

## $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_{3-y}(\text{BO}_3)_y$ 계 유리 전해질에서 Fe 및 $\text{BO}_3$ 치환 효과

최병현 · 전형탁 · 이은정 · 황해진\*

인천시 미추홀구 인하로 100 인하대학교 신소재공학과

(2021년 6월 2일 접수 : 2021년 7월 15일 수정 : 2021년 7월 20일 채택)

## Effect of Fe and $\text{BO}_3$ Substitution in $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_{3-y}(\text{BO}_3)_y$ Glass Electrolytes

Byung-Hyun Choi, Hyung Tak Jun, Eun Jeong Yi, and Haejin Hwang\*

Department of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

(Received June 2, 2021 : Revised July 15, 2021 : Accepted July 20, 2021)

### 초 록

$\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_{3-y}(\text{BO}_3)_y$  ( $x = 0.2, 0.5$ )계 유리에서 Fe doping과  $\text{BO}_3$  치환이 유리 또는 결정화 유리(glass-ceramics) 전해질의 구조적, 열적 및 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 또한,  $\text{Li}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{BO}_3)_3$  유리분말을 소결하고, 소결 온도에 따른 결정상과 이온전도도 영향도 검토하였다.  $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_{3-y}(\text{BO}_3)_y$  유리에서  $\text{Fe}^{2+}$  및  $\text{Fe}^{3+}$  이온은 network modifier로서  $\text{FeO}_6$  팔면체를 형성하거나 network former로서 유리망목구조에 들어가  $\text{FeO}_4$  유사 사면체를 형성하면서 유리의 구조를 변화시키는 것으로 확인되었다. 한편,  $\text{BO}_3$ 는  $\text{BO}_3$  또는  $\text{BO}_4$  그룹을 형성하였는데,  $\text{BO}_3$  치환량이 작은 경우 boron은  $(\text{PB})\text{O}_4$  망목구조를 형성하지만,  $\text{BO}_3$  치환량이 증가하면 붕소이상현상(boric oxide anomaly)이 생겨나면서  $\text{BO}_4$ 는  $\text{BO}_3$ 로 변화하고 이로 인하여 비가교산소(non-bridging oxygen)가 증가하였다.  $\text{BO}_3$  치환은 유리전이온도와 결정화 온도를 낮추는 효과가 있으며, Fe 첨가량이 증가하면  $\text{Fe}^{3+}$ 의 일부는  $\text{Fe}^{2+}$ 로 환원되며, 유리전이온도와 연화온도를 낮아지게 하고 결정화온도를 높아지게 하는 것으로 확인되었다.  $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_{3-y}(\text{BO}_3)_y$  ( $x = 0.2, 0.5$ ) 유리에서  $\text{BO}_3$  함량이 증가함에 따라 이온전도도는 증가하였으며,  $x = 0.2$  및 0.5에서 각각  $8.85 \times 10^{-4}$  및  $1.38 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 의 이온전도도값을 나타내었다. 본 연구에서 얻어진 높은 이온전도도는  $\text{Fe}^{3+}$ 의 산화상태 변화와 붕소이상현상에 의한  $\text{BO}_3$  생성 및 이로 인한 비가교산소의 생성에 기인한 것으로 생각된다.  $\text{Li}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{BO}_3)_3$  유리를  $800^\circ\text{C}$ 에서 소결한 결과 이온전도도가 급격히 저하되었는데 이는 결정화 유리 분말이 고온에서 유리화되었기 때문으로 생각된다. 따라서 유리분말을  $800^\circ\text{C}$ 에서 소결한 후, 다시  $460^\circ\text{C}$ 에서 조핵하고,  $600^\circ\text{C}$ 에서 결정성장을 시킨 결과, 이온전도도가 열처리전과 동등 수준으로 회복되는 것을 확인하였다.

**Abstract :** The effect of Fe and  $\text{BO}_3$  doping on structure, thermal, and electrical properties of  $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_{3-y}(\text{BO}_3)_y$  ( $x = 0.2, 0.5$ )-based glass and glass ceramics was investigated. In addition, their crystallization behavior during sintering and ionic conductivity were also investigated in terms of sintering temperature. FT-IR and XPS results indicated that  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions in  $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_{3-y}(\text{BO}_3)_y$  glass worked as a network modifier ( $\text{FeO}_6$  octahedra) and also as a network former ( $\text{FeO}_4$  tetrahedra). In the case of the glass with low substitution of  $\text{BO}_3$ , boron formed  $(\text{PB})\text{O}_4$  network structure, while boron preferred  $\text{BO}_3$  triangles or  $\text{B}_3\text{O}_3$

\*E-mail: [hjhwang@inha.ac.kr](mailto:hjhwang@inha.ac.kr)

boroxol rings with increasing the  $\text{BO}_3$  content owing to boic oxide anomaly, which can result in an increased non-bridging oxygen. The glass transition temperature (GTT) and crystallization temperature (CT) was lowered as the  $\text{BO}_3$  substitution was increased, while  $\text{Fe}^{2+}$  lowered the GTT and raised the CT. The ionic conductivity of  $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_{3-y}(\text{BO}_3)_y$  glass ceramics were  $8.85 \times 10^{-4}$  and  $1.38 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  for  $x = 0.2$  and  $0.5$ , respectively. The oxidation state of doped Fe and boric oxide anomaly were due to the enhanced lithium ion conductivity of glass ceramics.

