właściwości te sprawiają, że przewodniki szybkich jonów są atrakcyjne dla wielu zaawansowanych technologii, takich jak baterie półprzewodnikowe (Kato i in. 2016), ogniwa paliwowe (Wang B. i in. 2019), czujniki gazu (Struzik i in. 2018) czy urządzenia elektrochromowe (Stańco i in. 2012). Celem prezentowanego przeglądu jest zebranie i przedstawienie osiągnięć ostatnich lat w tym zakresie oraz stanu aktualnej wiedzy na temat litowych przewodników szybkich jonów. Ze względu na potencjalne zastosowanie w systemach elektrochromowych przegląd koncentruje się w głównej mierze na przewodnikach jonowych, w których nośnikami ładunku są jony litu.

Materiałami elektrochromowymi nazywane są takie materiały, które pod wpływem przyłożonego potencjału elektrycznego zmieniają swoje właściwości optyczne (Rowley i Mortimer 2002). Wykazują one widoczne zmiany barw pomiędzy stanem przezroczystym a stanem zabarwionym. Wprowadzenie elektronów i jonów do warstwy elektrochromowej powodować może silną absorpcję światła w zakresie widzialnym i podczerwonym, natomiast odwrócenie polaryzacji potencjału elektrycznego przywraca jej pierwotne właściwości (Granqvist i in. 1998). Do najważniejszych materiałów posiadających właściwości elektrochromowe należą: błękit pruski, tlenki metali przejściowych, wiologeny, a także metalopolimery (Rowley i Mortimer 2002, Carpi i Rossi 2006). Urządzenia elektrochromowe wykazują efekt pamięci, to znaczy, że zachowują swój stan (przezroczysty lub zabarwiony), w momencie gdy nie zachodzi przemieszczanie się ładunku. Typowe urządzenie elektrochromowe jest „kanapką” składającą się z siedmiu warstw: szklanego podłoża/przezroczystego przewodnika/warstwy elektrochromowej/przewodnika jonowego (elektrolitu)/warstwy magazynującej jony/przezroczystego przewodnika/szklanego podłoża (Monk i in. 1995). Struktura taka przedstawiona została na rysunku 1.

Podstawowym, a zarazem jednym z ważniejszych elementów w układzie elektrochromowym jest elektrolit. Umieszczany jest on pomiędzy warstwą elektrochromową a magazynującą jony i spełnia funkcję źródła jonów. Głównymi cechami elektrolitu, umożliwiającymi poprawną pracę urządzeń elektrochromowych, są wysokie przewodnictwo jonowe (Granqvist 1995) oraz stabilność termiczna (Kucharski i in. 2004). Ponadto elektrolit nie powinien degradować warstwy elektrochromowej. Wyróżnia się trzy rodzaje elektrolitów stosowanych do urządzeń elektrochromowych: ciekłe, żelowe i stałe (Armand 1983, Nagai i in. 1990, Stevens i in. 1995).

Rys. 1. Urządzenie elektrochromowe z elektrolitem stałym (a) i ciekłym (b)

2. Rodzaje elektrolitów do zastosowań w systemach elektrochromowych

2.1. Elektrolity ciekłe

Elektrolity ciekłe były pierwszymi zastosowanymi elektrolitami w urządzeniach elektrochromowych (Nagai i in. 1990, Stańco i in. 2012) i są one substancjami rozpuszczonymi w wodnym lub niewodnym rozpuszczalniku. Zaletą rozpuszczalników wodnych jest ich niska toksyczność oraz wysoka temperatura wrzenia. Niestety ze względu na niską temperaturę zamarzania mogą być wykorzystywane jedynie w urządzeniach niewymagających szerokiego zakresu temperatur pracy. Typowymi niewodnymi rozpuszczalnikami są węgiel propyłu (PC), węgiel etylu (EC) metanol czy etanol (Nagai i in. 1990, Granqvist 1995, Izutsu 2009).

Oferują one większy zakres parametrów pracy, w których urządzenia elektrochromowe mogą działać stabilnie. Historycznie pierwszym zastosowanym ciekłym elektrolitem był wodny roztwór kwasu siarkowego (Chang i in. 1975), jednakże ze względu na swoje toksyczne działanie nie jest obecnie używany. Nadchloran litu (LiClO_4) w połączeniu z niewodnym rozpuszczalnikiem węgiel propylenowy jest obecnie jednym z częściej stosowanych elektrolitów ciekłych (Xu 2004, Yoshida i in. 2011, Younesi i in. 2015) i z powodzeniem wykorzystany może być w urządzeniach elektrochromowych. Innymi elektrolitami ciekłymi na bazie litu, które znajdują zastosowanie w urządzeniach elektrochromowych, są LiPF_6 (Wei Y. i in. 2017) oraz LiTFSI (Pehlivan i in. 2010). Najważniejszą cechą elektrolitów ciekłych jest wysokie przewodnictwo jonowe.

Innymi elektrolitami ciekłymi są ciecze jonowe (*Ionic Liquids* – ILs) zwyczajowo są zdefiniowane jako związki złożone całkowicie z jonów, o temperaturze topnienia

poniżej 100°C. Pierwsza ciecz jonowa została opisana przez Paula Waldena w 1914 roku i po blisko stu latach materiały te są traktowane jako ważna dziedzina nauki o szerokim spektrum zastosowań (Lei i in. 2017). Charakteryzują się one zróżnicowaną budową strukturalną i zostały podzielone na wiele typów, takich jak: ciecze o temperaturze pokojowej (*room-temperature ILs* – RTILs) (Bara i in. 2009, Hallett i Welton 2011, Lei i in. 2014, Qiao i in. 2014, Mai i Koo 2016), ciecze o specyficznych zadaniach (*task-specific ILs* – TSILs) (Gurkan i in. 2010, Ruckart i in. 2015) czy ciecze polijonowe (*polyionic liquids* – PILs) (Rojas i in. 2014, Qian i in. 2017). Ich pełna klasyfikacja strukturalna została przedstawiona na rysunku 2 (Handy 2005, Olivier-Bourbigou i in. 2010, Hajipour i Rafiee 2015, Vekariya 2017).

Rys. 2. Klasyfikacja cieczy jonowych

Jonowy charakter ILs zapobiega ich parowaniu i wiąże się z dobrym przewodnictwem jonowym, do $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ w temperaturze pokojowej (Qian i in. 2017). Ponadto ciecze jonowe wykazują szerokie okna elektrochemiczne. Co więcej, większość z nich jest transparentna (tzn. absorpcja światła widzialnego jest pomijalna), co umożliwia ich potencjalne zastosowanie w urządzeniach elektrodowych (Lu i in. 2002, Qian i in. 2017).