**Keywords :** All-solid-state batteries, solid electrolytes, glass ceramics, lithium ion conductivity, borophosphate glass

## 1. 서 론

최근 리튬이온차전지(이하 LIB)가 휴대용 전자장치 외에도 전기자동차나 에너지저장시스템(ESS)의 동력원으로 사용되고 있다.<sup>1,2)</sup> 현재의 LIB는 전해질로 액체전해질을 사용하고 있어서 발화 또는 폭발 등의 안전성에 문제가 있어, 공기나 열에 안정하며, 전기화학적으로 반응이 적으면서 Li 이온의 수송 특성이 우수한 고체전해질에 대한 관심이 증대되고 있다.<sup>3-8)</sup>

산화물계 고체전해질은 리튬과의 접촉 및 대기 중에서 안정하다는 장점이 있으나, 이온전도도가  $10^{-4} \sim 10^{-6} \text{ S/cm}$ 으로 황화물계보다는 낮고, 전극과 함께 사용 시 높은 계면저항의 문제가 있다.<sup>7,9)</sup> 산화물계 고체전해질 중 NASICON형  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (LTP)는 상온에서 높은 이온전도도를 가지면서, 대기 중에서 안정하기 때문에 많은 연구가 진행중에 있다.<sup>4-6,10-13)</sup> 그러나 NASICON 형 전해질을 사용하기 위해서는 상온에서  $10^{-4} \text{ S/cm}$  이상의 이온전도도를 갖고 전극과의 반응을 고려할 때  $800^\circ\text{C}$  이하에서 소결되어야만 하는데, 소결온도가 높은 단점이 있다.<sup>12,13)</sup>

NASICON 형 유리전해질의 이온전도도를 향상시키기 위한 연구를 살펴보면, 결정화유리(glass-ceramics), 양이온 치환, 구조변화, 고밀도 전해질 제조 등을 들 수 있다.<sup>14-16)</sup> 결정화유리는 유리, 부분결정화유리, 결정화유리 등 3영역 형성 범위내에서 제조하는 것인데, 유리의 조성을 제어함으로써 높은 이온전도도 달성이 가능하다.<sup>17-19)</sup> Machida와 Kishioka는  $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  계 조성에서 결정, 부분결정 및 유리 형성 영역을 보고한 바 있다.<sup>13,19)</sup> Goharian은 LTP의 경우 유리 전이온도와 결정화온도가 가까워 유리 형성이 어렵다고 보고하였다.<sup>5)</sup> Kishioka는  $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 계 유리에서  $\text{P}_2\text{O}_5$ 가 50 mol% 이하일 때 균질한 유리가 형성되고,  $\text{P}_2\text{O}_5$ 가 50 mole% 이상의 경우 유리와 결정혼합물이 형성된다고 보고하였다.<sup>19)</sup> Fu는 NASICON형  $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 계 유리전해질에서  $\text{SiO}_2$ 를 첨가하여 결정화유리를 제조할 수 있다고 하였다.<sup>14)</sup> 결정화유리를 제조하기 위한 두 번째 방법으로는 유리를 제조한 후 열처리 과정을 거쳐 조핵을 하고 결정을 성장시켜 결

정화유리를 제조하는 것이다. Zhang은 인산염 유리에  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 첨가하여 열처리 과정을 통해 결정화도를 높여 이온전도도와 화학적 안정성을 향상시킬 수 있다고 보고한 바 있다.<sup>3)</sup> 결정화유리는 비정질 matrix에 결정입자를 성장시킴으로써 입계 저항을 낮추고, 전도도의 이방성이 없으며, 결정질 입자의 크기와 입계를 쉽게 제어할 수 있어 이온전도도를 향상시킬 수 있다.<sup>6)</sup>

양이온을 치환하여 이온전도도를 향상시키는 방법으로  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 의  $\text{Ti}^{4+}$  대신 Ge, Zr, Sn, Hf로 대체하거나  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  또는  $\text{Fe}^{3+}$  또는  $\text{Nb}^{5+}$ 를 부분 치환하는 것이다.<sup>4-6,10-16)</sup> Goharian, Luo, Nuernberg 등은 NASICON을 기본으로 하여  $\text{Ti}^{4+}$ 대신 3가 양이온을 부분적으로 치환하면 LTP의 이온전도도를 2배 정도 향상시킬 수 있다고 하였다.<sup>6,8)</sup> Aono는  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{In}, \text{Ga}, \text{Sc}$ ) 유리가 상온에서  $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ 의 높은 이온전도도를 나타내며, 특히  $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{0.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 는  $7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 의 이온전도도를 나타낸다고 보고하였다.<sup>10-12)</sup> 그 외 많은 연구자도  $\text{Li}_{1+x}(\text{Al}, \text{Fe})_x\text{Ti}_{2-x-y}\text{M}(\text{Ge}, \text{Zr})_y(\text{PO}_4)_3$ 계의 이온전도도가  $\sim 10^{-4} \text{ S/cm}$ 을 나타낸다고 보고하였다.<sup>4,13-16)</sup> Goharian과 Nuernberg은 이온전도도 증가가 캐리어 농도의 증가와 기공율이 적어지기 때문이라고 보고하였다.<sup>1,5,6)</sup> Machida은  $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  유리에서  $\text{Li}_2\text{O}$  또는  $\text{P}_2\text{O}_5$ 대신  $\text{TiO}_2$  함량을 증가시키면 이온전도도가 증가한다고 보고하였다.<sup>13)</sup> Fu는 비화학양론 binary 유리 2 [ $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ]- $\text{AlPO}_4$  또는  $\text{GaPO}_4$ 계에서 Al 및 Ga dopant가  $\text{Ti}^{4+}$  와  $\text{P}^{5+}$  이온과 일부 치환되어 이온전도도가 향상되었다고 보고하였다.<sup>14)</sup> 이때 이온전도도의 증가는 유리에서의 전이금속 이온의 원자가에 기인한다고 하였다.<sup>4)</sup>

구조를 변화시켜 이온전도도를 향상시키는 방법으로는 Choi는 바나듐인산염계 유리에서  $\text{P}_2\text{O}_5$ 를  $\text{B}_2\text{O}_3$ 와 치환한 경우와  $\text{BO}_3$ 와  $\text{BO}_4$  구조의 혼재를 통한 망목구조의 변화를 유도하면 내화학성과 전기전도성이 증진된다고 보고하였다.<sup>20)</sup> Das은 borophosphate 유리에서  $\text{P}_2\text{O}_5$ 가  $\text{B}_2\text{O}_3$ 로 치환되면 구조가 변경되어 전기전도도가 변화된다고 보고하였다.<sup>21)</sup>

고밀도의 전해질을 제조함으로써 이온전도도를 향

상시키는 방법은 Aono가 보고하였는바, 순수한 LTP를 소결한 펠렛은 이온전도도가 낮지만 소결조제로서  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 를 첨가하면 저온 소결이 가능하여, 높은 이온전도도가 가능하다고 보고하였다.<sup>3,11,12,22)</sup>

한편, 전고체 이차전지 셀을 소결하여 제조할 경우는 결정이나 유리전해질의 특성을 유지하면서 전극과 전해질을 적층해야 하는데, 전극과의 반응을 고려하여 800°C 이하에서 소결할 필요가 있다. 산화물 전해질의 소결온도는 대부분 1200°C 이상이고 NASICON형 LTP의 소결온도는 1050°C로 높아, 전극과 반응하기 때문에 전극/전해질을 함께 소결하는 것은 어려울 뿐만 아니라 소결밀도가 매우 낮다. Kobayashi는 SPS (Spark plasma sintering)법으로  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{LiCoO}_2$ 를 적층한 후 800°C 이상의 온도에서 소결하면 제2상이 생성되어 소결 계면이 전기화학적으로 불활성화되어 충방전시 전극이 구조적으로 붕괴되는 문제점이 있다고 보고하고 있다.<sup>23)</sup>

Shin, Il'ina, Otta는 소결조제로  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , 제 2, 3 인산화합물, 리튬보로실리케이트 또는 황화물 등을 사용하면 저온소결이 가능하다고 하였다.<sup>3,7,11,12,22,23,24)</sup> 그런데 소결 조제의 이온전도도가  $10^{-7}\sim 10^{-6}\text{S/cm}$ 으로 낮아서 소결 후에 이온전도도가 낮아지는 단점이 있다.<sup>7,24,25)</sup> Lagowska는 network former로서 boron을 첨가하면 화학적 안정성, 저융점, 낮은 결정화도 등의 장점이 있다고 보고하였다.<sup>17)</sup> 따라서 저온에서 소결하여 고밀도를 갖게 하기 위해서는 소결 조제를 첨가하여 소결하는 방법들이 연구되었다.

본 연구에서는 간단한 공정인 용융냉각법을 이용하여 이온전도도가  $10^{-4}\text{S/cm}$  이상으로 높으면서 800°C 이하(450°C 이하의 전이점)에서 소결이 가능한 리튬이온전도성 고체전해질을 제조하고자  $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_{3-y}(\text{BO}_3)_y$  ( $x = 0.2, 0.5$ ,  $y = 1, 2, 3$ ) 유리 및 결정화유리를 설계하였다. 한편, 이온전도도 향상과 화학적 안정성을 높이고자 Ti 대신 중간산화물인 Fe를 doping 하였고,  $\text{PO}_4$ 를  $\text{BO}_3$ 로 치환함으로써 유리용융온도를 낮추고 내구성이 우수한 유리전해질을 제조하고자 하였다. 또한, 용융냉각법으로 제조한 유리를 프리트화하여 800°C 이하로 소결할 경우  $10^{-5}\sim 10^{-4}\text{S/cm}$ 의 이온전도도를 가지면서 소결용 조제로 사용할 수 있는가도 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 유리 및 결정화유리 전해질 준비

유리 제조를 위한 출발원료로는 순도가 99.9% 이상인 고순도화학의  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 와 Sigma Aldrich

의  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 를 사용하였다. 또한, 분위기 제어를 위해 sucrose ( $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ )를 10wt.% 첨가하였다. 목적으로 하는 유리 조성을 갖도록 출발원료를 칭량후 불밀을 이용하여 12시간 혼합한 뒤 알루미늄 도가니에 넣고 온도를 1350°C로 유지하면서 용융체를 제조하였다. 용융체를 카본몰드에서 급랭함으로써 유리를 제조하였고, 내부의 응력을 제거하기 위하여 460°C에서 30분간 annealing 처리하여 리튬이온전도성 유리를 제조하였다. 제조된 유리는 cutter mill, pine mill, 유성밀을 이용하여 2  $\mu\text{m}$  이하의 입자크기로 분쇄하여 프리트화하였다.