2.2. Elektrolity żelowe

W ostatnich latach przeprowadzonych zostało wiele badań dotyczących elektrolitów żelowych, których przeznaczeniem są systemy elektorochromowe. Elektrolity te wyeliminowują wady typowe dla elektrolitów ciekłych (ryzyko wycieku, obecność pęcherzyków) oraz stałych (niższa mobilność jonów oraz mniejsza przezroczystość). Jednymi z częściej opisanych w literaturze żelowych elektrolitów są te oparte na układach polimer-sól-rozpuszczalnik (Kucharski i in. 2004). Polimerowe elektrolity żelowe są obiecującymi materiałami elektrolitowymi ze względu na ich niski koszt, brak lotności i długotrwałą stabilność chemiczną (Zhong i in. 2015, Neo i in. 2016).

Zawierają one sole litu: LiClO_4 , LiCF_3SO_3 lub $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ oraz polimerową żelową matrycę, aby uzyskane właściwości (zwłaszcza mechaniczne) zbliżone były do ciała stałego, np. PAN (Sim i in. 2017, Tan L. i in. 2019, Sekhon i in. 2000), PEO (Mecerreyes i in. 2004, Nanda i in. 2018, Wang B. i in. 2019, Storck i in. 2020), PVC (Mecerreyes i in. 2004, Wang B. i in. 2019) i PMMA (Mathew i in. 2015, Vondrák i in. 2016, Nanda i in. 2018, Hosseinioun i in. 2019, Gohel i in. 2020, Lee H.J. i in. 2020). Matryce żelowe tych elektrolitów są przygotowywane przez rozpuszczenie plastyfikatorów w różnych rozpuszczalnikach, takich jak γ -butyrolakton, węglan etylenu i węglan propylenu (Nanda i in. 2018). Wykazują one przewodnictwo jonowe do $4,8 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. W systemach elektrochromowych szczególne znaczenie ze względu na wysoką przezroczystość, dobre przewodnictwo jonowe, amorficzną strukturę oraz dobrą rozpuszczalność znalazły elektrolity na bazie PMMA i są one do dziś stosowane z powodzeniem (Tahtali i in. 2016).

Naturalne, biodegradowalne, nietoksyczne matryce polimerowe na bazie pochodnych celulozy takich jak etyloceluloza (Storck i in. 2020), hydroksypropyloceluloza (Ledwon i in. 2015) oraz karboksymetyloceluloza (Ramos i in. 2013, Kiristi i in. 2014) z powodzeniem stosowane są do otrzymywania elektrolitów żelowych w połączeniu z solą LiClO_4 i plastyfikatorem w postaci węglanu propylenu, zastępując polimery syntetyczne (Xuping i in. 1999, Mecerreyes i in. 2004, Ngamaroonchote i Chotsuwan 2016, Wang B. i in. 2019, Storck i in. 2020). Dzięki takiemu podejściu możliwe jest stworzenie urządzeń elektrochromowych na bazie celulozy zawierających tlenki nieorganiczne, a także polimery przewodzące jako pojedynczy materiał elektrochromowy lub jako komponent z uzupełniającym materiałem elektrochromowym. Innymi naturalnymi żelowymi elektrolitami są elektrolity skomponowane z żelatyn pochodzących z białek zwierzęcych w środowisku wodnym (de Oliveira i in. 2003, Silva i in. 2010) lub rozpuszczalnikach organicznych (Avellaneda i in. 2007, 2008). Wykazały one przewodnictwo jonowe między $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a $3 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. W rezultacie zostały one potraktowane jako innowacyjne materiały do zastosowań w systemach elektorochromowych (de Oliveira i in. 2003, Avellaneda i in. 2007, 2008).

2.3. Elektrolity stałe

Elektrolity stałe również mogą być stosowane jako przewodniki jonowe w urządzeniach elektrochromowych (Stańco i in. 2012). Według kryterium składu chemicznego elektrolity stałe mogą być sklasyfikowane jako nieorganiczne elektrolity stałe, polimerowe elektrolity stałe oraz kompozytowe elektrolity stałe (Varshney i in. 2003, Gong i in. 2008, Yang i in. 2008, Sun i in. 2020). We wszystkich grupach największe znaczenie mają przewodniki protonowe oparte na jonach H^+ oraz litowe oparte na jonach Li^+ . Stała warstwa elektrolitu jonowego, mimo przewodności niższej niż niektórych przewodników protonowych, zapewnia wysokie bezpieczeństwo oraz doskonałą trwałość, co przekłada się na ich powszechne stosowanie w układach elektrochromowych (Kucharski i in. 2004, Sun i in. 2020). Elektrolity stałe zawierające jony Li^+ podzielić można na trzy generacje rozwojowe w zależności od ich stopnia złożoności, co pokazano w tabeli 1.

Tabela 1
Generacje i porównanie typowych elektrolitów stałych

Generacja	Zakres czasu	Typowe substancje	Charakterystyka
Pierwsza	1980	Li_3N , amorficzny boran ($Li_2O-B_2O_3-SiO_2$), krzemian ($Li_2O-V_2O_5-SiO_2$)	łatwe przygotowanie, małe okno elektrochemiczne, słaba stabilność
Druga	1990–2000	LiPON	dobra ogólna wydajność, średnie przewodnictwo jonowe
Trzecia	2010 – do teraz	Struktura perowskitowa [$Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ (LLTO)]	wysokie przewodnictwo jonowe, wysoka kruchość
		Struktura antyperowskitowa (Li_3OCl)	wysokie przewodnictwo jonowe, skomplikowane otrzymywanie, słaba stabilność środowiskowa
		Struktura NASICON [$Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (LATP)]	wysokie przewodnictwo jonowe, wysoka stabilność środowiskowa, wysoka kruchość
		Struktura granatu $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO)	wysokie przewodnictwo jonowe, wysoka temperatura przeprowadzania procesu otrzymywania

Spśród opisanych grup elektrolitów najbardziej przyszłościowe i obiecujące, jeśli chodzi o możliwość zastosowań w systemach elektrochromowych, są elektrolity żelowe oraz stałe, mimo iż najwyższym przewodnictwem jonowym cechują się elektrolity ciekłe. W obu przypadkach wyeliminowany jest problem spotykany w przypadku elektrolitów ciekłych, tj. ich niespodziewany wyciek, uniemożliwiający poprawną pracę systemu.

Elektrolity żelowe, w szczególności te na bazie PMMA, zapewniają wysokie przewodnictwo jonowe, przezroczystość oraz dobre właściwości mechaniczne. Ich wadą jest skomplikowany proces nanoszenia oraz brak możliwości wytworzenia systemu elektrochromowego w jednym procesie technologicznym. Elektrolity stałe, zwłaszcza najnowszej generacji, zapewniają odpowiednio wysokie przewodnictwo jonowe, zbliżone do elektrolitów żelowych oraz ciekłych, oraz bardzo dobre właściwości mechaniczne. Są najbardziej odporne na warunki atmosferyczne oraz zmienne warunki pracy. Ich wielkim atutem jest możliwość wytworzenia całego systemu elektrochromowego w jednym procesie technologicznym, np. w procesie rozpylania magnetronowego.

W związku z obecnie najczęstszym zastosowaniem elektrolitów stałych w systemach elektrochromowych dalsza część pracy skupi się właśnie na tej grupie elektrolitów.