### 2.2 유리 및 결정화유리의 구조 분석

Fe 및  $\text{BO}_3$  치환에 따른 유리의 구조변화를 확인하기 위해 FT-IR spectroscopy (VERTEX 80 V, Bruker, USA)를 이용 400~2000  $\text{cm}^{-1}$  범위에서 분자의 진동 에너지 흡수 스펙트럼을 분석하였다. 분석 시료는 유리분말과 KBr 분말을 1:100으로 혼합한 후 100°C에서 건조하여 직경이 13 mm인 펠렛 형태로 제작하여 분석하였다. 이때 분해능은 1  $\text{cm}^{-1}$ 이었다. 유리를 구성하는 P, B, Ti 및 Fe의 binding energy가 어떻게 변화하는가를 분석하고자 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, AXISNOVA CJ109, Kratos Inc., Manchester, UK)로 분석하였고, 각 원소의 피크 분석은 NIST Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) 와 thermoscientific XPS로 하였다. 분석조건은 X-ray Al K $\alpha$  ( $h\nu = 1.486\text{ eV}$ ) radiation, 20 scans, 400  $\mu\text{m}$ , CAE50.0, 0.1 eV로 하였다.

### 2.3 유리전해질의 전이온도, 결정화온도 및 연화온도

유리전해질의 유리전이온도( $T_g$ )와 결정화온도( $T_c$ )의 분석은 열분석기(DSC, 404 F1, NETZSCH, Germany)로 행하였다. 승온속도는 분당 10°C로 800°C까지 행하였다. 한편, 유리전해질의 온도 변화에 따른 수축 거동과 연화온도는 고온현미경(MISURA HSM, EXPERT SYSTEM, Italy)으로 관찰하였다. 이때 시료는 325  $\mu\text{m}$  이하로 분쇄된 분말을 사용하였고 승온속도는 분당 5°C였다.

### 2.4 유리 및 결정화유리의 결정상

유리와 결정화유리의 결정상은 X-선 회절분석기(Pro MRD, PANalytical, Netherland)로 분석하였다. 측정은 가속전압 40 kV, 전류 30 mA, scan speed는 4°/min 이었고, target은 CuK $\alpha$ 였다. 이때 결정상 분석은 X'Pert HighScore Plus 3.0 프로그램과 powder diffraction file Inorganic phase search manual (JCPDS), 1989를 사용하여 분석하였다.

## 2.5 유리 및 결정화유리의 이온전도도

이온전도도는 임피던스분광기(SP-300, Bio-Logic, USA)를 사용하여 Pt mesh를 양쪽 전극에 접촉시켜 Zig에 넣고 Ac impedance spectroscopy를 연결하여 상온에서 1시간 warm up 후 차단전극법의 등가회로 방법으로 전체저항을 측정하였다. 등가회로는 두 개의 병렬  $R_b-C_b-Q_b$ 와  $R_{gb}-Q_{gb}$ 를 하나의 직렬회로로 구성하였다. 여기에서  $R_b$ 와  $R_{gb}$ 는 bulk 및 grain boundary 저항이고,  $Q_b$ 와  $Q_{gb}$ 는 non-ideal grain-boundary 기여를 나타낸다.<sup>2,4,5)</sup> 전체저항은  $R_b+R_{gb}$  plot에서 실수 축(real axis)과 반원의 절편으로 계산하였다. 산출된 전체전도도( $\sigma_{total}$ )는 bulk ( $\sigma_b$ )와 grain boundary ( $\sigma_{gb}$ ) 전도도를 의미한다. 따라서  $1/(\sigma_{total}) = 1/\sigma_b + 1/\sigma_{gb}$  이므로 이온전도도는  $\sigma = t/A \times 1/R$ 으로 계산하였다. 여기서  $t$ 는 샘플의 두께,  $A$ 는 면적,  $R$ 은 샘플의 저항이다.

측정은 주파수 7 MHz~0.1 Hz, 10~100 mV의 전압으로 상온에서 실시하였다. 전기전도 측정을 위한 접점으로 유리전해질 양면에  $\phi$  8 mm가 되게끔 sputter로 Au 전극을 코팅하였다. 임피던스 데이터 분석은 Zview 임피던스 소프트웨어를 이용 계산하였다.

유리전해질은 2  $\mu$ m 이하의 분말로 분쇄한 뒤, 직경이 20 mm인 몰드를 이용하여 두께가 1~1.5 mm가 되게끔 일축 가압 성형하여 펠렛을 제조하였고, 이 펠렛은 120 MPa 압력으로 CIP 성형하였다. 성형시료는 분당 3°C로 780~800°C까지 승온 후 12시간 유지하여 소결한 후 다시 460°C에서 5시간 조핵하고 650°C에서 8시간 재열처리하여 결정화하였다. 이때 재열처리한 유리전해질 펠렛 시료의 이온전도도 측정방법은 앞의 측정과 동일하게 진행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 유리전해질의 구조

#### 3.1.1 FT-IR Spectra에 의한 구조 분석

Fe와  $BO_3$  치환에 따른 유리의 구조변화를 해석하기 위해서  $Li_{1+x}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_{3-y}(BO_3)_y$  유리의 FT-IR spectrum을 Fig. 1에 제시하였다. LTP 유리는 576, 640 및 990~1069  $cm^{-1}$  범위에 걸쳐 P-O 결합, P-O<sub>2</sub> vibration,  $PO_4^{3-}$  사면체의 symmetric stretching vibration에 해당하는 피크가 관찰되었다. 한편,  $x=0.2$  또는 0.5인 유리의 경우 662, 927, 1005 및 1170  $cm^{-1}$  부근에 새로운 흡수 피크가 나타났고, Fe의 치환량이 증가함에 따라 피크 강도는 증가함과 동시에 피크 위치는 저주파쪽으로 이동하였다. 이와 같은 결과는  $Fe^{2+}$  및  $Fe^{3+}$ 는 대부분 network modifier로서  $FeO_6$  팔면체를 형성하지만, 일부  $Fe^{3+}$ 은  $PO_4$ 에 고용되어 network

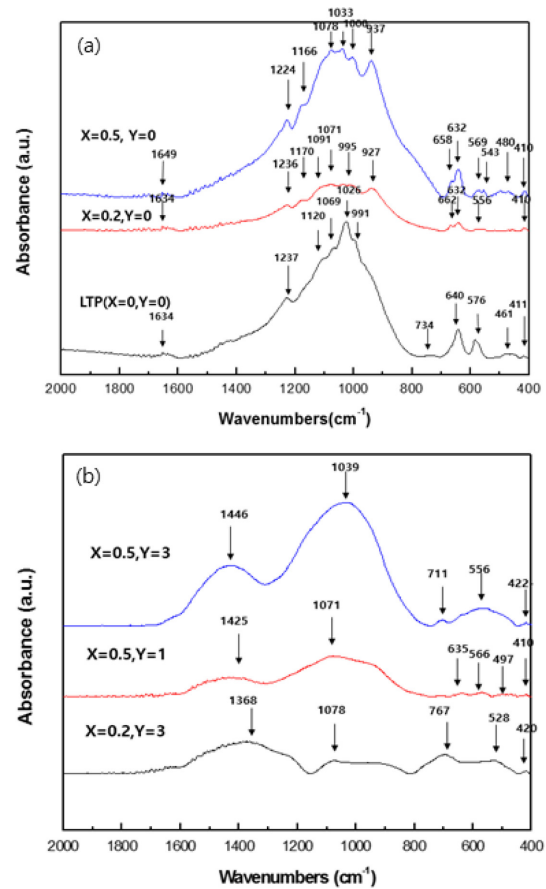


Fig. 1. FT-IR spectra of  $Li_{1+x}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_{3-y}(BO_3)_y$  glasses; a)  $x=0, 0.2, 0.5$  and  $y=0$ , b)  $x=0.2, 0.5$  and  $y=1, 3$ .

former로서 유사 사면체 배위 또는 일그러진 팔면체 배위를 하면서 유리의 구조를 변화시켰기 때문으로 생각된다.<sup>4)</sup>  $PO_4$ 의 일부가  $BO_3$ 로 치환된 경우, 예를 들면  $x=0.2$ 의 경우 흡수 주파수가 767, 1078 및 1368  $cm^{-1}$ 에서,  $x=0.5$ 의 경우 556, 711, 1039 및 1446  $cm^{-1}$ 에서,  $BO_3$ 와  $BO_4$  group 사이에서 산소 원자의 진동에 기인한 새로운 피크가 나타났다. 이는 구조변화와 함께 이온 전도에 영향을 줄 것으로 예측된다.<sup>32)</sup>

LTP의 경우 576, 640 및 1026  $cm^{-1}$ 에서 강한 피크와 441, 461, 991, 1069, 1126, 1237 및 1634  $cm^{-1}$ 에서 약한 피크가 관찰되었다. 576  $cm^{-1}$ 의 피크는 O-P-O의 bending mode 또는  $PO_4$  units의 P-O deformation vibration mode를 나타내고, 640  $cm^{-1}$ 에서의 피크는  $TiO_6$  팔면체의 Ti-O 결합에 기인하는 vibration이고, 1026와 990~1069  $cm^{-1}$  범위에 걸쳐 있는 피크는 P-O, P-O<sub>2</sub> vibration,  $PO_4^{3-}$  사면체의 symmetric stretching

vibration을 나타낸다.<sup>26-32)</sup> 한편,  $441\text{ cm}^{-1}$ 과  $461\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰된 약한 피크는 Li 양이온의 진동에 기인하며,  $734\text{ cm}^{-1}$  부근의 피크는 P-O-P 결합에서 P-O의 symmetric stretching vibration이다.  $1120\text{ cm}^{-1}$ 의 약한 피크는 비가교산소(non-bridging oxygen)의 stretching vibration이다. 또한,  $1234\text{ cm}^{-1}$ 의 피크는 Li-O stretching vibration을,  $1637\text{ cm}^{-1}$ 의 피크는 OH의 bending vibration modes이다.<sup>29,33)</sup>