3. Metody otrzymywania warstw elektrolitów stałych

Warstwy elektrolitów stałych otrzymywane są różnymi technikami. Można je podzielić na dwie kategorie: PVD – fizyczne osadzanie z fazy gazowej oraz CVD – chemiczne osadzanie z fazy gazowej. PVD jest techniką, w której materiał wyjściowy w fazie stałej przechodzi do gazowej, a następnie jest osadzany na podłożu w postaci cienkiej warstwy w warunkach próżniowych. CVD jest natomiast techniką, w której z gazowych prekursorów wprowadzonych do komory próżniowej w wyniku reakcji chemicznej powstaje substancja, która osadza się na podłożu w postaci cienkiej warstwy. Pozostałe produkty reakcji chemicznej są odpompowane. Zestawienie różnych technik osadzania przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2
Zestawienie różnych technik osadzania elektrolitów stałych

Kategoria	Technika osadzania	Charakterystyka
PVD	rozpylanie magnetronowe	wysoka szybkość osadzania, duża segregacja składu
	naparowanie próżniowe laserem impulsowym	mała segregacja składu, słaba jednorodność powłoki, niska temperatura procesu
	rozpylanie działem jonowym	niska szybkość osadzania, słaba adhezja, dobra jakość powłoki
	naparowanie próżniowe	prosta aparatura, wysoka szybkość osadzania, słaba adhezja
CVD	osadzanie warstw atomowych	powolna szybkość osadzania, dobra jednorodność i jakość powłoki
	osadzanie z par lotnych związków metaloorganicznych	niska temperatura osadzania, niska szybkość procesu, słaba jakość powłoki

3.1. Rozpylanie magnetronowe (*Magnetron Sputtering – MS*)

W technice tej materiał nazywany tarczą (**target**) rozpylany jest przez jony gazu (najczęściej Ar^+), które powodują wybijanie atomów w tarczy. Wybite z tarczy atomy osadzają się na podłożu w postaci cienkiej warstwy. W metodzie tej dzięki użyciu pola magnetycznego zwiększamy stopień jonizacji gazu i możliwe jest rozpylenie zarówno materiałów przewodzących, jak i dielektrycznych (Kelly i Arnell 2000). Zaletami rozpylania magnetronowego są łatwość kontroli procesu, duża powierzchnia pokrywania oraz wysoka adhezja warstwy do podłoża.

Rozpylanie magnetronowe może być użyte do osadzania cienkich warstw szybkich przewodników jonowych. W pracy Su i in. (2015) przedstawiono metodę otrzymywania przezroczystych, amorficznych cienkich warstw LiPON metodą rozpylania magnetronowego. Warstwa o składzie $\text{Li}_{3.13}\text{PO}_{1.69}\text{N}_{1.39}$ uzyskana jest przez rozpylanie tarczy Li_3PO_4 w czystym N_2 .

Przewodnictwo jonowe w temperaturze pokojowej wyniosło $4,9 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ przy energii aktywacji 0,55 eV. Warstwy elektrolitu stałego o strukturze LISICON i składzie chemicznym Li_6GeS_5 osadzone metodą MS wykazały przewodnictwo na poziomie $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Seo i Martin 2011). Przewodnictwo jonowe warstwy tytanianu litu i lantanu (LLTO) o strukturze perowskitu i wysokiej transmisji wytworzona metodą MS wyniosło $5,2 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Xiong i in. 2011). Cienkie nieorganiczne warstwy Li-Al-Ti-P-O osadzone metodą MS na amorficznej powierzchni ITO wykazały przewodnictwo jonowe $2,46 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, a także transmisję wyższą niż 80% w zakresie światła widzialnego (Chen i in. 2011). W literaturze znaleźć można więcej przykładów wykorzystania metody rozpylania magnetronowego w celu uzyskania szybkich przewodników jonowych mogących pracować w systemach elektrochromowych (Tan G. i in. 2012, Nong i in. 2015, Lobe i in. 2016).

3.2. Naparowanie próżniowe laserem impulsowym (*Pulsed Laser Deposition – PLD*)

PLD jest techniką wytwarzania cienkich warstw, w trakcie której wiązka lasera impulsowego pada na powierzchnie substancji, gwałtownie ją odparowując. Odparowany materiał osadza się na powierzchni podłożu. Zaletami techniki PLD są mała segregacja składu i niska temperatura osadzania (Krebs i in. 2003, Liu Z. 2010).

W pracy Westa i in. (2016) zsyntezowano czysty fazowo $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ i otrzymany proszek poddano granulacji w celu wykorzystania go jako tarczy do depozycji osadzenia PLD. Cienkie, amorficzne warstwy LiPON otrzymane metodą PLD wykonane w atmosferze N_2 wykazały przewodnictwo jonowe $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ oraz energię aktywacji na poziomie 0,68 eV. Metodą PLD wytworzono również warstwy LiPON, których przewodnictwo może być wyższe i wynosi $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Zhao i in. 2008). Cienkie

warstwy LLTO o składzie $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,56}\text{TiO}_3$ wytworzone metodą PLD na podłożu NdGaO_3 cechowały się przewodnictwem jonowym wynoszącym $6,7 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ i energią aktywacji 0,34 eV (Wei J. i in. 2015). Otrzymywanie cienkich warstw LLTO metodą PLD wymaga jednak uwzględnienia wpływu temperatury i orientacji podłoża na właściwości warstwy (Kim S. i in. 2013b). W pracy Lü i in. (2014) autorzy otrzymali warstwy Li_3OCl o strukturze antyperowskitu o przewodności wynoszącej $8,9 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ i energii aktywacji na poziomie 0,36 eV w temperaturze pokojowej oraz $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ w temperaturze 140°C. Superprzewodniki jonowe Li_3OCl o strukturze antyperowskitu otrzymywane były także w pracy Lü i in. (2016). Autorom udało się uzyskać materiał o świetnej przewodności jonowej wynoszącej $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ w temperaturze pokojowej. Ponadto za pomocą techniki PLD możliwe jest uzyskanie warstw LLZO na bazie Li, La, Zr oraz O, w których przewodność jonowa wynosi $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Kim S. i in. 2013a).

3.3. Rozpylanie działem jonowym (*Ion-beam sputtering – IBS*)

Rozpylanie działem jonowym, należące do technik PVD, oparte jest na wykorzystaniu działła jonowego wytwarzającego wiązkę jonów do rozpylania materiałów tarczy. Rozpylone atomy tworzą na podłożu cienką warstwę (Ali i in. 2010). Cienkie warstwy LiPON można przygotować metodą rozpylania wiązką jonów. W pracy Nowak i in. (2015) autorzy jako pierwsi donieśli o wytworzeniu warstw tlenku fosforu litu o przewodności jonowej $2 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ w temperaturze pokojowej metodą IBS.