LTP에 Fe를 0.2와 0.5 mol doping한 경우 LTP에서 나타났던  $990\sim1069\text{ cm}^{-1}$ 에서의 강한 피크와  $576, 640\text{ cm}^{-1}$ 의 피크는 broad 해졌고  $662, 927$  및  $1170\text{ cm}^{-1}$  부근에서 새로운 피크가 나타났다. 또한,  $x=0.5$ 인 경우  $x=0.2$ 에서 발견되지 않았던  $1005\text{ cm}^{-1}$ 에서의 새로운 피크가 나타났으며,  $658, 937$  및  $1078\text{ cm}^{-1}$ 의 피크 강도는  $x=0.2$ 인 유리에서보다 강해짐을 확인하였다. 또한, LTP에서 나타난 피크들의 위치도 낮은 주파수 대역으로 약간씩 이동하였는데, 이는 인산염 사슬 길이가 감소하였기 때문이다.<sup>26)</sup> LTP에 Fe를 doping함에 따라 새로이 나타난 피크는  $x=0.5$ 인 유리에서 더 뚜렷하게 나타난 것으로 보아 Fe-O-P 결합과 관련된 피크인 것으로 생각된다. Fe의 doping에 의해 P-O-Fe<sup>2+</sup> 및 P-O-Fe<sup>3+</sup> 결합이 생겨나며 Fe는 다중이온 상태로 인산염 매트릭스에 들어가 유리의 구조를 변화시키게 된다. Fe는 대부분 FeO<sub>6</sub> 형태로 존재하면서 network modifier가 되는데, 일부 Fe<sup>3+</sup>는 유사 사면체 배위 또는 일그러진 팔면체 배위를 가지는 것으로 보고된 바 있다.<sup>31,34,35)</sup> 따라서 Fe를 doping하거나 함량을 변화시키면 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> 비율에 따라 유리의 network former와 modifier 역할을 동시에 하기때문에 구조적 변화를 가져오게 된다.<sup>1)</sup> 또한  $921\sim1171\text{ cm}^{-1}$ 의 피크는 P-O, P-O<sub>2</sub> vibration, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 사면체의 symmetric 신축 진동에 기인하는데 Fe doping량의 증가에 따라 높은 주파수 쪽으로( $937\sim1078\text{ cm}^{-1}$ ) 이동한다. 이는 P-O-P chain 내에서 Fe<sup>2+</sup>에 비해 Fe<sup>3+</sup>가 작기때문에 P-O-P 결합각도 작아지기 때문이다.<sup>31)</sup>

$x=0.2$  및  $0.5$ 인 유리에서 PO<sub>4</sub>를 BO<sub>3</sub>로 치환한 경우는 그렇지 않은 유리에 비하여 새로운 피크가 나타났다.  $x=0.2, y=3$ 인 유리의 경우,  $767, 1078$  및  $1368\text{ cm}^{-1}$  부근에서 강한 피크가 나타났다. 이들은 BO<sub>3</sub> 유닛의 borate network에서 B-O linkage의 bending 진동, B-O-B에서 가교산소(bridging oxygen)의 bending vibration 및 BO<sub>3</sub>와 BO<sub>4</sub> 유닛으로 연계된 B-O ring의 vibration에 의한 것이다. 그러나  $x=0.5, y=1$ 인 유리의 경우 FT-IR spectrum은 다르게 나타났다. 주파수  $767\text{ cm}^{-1}$ 의 피크는 소멸되고 broad 했던  $1078\text{ cm}^{-1}$ 의 피크는 강해졌고, P-O 결합, P-O<sub>2</sub> 진동, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 사면체의 대칭 신축 진동에 해당하는  $991$

$\sim1069\text{ cm}^{-1}$  범위의 강한 피크는 broad 해졌다. 또한,  $x=0.5, y=3$ 인 유리의 경우, 아래와 같은 원인으로 세 영역에서 강한 흡수 피크가 발견되었다.  $500\sim700\text{ cm}^{-1}$ 는 B-O-B linkage의 bending을,  $900\sim1150\text{ cm}^{-1}$ 는 BO<sub>4</sub> unit에서 B-O의 stretching vibration에 의한 것이고,  $1350\sim1550\text{ cm}^{-1}$ 는 BO<sub>3</sub> triangle 유닛에서 B-O bending과 stretching 진동에 기인한 것이다. PO<sub>4</sub>를 BO<sub>3</sub>로 완전히치환한 경우,  $556$ 과  $1446\text{ cm}^{-1}$  band는 1 mol 만 치환 했을 때보다 강도가 크고 shape 하게 나타났으며,  $711\text{ cm}^{-1}$ 에 새로운 흡수 피크가 나타났다. 특히  $711$ 과  $1446\text{ cm}^{-1}$ 의 피크는 BO<sub>4</sub>와 BO<sub>3</sub> unit에서 B-O stretching 또는 BO<sub>3</sub>와 BO<sub>4</sub> 그룹 사이의 산소 원자의 진동을 갖는 구조이다. 이러한 구조변화는 이온전도도에 영향을 줄 것으로 예측된다.<sup>34)</sup>

### 3.1.2 XPS에 의한 binding energy 분석

Li<sub>1+x</sub>Fe<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3-y</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>y</sub> 유리의 P, B, Ti, Fe<sup>2+</sup>와 Fe<sup>3+</sup>의 XP spectra를 Fig. 2에 나타내었다. P2p는  $131.7\sim131.9\text{ eV}$ , P2s와 B1s는  $189.0\sim191.4\text{ eV}$ , Ti의 2P<sub>3/2</sub>는  $457\sim463\text{ eV}$ , Fe<sup>2+</sup>의 2P<sub>3/2</sub>는  $708\sim711.4\text{ eV}$ , Fe<sup>3+</sup>의 2P<sub>1/2</sub>는  $725.1\sim724.8\text{ eV}$ , Al 2s는  $114.85\sim115.63\text{ eV}$ 에서 피크가 나타났다. Fig. 2의  $189\sim191.4\text{ eV}$ 에서 발견된 피크는 P2s와 B1s에 기인한 피크로 생각되는데, Armelao은 borophospho-silicate glass에서 B1s와 P2s를 나타내는 결합에너지 피크가  $191.9\text{ eV}$ 에 겹쳐 나타난다고 보고한 바 있다.<sup>36)</sup> 한편,  $114\text{ eV}$  부근에서 발견된 피크는 유리 용융도가니인 알루미늄에서 용출된 Al 성분에 기인한 것으로 생각된다.