3.4. Naparowanie próżniowe (*Vacuum Evaporation*)

Naparowanie próżniowe jest techniką PVD. Materiał umieszczony w tyglu odparowujemy. Pary materiału docierają do podłoża, na którym się osadzają, tworząc cienką warstwę. W przypadku odparowania w atmosferze gazowej (np. O_2 lub N_2) możemy wytworzyć cienką warstwę tlenków lub azotków. Odparowanie jest od dawna szeroko stosowaną techniką osadzania par, cechującą się prostotą, dużą czystością osadzanej warstwy i wysoką kompaktowością (Mattox 2010). Cienkie warstwy LLTO i LiPON mogą być przygotowywane metodą naparowywania próżniowego. W pracach Li i in. (2006) oraz W. Liu i in. (2004) autorzy opracowali, stworzyli i zbadali warstwy LLTO i LiPON. Przewodności jonowe wyniosły odpowiednio $1,8 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ oraz $6,0 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, a energie aktywacji E_a 0,32 eV oraz 0,57 eV.

3.5. Osadzanie warstw atomowych (*Atomic Layer Deposition – ALD*)

ALD jest techniką jedną z technik CVD, w której wytwarza się powłokę przez sekwencyjne nanoszenie monowarstw. Nanoszenie składa się z szeregu cykli dozowania prekursora z jego rozpadem na materiał deponowany oraz przedmuchu gazem obojętnym.

W zależności od liczby powtórzeń cyklu zaprojektować można warstwę o pożądanej grubości (Jones i in. 2009, Profijt i in. 2011). W pracy Kozena i in. (2015) opisano proces wytwarzania warstwy LiPON przy użyciu LiO^tBu , H_2O i plazmy N_2 jako prekursorów. Przewodnictwo jonowe tak skomponowanego elektrolitu wyniosło $1,45 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Związki zawierające Li^+ , takie jak $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ oraz $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$, będące przewodnikami jonowymi o wysokim przewodnictwie rzędu $1 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, $1 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, także mogą być precyzyjnie osadzane z istniejących prekursorów techniką ALD (Lu i in. 2017) i wykorzystywane w systemach elektrochromowych.

3.6. Osadzanie z par lotnych związków metaloorganicznych (*Metallorganic CVD – MOCVD*)

Osadzanie z par lotnych związków metaloorganicznych (MOCVD) polega na wprowadzaniu związku do komory reakcyjnej, następnie rozłożeniu go na składniki, z których jeden osadzany jest na podłożu, a drugi odpompowywany jest z komory. Cienkie warstwy LiPON wytworzone metodą MOCVD, zaprezentowane w pracy H.T. Kima i in. (2013), charakteryzują się przewodnością jonową na poziomie $2,96 \cdot 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

4. Odmiany strukturalne i właściwości elektryczne

Elektrolity stałe najnowszej generacji oparte na jonach Li^+ spotkać można w różnych odmianach strukturalnych, które ze względu na budowę cechują się różnymi właściwościami. Wyróżnić można te o amorficznej strukturze LiPON oraz krystaliczne struktury perowskitu, antyperowskitu i NASICON, a także o strukturze granatu. Typowe związki o podanych strukturach wraz z ich najistotniejszymi w aspekcie zastosowań w urządzeniach elektrochromowych właściwościami elektrycznymi (przewodnictwo jonowe oraz energia aktywacji) przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3

Wybrane elektrolity stałe jonowe Li^+ , ich struktura oraz właściwości elektryczne

Związek	Struktura	Przewodnictwo jonowe σ w temperaturze pokojowej [$\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$]	Energia aktywacji E_a [eV]
$\text{Li}_{2,14}\text{PO}_{1,85}\text{N}_{0,91}$	amorficzna	10^{-6}	0,5
$\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,56}\text{TiO}_3$ (LLTO)	perowskitu	10^{-3}	0,35
Li_3OCl	antyperowskitu	10^{-3}	0,2–0,3
$\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)	NASICON	$10^{-4} - 10^{-5}$	0,2
$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	granat	10^{-4}	0,3–0,5

Amorficzne elektrolity stałe LiPON ($\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$) cechują dobrym przewodnictwem jonowym, rzędu $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Dalsze zwiększanie wydajności tych przewodników stało się kluczowym aspektem w badaniach Puta i in. (2016).

Domieszkowanie tych materiałów metalami przejściowymi (Ti, Al) i niemetalami (Si, B) poprawiło ich przewodnictwo elektryczne oraz właściwości elektrochemiczne. Najnowszym trendem jest natomiast wytwarzanie laminatowych warstw LiPON z elektrolitem stałym o wysokim przewodnictwie jonowym, w celu zwiększenia ich kompleksowej wydajności. Przykładami takiego podejścia są laminaty, takie jak: LiPON/Li-PWON/LiPON (Hyun i in. 2010), LiPON/LLT/LiPON (Lee J.M. i in. 2006) czy LiPON/LLTO (Li i in. 2006).

Elektrolity stałe o strukturze perowskitu charakteryzują się obecnością wakansów w strukturze krystalicznej (Varez i in. 2005), niską energią aktywacji oraz wysokim przewodnictwem jonowym. Struktura perowskitu wymaga wygrzewania w wysokiej temperaturze (800°C), co wpływa na generowanie naprężeń strukturalnych, które przekładają się na kruchość takich warstw (Bohnke 2008, Kwon i in. 2017, Wu J. i in. 2017, Zhang i in. 2020).

Struktury antyperowskitu mają wiele zalet, takich jak wysokie przewodnictwo jonowe, niska energia aktywacji, szerokie okno elektrochemiczne oraz odporność na wysoką temperaturę (Lü i in. 2016, Wu M. i in. 2018, Heenen i in. 2019). Związki typu Li_3OCl o strukturze antyperowskitu wyżarzane są w niskiej temperaturze (około 276°C), co rozwiązuje kwestie bezpieczeństwa (brak potencjalnych naprężeń mogących niszczyć strukturę) i żywotności ich stosowania w nowych generacjach systemów elektrochromowych.

Elektrolity stałe o strukturze NASICON i składzie $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ wykazują wysokie przewodnictwo jonowe oraz niską energię aktywacji (Rettenwander i in. 2016, Arjmandi i Grieshammer 2019, Yen i in. 2020) przy niskich kosztach materiałowych (Arjmandi i Grieshammer 2019). Wśród tych struktur $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ domieszkowane Al (LATP) wykazuje najlepsze przewodnictwo (Rossbach i in. 2018). Przewodniki NASICON krystalizują w grupie przestrzennej $R3\bar{c}$. Ich wadą jest skomplikowany proces wytwarzania (Arjmandi i Grieshammer 2019).

Elektrolity stałe o strukturze granatu i składzie $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) są obiecującymi przewodnikami litowo-jonowymi ze względu na swoje wysokie przewodnictwo, niski opór granic ziarn, niską energią aktywacji, a także dobrą stabilność chemiczną z metalicznym litem (Murugan i in. 2007, 2011). W literaturze opisywane są dwa polimorfy LLZO, kubiczny, cechujący się wyższym przewodnictwem jonowym oraz tetragonalny (Huang i in. 2012, Bernuy-Lopez i in. 2014, Rettenwander i in. 2014). Niestety do otrzymania stabilnego LLZO o układzie kubicznym wymagana jest wysoka temperatura (powyżej 900°C) i długi czas spiekania, co powodować może utratę litu, czyniąc układ mniej stabilnym (Han i in. 2012).