$x=0.2$ 인 Li<sub>1+x</sub>Fe<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3-y</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>y</sub> 유리에서 y가 증가함에 따라, 즉 BO<sub>3</sub>의 치환량이 증가함에 따라 P2p 피크는  $129.84\text{ eV}$  ( $y=0$ )에서  $130.16\text{ eV}$  ( $y=3$ )로 고에너지 쪽으로 이동하고 강도는 점차 감소하는 경향을 보였다. 한편 P2s와 B1s에 해당하는 피크는  $186.80\text{ eV}$  ( $y=0$ )에서  $189.02\text{ eV}$  ( $y=2$ )로 고에너지 쪽으로 이동하고 강도도 점점 증가하였다.  $y=3$  (PO<sub>4</sub>를 모두 BO<sub>3</sub>로 치환)의 경우는 P2p 피크는 사라졌는데, 이는 PO<sub>4</sub>가 BO<sub>3</sub>로 완전하게 치환되었음을 나타내는 결과이다. 여기서 y가 증가함에 따라 P2p 피크가 고에너지쪽으로 이동하는 것은 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>가 PO<sub>3</sub>로 변화하는 것을 의미한다. 또한, P2s와 B1s 피크가 감소하는 이유는 BO<sub>3</sub>가 증가하면서 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>는 감소하고 산화상태나 결합 방법이 다른 BO<sub>3</sub>나 BO<sub>4</sub>가 증가되기 때문이다.<sup>20,36)</sup>

$x=0.5$ 인 Li<sub>1+x</sub>Fe<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3-y</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>y</sub> 유리에서 y가 증가함에 따라, 즉 BO<sub>3</sub>의 치환량이 증가함에 따라 P2p, P2S, B1S에 기인한 피크는  $130\text{ eV}$ 와  $189\text{ eV}$  부근에서 고에너지쪽 이동하였고, 강도는  $y=2$ 까지는

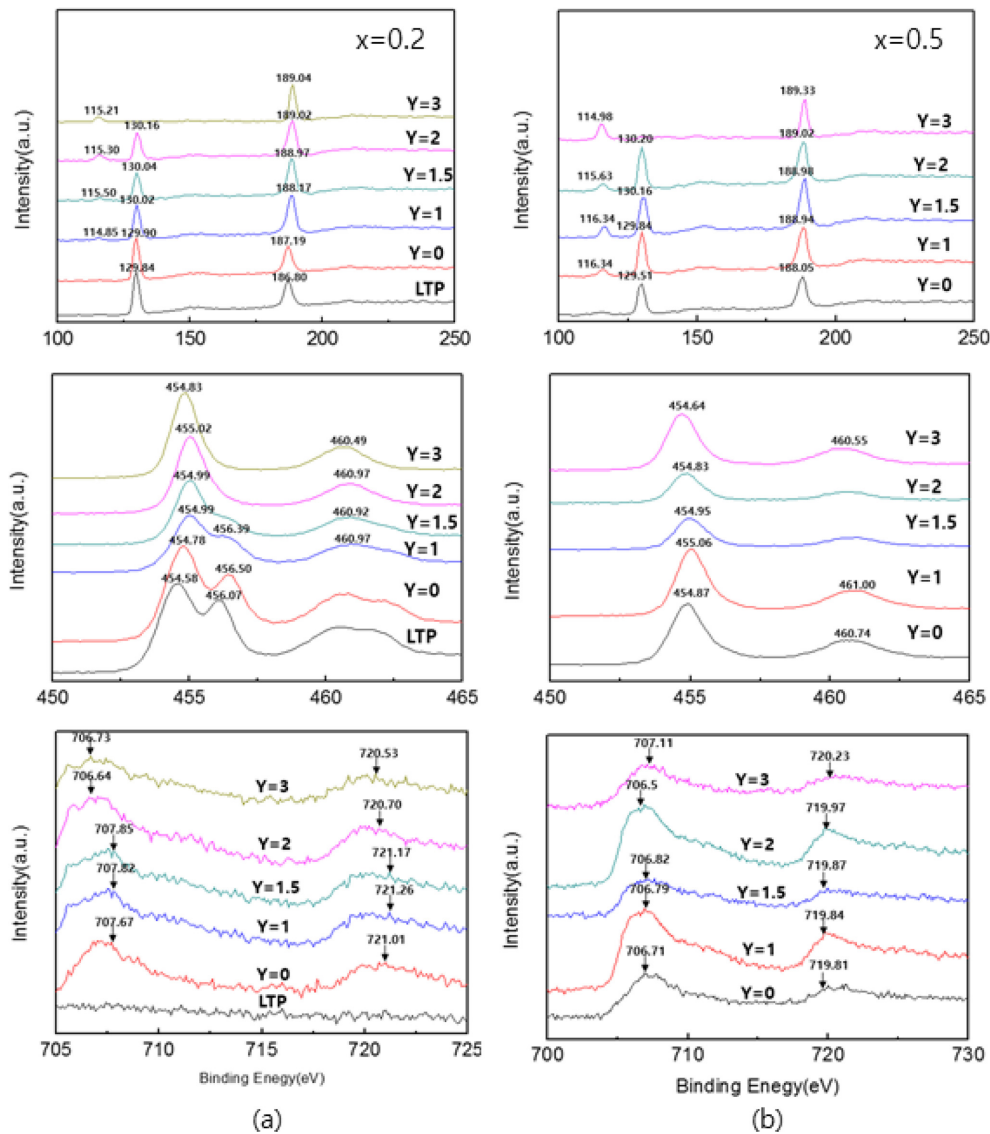


Fig. 2. XP spectra of  $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_{3-y}(\text{BO}_3)_y$  glasses; (a)  $x=0.2$ , (b)  $x=0.5$ .