5. Podsumowanie

Elektrolity oparte na jonach litu (Li^+) z powodzeniem są stosowane jako elektrolit w urządzeniach elektrochromowych (Xie i in. 2019). Najbardziej pożądanym rodzajem są te na bazie elektrolitu stałego, które w porównaniu z elektrolitem ciekłym zapobiegają wyciekom oraz zapewniają ciągłość pracy, również przy uszkodzeniach mechanicznych, co bezpośrednio przedkłada się na stabilność i bezpieczeństwo pracy systemów elektrochromowych wytworzonych z ich wykorzystaniem. Spośród elektrolitów stałych wyróżnić należy trzy grupy rozwojowe, z których najnowszą, a zarazem najbardziej przyszłościową grupą są elektrolity trzeciej generacji, w której skład wchodzi krystaliczne struktury, tj. NASICON (Horwat i in. 2008), perowskit, antyperowskit czy granat (Wang X.P. i in. 2016).

Analizując i porównując grupy rozwojowe powstałe na przestrzeni ostatnich 40 lat, można zauważyć, z generacji na generację, stały wzrost przewodnictwa jonowego oraz coraz większy stopień złożoności substancji przewodzących, co przekłada się na ich skomplikowanych proces otrzymywania. Obecnie przewodnictwo jonowe trzeciej generacji elektrolitów stałych zawierających jony litu zbliżone jest do przewodnictwa elektrolitów ciekłych, a jeśli zachowany zostanie trend w ich rozwoju, to przypuszczać można, że przewodnictwo będzie stale rosło.

Literatura

- Ali M.Y., Hung W., Yongqi F., 2010, *A Review of Focused Ion Beam Sputtering*, International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, vol. 11(1), s. 157–170. <https://doi.org/10.1007/s12541-010-0019-y>.
- Arjmandi H.R., Grieshammer S., 2019, *Defect formation and migration in Nasicon $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$* , Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 43, s. 24232–24238. <https://doi.org/10.1039/c9cp04792a>.
- Armand M., 1983, *Polymer solid electrolytes – an overview*, Solid State Ionics, vol. 9–10, s. 745–754. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90083-8](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90083-8).
- Avellaneda O. i in., 2007, *Solid-state electrochromic devices with $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{:Mo}$ thin film and gelatin-based electrolyte*, Electrochimica Acta, vol. 53, s. 1648–1654. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.05.065>.
- Avellaneda O. i in., 2008, *All solid-state electrochromic devices with gelatin-based electrolyte*, Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 92, s. 228–233. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.02.025>.
- Bara J.E. i in., 2009, *Guide to CO_2 separations in imidazolium-based room-temperature ionic liquids*, Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 48(6), s. 2739–2751. <https://doi.org/10.1021/ie8016237>.
- Bernuy-Lopez C. i in., 2014, *Atmosphere Controlled Processing of Ga-Substituted Garnets for High Li-Ion Conductivity Ceramics*, Chemistry of Materials, vol. 26(12), s. 3610–3617. <https://doi.org/10.1021/cm5008069>.

- Bohnke O., 2008, *The fast lithium-ion conducting oxides $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ from fundamentals to application*, Solid State Ionics, vol. 179(1–6), s. 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.12.022>.
- Carpi F.Ā., Rossi D. De, 2006, *Colours from electroactive polymers: Electrochromic, electroluminescent and laser devices based on organic materials*, Optics & Laser Technology, vol. 38, s. 292–305. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2005.06.019>.
- Chang I.F., Gilbert B.L., Sun T.I., 1975, *Electrochromic Systems for Display Applications*, Journal of the Electrochemical Society, vol. 122(7), s. 955–962. <https://doi.org/10.1149/1.2134377>.
- Chen H. i in., 2011, *Fabrication and ionic conductivity of amorphous Li-Al-Ti-P-O thin film*, Journal of Non-Crystalline Solids, vol. 357(16–17), s. 3267–3271. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2011.05.023>.
- Gohel K. i in., 2020, *Gel polymer electrolyte based on PVDF-HFP:PMMA incorporated with propylene carbonate (PC) and diethyl carbonate (DEC) plasticizers?: electrical, morphology, structural and electrochemical properties*, Materials Research Express, vol. 7(2), 025301. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6c06>.
- Gong Y. i in., 2008, *Preparation of Star Network PEG-Based Gel Polymer Electrolytes for Electrochromic Devices*, Chinese Journal of Polymer Science, vol. 26(1), s. 91–97. <https://doi.org/10.1142/S0256767908002704>.
- Granqvist C.G., 1995, *Electrolytes and Ion Conductors*, [w:] *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, s. 441–451. <https://doi.org/10.1016/B978-044489930-9/50026-X>.
- Granqvist C.G. i in., 1998, *Recent Advances in Electrochromics for Smart Windows Applications*, Solar Energy, vol. 63(4), s. 199–216. [https://doi.org/10.1016/S0038-092X\(98\)00074-7](https://doi.org/10.1016/S0038-092X(98)00074-7).
- Gurkan B.E. i in., 2010, *Equimolar CO₂ Absorption by Anion-Functionalized Ionic Liquids*, Journal of the American Chemical Society, vol. 132, s. 2116–2117. <https://doi.org/10.1021/ja909305t>.
- Hajipour A.R., Rafiee F., 2015, *Recent Progress in Ionic Liquids and their Applications in Organic Synthesis*, Organic Preparations and Procedures International, vol. 47(4), s. 249–308. <https://doi.org/10.1080/00304948.2015.1052317>.
- Hallett J.P., Welton T., 2011, *Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis*, Chemical Reviews, vol. 111(5), s. 3508–3576. <https://doi.org/10.1021/cr1003248>.
- Han J. i in., 2012, *ChemComm Experimental visualization of lithium conduction pathways in garnet-type*, Chemical Communications, vol. 79, s. 9840–9842. <https://doi.org/10.1039/c2cc35089k>.
- Handy S., 2005, *Room Temperature Ionic Liquids: Different Classes and Physical Properties*, Current Organic Chemistry, vol. 9(10), s. 959–988. <https://doi.org/10.2174/1385272054368411>.

- Heenen H.H. i in., 2019, *Multi-ion Conduction in Li_3OCl Glass Electrolytes*, The Journal of Physical Chemistry Letters, vol. 10, s. 2264–2269. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b00500>.
- Horwat D., Pierson J.F., Billard A., 2008, *Towards a thin films electrochromic device using NASICON electrolyte*, Ionics, vol. 14, s. 227–233. <https://doi.org/10.1007/s11581-007-0176-x>.
- Hosseinioun A. i in., 2019, *Improved lithium ion dynamics in crosslinked PMMA gel polymer electrolyte*, RSC Advances, vol. 9(47), s. 27574–27582. <https://doi.org/10.1039/c9ra05917b>.
- Huang M., Dumon A., Nan C., 2012, *Electrochemistry Communications Effect of Si, In and Ge doping on high ionic conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$* , Electrochemistry Communications, vol. 21, s. 62–64. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.04.032>.
- Hyun S. i in., 2010, *Characteristics of a new type of solid-state electrolyte with a LiPON interlayer for Li-ion thin film batteries*, Solid State Ionics, vol. 181(19–20), s. 902–906. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.04.017>.
- Izutsu K., 2009, *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions: Properties of solvents and solvent Classification*, Wiley.
- Jones A.C., Aspinall H.C., Chalker P.R., 2009, *Chemical Vapour Deposition of Metal Oxides for Microelectronics Applications*, [w:] Jones A.C., Hitchman M.L. (eds.), *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications*, Royal Society of Chemistry, s. 357–412.
- Kato Y. i in., 2016, *High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors*, Nature Energy, vol. 1(4), s. 1–7. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.30>.
- Kelly P.J., Arnell R.D., 2000, *Magnetron sputtering?: a review of recent developments and applications*, Vacuum, vol. 56, s. 159–172. [https://doi.org/10.1016/S0042-207X\(99\)00189-X](https://doi.org/10.1016/S0042-207X(99)00189-X).
- Kim H.T. i in., 2013, *Characteristics of lithium phosphorous oxynitride thin films deposited by metal-organic chemical vapor deposition technique*, Journal of Power Sources, vol. 244, s. 641–645. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.109>.
- Kim S., Hirayama M., Taminato S., Kanno R., 2013a, *Epitaxial growth and lithium ion conductivity of lithium-oxide garnet for an all solid-state battery electrolyte*, Dalton Transactions, vol. 42(36), s. 13112–13117. <https://doi.org/10.1039/c3dt51795k>.
- Kim S., Hirayama M., Suzuki K., Kanno R., 2013b, *Hetero-epitaxial growth of $\text{Li}_{0.17}\text{La}_{0.61}\text{TiO}_3$ solid electrolyte on LiMn_2O_4 electrode for all solid-state batteries*, Solid State Ionics, vol. 262, s. 578–581. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.09.040>.
- Kiristi M. i in., 2014, *Complementary all Solid State Electrochromic Devices Using Carboxymethyl Cellulose Based Electrolytes*, Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, vol. 51(6), s. 481–487. <https://doi.org/10.1080/10601325.2014.906258>.

- Kozen A.C. i in., 2015, *Atomic Layer Deposition of the Solid Electrolyte LiPON*, Chemistry of Materials, vol. 27, s. 5324–5331. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01654>.
- Krebs H. i in., 2003, *Pulsed Laser Deposition (PLD) – A Versatile Thin Film Technique*, Advances in Solid State Physics, vol. 43, s. 505–518. https://doi.org/10.1007/978-3-540-44838-9_36.
- Kucharski M., Łukaszewicz T., Mrozek P., 2004, *New electrolyte for electrochromic devices*, Opto-Electronics Review, vol. 12, s. 175–180.
- Kwon W.J. i in., 2017, *Enhanced Li^+ conduction in perovskite $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{Ti}_{1/3-2x}\text{TiO}_3$ solid-electrolytes via microstructural engineering*, Journal of Materials Chemistry A, vol. 5(13), s. 6257–6262. <https://doi.org/10.1039/C7TA00196G>.
- Ledwon P. i in., 2015, *Electrochimica Acta Hydroxypropyl cellulose-based gel electrolyte for electrochromic devices*, Electrochimica Acta, vol. 159, s. 227–233. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.168>.
- Lee H.J. i in., 2020, *Electrochromic devices based on ultraviolet-cured poly(methyl methacrylate) gel electrolytes and their utilisation in smart window applications*, Journal of Materials Chemistry C, vol. 8(26), s. 8747–8754. <https://doi.org/10.1039/d0tc00420k>.
- Lee J.M. i in., 2006, *Study on the LLT solid electrolyte thin film with LiPON interlayer intervening between LLT and electrodes*, Journal of Power Sources, vol. 163(1), s. 173–179. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.07.036>.
- Lei Z., Dai C., Chen B., 2014, *Gas Solubility in Ionic Liquids*, Chemical Reviews, vol. 114(2), s. 1289–1326. <https://doi.org/10.1021/cr300497a>.
- Lei Z., Chen B., Koo Y.-Mo, MacFarlane D.R., 2017, *Introduction: Ionic Liquids*, Chemical Reviews, vol. 117(10), s. 6633–6635. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00246>.
- Li C., Zhang B., Fu Z., 2006, *Physical and electrochemical characterization of amorphous lithium lanthanum titanate solid electrolyte thin-film fabricated by e-beam evaporation*, Thin Solid Films, vol. 515(4), s. 1886–1892. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.07.026>.
- Liu W. i in., 2004, *Lithium Phosphorus Oxynitride Thin Film Fabricated by a Nitrogen Plasma-Assisted Deposition of E-beam Reaction Evaporation*, Electrochemical and Solid-State Letters, vol. 7(9), s. 36–40. <https://doi.org/10.1149/1.1778934>.
- Liu Z., 2010, *4.09 – Laser Applied Coatings*, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, vol. 4, s. 2622–2635. <https://doi.org/10.1016/B978-044452787-5.00141-4>.
- Lobe S. i in., 2016, *Radio frequency magnetron sputtering of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ thin films for solid-state batteries*, Journal of Power Sources, vol. 307, s. 684–689. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.054>.
- Lu W. i in., 2002, *Use of ionic liquids for π -conjugated polymer electrochemical devices*, Science, vol. 297(5583), s. 983–987. <https://doi.org/10.1126/science.1072651>.

- Lu W. i in., 2017, *Recent Progresses and Development of Advanced Atomic Layer Deposition towards High-Performance Li-Ion Batteries*, Nanomaterials, vol. 7, 325. <https://doi.org/10.3390/nano7100325>.
- Lü X. i in., 2014, *Li-rich anti-perovskite Li_3OCl films with enhanced ionic conductivity*, Chemical Communications, vol. 50(78), s. 11520–11522. <https://doi.org/10.1039/c4cc05372a>.
- Lü X. i in., 2016, *Antiperovskite Li_3OCl Superionic Conductor Films for Solid-State Li-Ion Batteries*, Advanced Science, vol. 3(3), 1500359. <https://doi.org/10.1002/advs.201500359>.
- Mai N.L., Koo Y.M., 2016, *Computer-Aided Design of Ionic Liquids for High Cellulose Dissolution*, ACS Sustainable Chemistry and Engineering, vol. 4(2), s. 541–547. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00958>.
- Mathew C.M., Kesavan K., Rajendran S., 2015, *Structural and Electrochemical Analysis of PMMA Based Gel Electrolyte Membranes*, International Journal of Electrochemistry, vol. 2015, s. 1–7. <https://doi.org/10.1155/2015/494308>.
- Mattox D.M., 2010, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-2037-5.00001-0>.
- Mecerreyes D. i in., 2004, *A simplified all-polymer flexible electrochromic device*, Electrochimica Acta, vol. 49(21), s. 3555–3559. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.03.032>.
- Monk P.M.S., Mortimier R.J., Rosseinsky D.R., 1995, *Electrochromism: Fundamentals and Applications*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Murugan R., Thangadurai V., Weppner W., 2007, *Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$* , Angewandte Chemie International Edition, vol. 46(41), s. 7778–7781. <https://doi.org/10.1002/anie.200701144>.
- Murugan R., Ramakumar S., Janani N., 2011, *High conductive yttrium doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ cubic lithium garnet*, Electrochemistry Communications, vol. 13(12), s. 1373–1375. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.08.014>.
- Nagai J., Mizuhashi M., Kamimori T., 1990, *Liquid Electrolytes*, SPIE Institutes for Advanced Optical Technology, vol. IS4, s. 368–377.
- Nanda O. i in., 2018, *Self-powered electrochromic window using green electrolyte*, AIP Advances, vol. 8(9), 095117. <https://doi.org/10.1063/1.5037454>.
- Neo W.T. i in., 2016, *Conjugated polymer-based electrochromics: Materials, device fabrication and application prospects*, Journal of Materials Chemistry C, vol. 4(31), s. 7364–7376. <https://doi.org/10.1039/c6tc01150k>.
- Ngamaroonchote A., Chotsuwan C., 2016, *Performance and reliability of cellulose acetate-based gel electrolyte for electrochromic devices*, Journal of Applied Electrochemistry, vol. 46, s. 575–582. <https://doi.org/10.1007/s10800-016-0918-4>.
- Nong J. i in., 2015, *Properties and preparation of Li–La–Ti–Zr–O thin film electrolyte*, Materials Letters, vol. 154, s. 167–169. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.04.088>.
- Nowak S., Berkemeier F., Schmitz G., 2015, *Ultra-thin LiPON films – Fundamental properties and application in solid state thin film model batteries*, Journal of Power Sources, vol. 275, s. 144–150. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.202>.

- Oliveira S.C. de, Morais L.C. de, Aprigio da Silva Curvelo A., Torresi R.M., 2003, *An Organic Aqueous Gel as Electrolyte for Application in Electrochromic Devices Based in Bismuth Electrodeposition*, Journal of The Electrochemical Society, vol. 150, s. 578–582. <https://doi.org/10.1149/1.1615610>.
- Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D., 2010, *Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications*, Applied Catalysis A: General, vol. 373(1–2), s. 1–56. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.10.008>.
- Qian W., Texter J., Yan F., 2017, *Frontiers in poly(ionic liquid)s: Syntheses and applications*, Chemical Society Reviews, vol. 46(4), s. 1124–1159. <https://doi.org/10.1039/c6cs00620e>.
- Qiao Z. i in., 2014, *Extractive Distillation with Ionic Liquids: A Review*, AIChE Journal, vol. 59(4), s. 215–228. <https://doi.org/10.1002/aic>.
- Pehlivan I.B. i in., 2010, *PEI–LiTFSI electrolytes for electrochromic devices?: Characterization by differential scanning calorimetry and viscosity measurements*, Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 94, s. 2399–2404. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.08.025>.
- Profijt H.B., Potts S.E., Kessels W.M.M., 2011, *Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition?: Basics, Opportunities, and Challenges*, Journal of Vacuum Science & Technology A, vol. 29, 050801. <https://doi.org/10.1116/1.3609974>.
- Put B. i in., 2016, *Electrical Characterization of Ultrathin RF-Sputtered LiPON Layers for Nanoscale Batteries*, ACS Applied Materials & Interfaces, vol. 8(11), s. 7060–7069. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b12500>.
- Ramos A.M. i in., 2013, *Preparation and characterization of cellulose nanocomposite hydrogels as functional electrolytes*, Solid State Ionics, vol. 242, s. 26–32. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.03.028>.
- Rettenwander D. i in., 2014, *A Synthesis and Crystal Chemical Study of the Fast Ion Conductor $\text{Li}_{7-3x}\text{Ga}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with $x = 0.08$ to 0.84* , Inorganic Chemistry, vol. 53(12), s. 6264–6269. <https://doi.org/10.1021/ic500803h>.
- Rettenwander D., Welzl A., Pristat S., Tietz F., Taibl S., Redhammer G.J., Fleig J., 2016, *A microcontact impedance study on NASICON-type $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) single crystals*, Journal of Materials Chemistry A, vol. 4, s. 1506–1513. <https://doi.org/10.1039/C5TA08545D>.
- Rojas M.F. i in., 2014, *Poly(ionic liquid)s as efficient catalyst in transformation of CO_2 to cyclic carbonate*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 392, s. 83–88. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.05.007>.
- Roszbach A., Tietz F., Grieshammer S., 2018, *Structural and transport properties of lithium-conducting NASICON materials*, Journal of Power Sources Journal, vol. 391, s. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.059>.
- Rowley N.M., Mortimer R.J., 2002, *New electrochromic materials*, Science Progress, vol. 85, s. 243–262. <https://doi.org/10.3184/2F003685002783238816>.

- Ruckart K.N. i in., 2015, *Porous Solids Impregnated with Task-Specific Ionic Liquids as Composite Sorbents*, Journal of Physical Chemistry C, vol. 119(35), s. 20681–20697. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04646>.
- Sekhon S.S., Arora N., Agnihotry S.A., 2000, *PAN-based gel electrolyte with lithium salts*, Solid State Ionics, vol. 136–137, s. 1201–1204. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00600-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00600-7).
- Seo I., Martin S.W., 2011, *Fast lithium ion conducting solid state thin-film electrolytes based on lithium thio-germanate materials*, Acta Materialia, vol. 59(4), s. 1839–1846. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.050>.
- Silva M.M. i in., 2010, *Gelatin in electrochromic devices*, Optical Materials, vol. 32(6), s. 719–722. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.08.013>.
- Sim L.N. i in., 2017, *Development of polyacrylonitrile-based polymer electrolytes incorporated with lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide for application in electrochromic device*, Electrochimica Acta, vol. 229, s. 22–30. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.098>.
- Stańco A., Marszałek K., Swatowska B., Sobków Z., 2012, *Ionic conductor for electrochromic devices*, [w:] Suszyński Z. (red.), *Microelectronic Material and Technologies*, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Koszalińskiej, Koszalin, s. 192–202. <https://doi.org/10.13140/2.1.3705.2488>.
- Stevens J.R. i in., 1995, *Polyether-PMMA adhesive electrolytes for electrochromic applications*, Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 39, s. 223–237. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(95\)00063-1](https://doi.org/10.1016/0927-0248(95)00063-1).
- Storck J.L. i in., 2020, *Evaluation of Novel Glycerol/PEO Gel Polymer Electrolytes for Non-Toxic Dye-Sensitized Solar Cells with Natural Dyes Regarding Long-Term Stability and Reproducibility*, Crystals, vol. 10(12), 1158. <https://doi.org/10.3390/cryst10121158>.
- Struzi M. i in., 2018, *A Simple and Fast Electrochemical CO₂ Sensor Based on Li₇La₃Zr₂O₁₂ for Environmental Monitoring*, Advanced Materials, vol. 30(44), s. 1–10. <https://doi.org/10.1002/adma.201804098>.
- Su Y. i in., 2015, *LiPON thin films with high nitrogen content for application in lithium batteries and electrochromic devices prepared by RF magnetron sputtering*, Solid State Ionics, vol. 282, s. 63–69. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.09.022>.
- Sun Y. i in., 2020, *Composite Solid Electrolyte for Solid-State Lithium Batteries Workable at Room Temperature*, ACS Applied Energy Materials, vol. 3(12), s. 12127–12133. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02226>.
- Tahtali G., Has Z., Doyranlı C., 2016, *Solution processable neutral state colourless electrochromic devices: effect of the layer thickness on the electrochromic performance*, Journal of Materials Chemistry C, vol. 4, s. 10090–10094. <https://doi.org/10.1039/C6TC04112D>.

- Tan G. i in., 2012, *Magnetron Sputtering Preparation of Nitrogen-Incorporated Lithium–Aluminum–Titanium Phosphate Based Thin Film Electrolytes for All-Solid-State Lithium Ion Batteries*, The Journal of Physical Chemistry C, vol. 116(5), s. 3817–3826. <https://doi.org/10.1021/jp207120s>.
- Tan L. i in., 2019, *Gel electrolytes based on polyacrylonitrile/thermoplastic polyurethane/polystyrene for lithium-ion batteries*, Ionics, vol. 25, s. 3673–3682. <https://doi.org/10.1007/s11581-019-02940-7>.
- Varez A. i in., 2005, *Structure of Fast Ion Conductors $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ Deduced from Powder Neutron Diffraction Experiments*, Chemistry of Materials, vol. 17(11), s. 2404–2412. <https://doi.org/10.1021/cm047841f>.
- Varshney P. i in., 2003, *Photo-polymerized films of lithium ion conducting solid polymer electrolyte for electrochromic windows (ECWs)*, Solar Energy Materials & Solar Cells, vol. 79, s. 449–458. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(03\)00020-5](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(03)00020-5).
- Vekariya R.L., 2017, *A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations*, Journal of Molecular Liquids, vol. 227, s. 44–60. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.11.123>.
- Vondrák J. i in., 2016, *The role of the solvent in PMMA gel polymer electrolytes*, Electrochemical Energy Technology, vol. 2(1), s. 6–12. <https://doi.org/10.1515/eetech-2016-0002>.
- Wang B. i in., 2019, *Fast ionic conduction in semiconductor $\text{CeO}_{2.8}$ electrolyte fuel cells*, NPG Asia Materials, vol. 11, 51. <https://doi.org/10.1038/s41427-019-0152-8>.
- Wang X.P. i in., 2016, *Internal friction of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ based lithium ionic conductors*, Archives of Metallurgy and Materials, vol. 61(1), s. 21–24. <https://doi.org/10.1515/amm-2016-0009>.
- Wei J., Ogawa D., Fukumura T., Yasushi H., Hasegawa T., 2015, *Epitaxial Strain-Controlled Ionic Conductivity in Li-Ion Solid, Electrolyte $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ Thin Films*, Crystal Growth & Design, vol. 15(5), s. 2187–2191. <https://doi.org/10.1021/cg501834s>.
- Wei Y. i in., 2017, *Electrochemical investigation of electrochromic devices based on NiO and WO_3 films using different lithium salts electrolytes*, Electrochimica Acta, vol. 247, s. 107–115. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.07.016>.
- West W.C. i in., 2016, *Reduction of charge-transfer resistance at the solid electrolyte/electrode interface by pulsed laser deposition of films from a crystalline $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ source*, Journal of Power Sources, vol. 312, s. 116–122. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.02.034>.
- Wu J. i in., 2017, *A review on structural characteristics, lithium ion diffusion behavior and temperature dependence of conductivity in perovskite-type solid electrolyte $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$* , Functional Materials Letters, vol. 10(3), s. 1–11. <https://doi.org/10.1142/S179360471730002X>.

- Wu M. i in., 2018, *Bulk properties and transport mechanisms of a solid state antiperovskite Li-ion conductor Li_3OCl : insights from first principles calculations*, Journal of Materials Chemistry A, vol. 6, s. 1150–1160. <https://doi.org/10.1039/c7ta08780b>.
- Xie L. i in., 2019, *High Performance and Excellent Stability of All-Solid-State Electrochromic Devices Based on a $\text{Li}_{1.85}\text{AlO}_2$ Ion Conducting Layer*, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, vol. 7, 20, s. 17390–17396. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04501>.
- Xiong Y. i in., 2011, *Effects of annealing temperature on structure and opt-electric properties of ion-conducting LLTO thin films prepared by RF magnetron sputtering*, Journal of Alloys and Compounds, vol. 509(5), s. 1910–1914. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.086>.
- Xu K., 2004, *Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries*, Chemical Reviews, vol. 104, s. 4303–4418. <https://doi.org/10.1021/cr030203g>.
- Xuping Z. i in., 1999, *Investigation on polyvinyl chloride-based gel electrolytes for an all-solid-state electrochromic system*, Journal of Materials Science Letters, vol. 18(21), s. 1745–1747. <https://doi.org/10.1023/A:1006614824598>.
- Yang H. i in., 2008, *A new all-thin-film electrochromic device using LiBSO as the ion conducting layer*, Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 41, 115301. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/11/115301>.
- Yen P. i in., 2020, *Optimization of sintering process on $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries*, Ceramics International, vol. 46(12), s. 20529–20536. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.162>.
- Yoshida K. i in., 2011, *Correlation between ionic and molecular dynamics in the liquid state of polyethylene oxide/lithium perchlorate complexes*, Electrochimica Acta, vol. 57, s. 139–146. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.06.099>.
- Younesi R. i in., 2015, *Lithium Salts for Advanced Lithium Batteries: Li-metal, Li-O_2 and Li-S*, Energy & Environmental Science, vol. 8(7), s. 1905–1922. <https://doi.org/10.1039/C5EE01215E>.
- Zhang L. i in., 2020, *for lithium ion batteries*, Nature Communications, vol. 11, s. 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-17233-1>.
- Zhao S.L. i in., 2008, *Fabrication and electrochemical properties of all solid state $0.3\text{Ag-V}_2\text{O}_5|\text{LiPON}| \text{Li}$ thin film battery*, Journal of Functional Materials, vol. 39, s. 91–94.
- Zhong C. i in., 2015, *A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors*, Chemical Society Reviews, vol. 44(21), s. 7484–7539. <https://doi.org/10.1039/c5cs00303b>.