크게 변화하지는 않았다.  $x=0.5$ 인 유리에서  $y$ 의 변화에 따른 피크 이동과 강도 변화는  $x=0.2$ 와는 다르게 관찰되었는데 이는  $\text{BO}_3$  치환량이 증가하면 수식산화물인  $\text{Li}$ 으로 인해 사면체  $\text{BO}_4$ 로의 배위를 전환하여 망목구조를 강화하다가,  $\text{BO}_3$  치환량이 일정 이상 증가하면 중간산화물(intermediate oxide)로 첨가한  $\text{Fe}^{3+}$ 가  $\text{Fe}^{2+}$ 로 되어 망목구조가 다시 개방되므로써  $\text{BO}_3$ 를 형성하게 하는 붕소이상현상(boric oxide anomaly)이 나타났기 때문이다.<sup>36,37</sup> 앞서 FT-IR에 있어서도  $y=3$ 인 유리에서 붕소이상현상이 발생하는 것으로 판단되며 이는 유리의

제반 물성에 영향을 줄 것으로 예상된다.

Fig. 2에서 461 eV와 454~456 eV 부근에서 발견된 피크는  $\text{Ti } 2p_{1/2}$ 와  $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 에 기인한 피크이다. LTP 유리의 경우  $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 는 454eV와 456eV에서 비대칭적으로 분리되었는데, 이는  $\text{Ti}$ 의 화학적상태가 다를 것을 의미한다. 또한,  $\text{Ti } 2p_{1/2}$ 는 458~460 eV에서 broad 하게 나타났다.  $x=0.2$  및  $y=0$ 인 유리의 경우는 LTP와 유사한 피크를 나타내었다. 그러나  $x=0.2$ 인 유리에서  $\text{PO}_4$  대신  $\text{BO}_3$ 를 치환한 경우, LTP와 LTP에 0.2 mole  $\text{Fe}$ 만을 첨가한 경우와는 달리  $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 는  $\text{BO}_3$



치환량이 증가함에 따라 피크 분리는 사라지고 강도는 증가하여 455 eV 부근에서 대칭적인 하나의 피크로 나타났다. 또한, 460 eV 부근에서 발견된 Ti 2p<sub>1/2</sub>는 완만했던 것이 급격하게 변화되었다. 이는 Coster-Kronig effect에 의한 것으로 판단된다.<sup>8)</sup>

한편  $x = 0.5$ ,  $y = 0$ 인 조성의 유리에서는  $x = 0.2$ 인 샘플의 Ti 2p<sub>3/2</sub>가 454 eV와 456 eV에서 분리되었던 것과는 다르게 456 eV에서 비대칭적인 하나의 피크로 나타날 뿐 큰 변화는 관찰되지 않았다. 또한, Ti 2p<sub>1/2</sub>의 피크 강도는 약간 증가하였고, 피크 위치는 낮은 에너지쪽으로 이동함을 알 수 있었다. 이는 LTP나 LTP에 Fe를 0.2 mole 첨가하면 Ti의 화학적상태가 변화되거나 배위수가 바뀌지만, Fe를 0.5 mol 첨가하고 PO<sub>4</sub>를 BO<sub>3</sub>로 치환한 경우 Ti의 화학적상태 변화는 작아지고 배위수만 변화하는 것으로 나타났다. 위의 결과에서 화학적상태가 달라 비대칭으로 피크가 나타나는 것은 Choi는 바나듐 이온이 한가지 이상의 산화상태로 존재하면 V2p 피크가 비대칭으로 나타난다고 보고하고 있는 것과 일치하고 있다.<sup>20)</sup>

Fe의 XPS 피크를 보면 Fe<sup>2+</sup>를 나타내는 Fe 2p<sub>2/3</sub>는 706~708 eV에서, Fe<sup>3+</sup>를 나타내는 Fe 2p<sub>3/2</sub>는 719~722 eV에서 서로 다르게 비대칭으로 나타났다. LTP에서는 Fe의 피크가 보이지 않다가  $x = 0.2$ 에서 Fe<sup>2+</sup>와 Fe<sup>3+</sup>의 비대칭 피크가 나타났다. Fe<sup>2+</sup>와 Fe<sup>3+</sup>의 피크가 비대칭으로 나타나는 것은 앞서 언급한 바와 같이 한가지 이상의 산화상태가 존재하기 때문이다.<sup>20)</sup> Fe<sup>2+</sup>의 피크가 Fe<sup>3+</sup>보다 강도가 크고 급하게 나타났다. PO<sub>4</sub>를 BO<sub>3</sub>로 치환함에 따라 Fe<sup>2+</sup>와 Fe<sup>3+</sup>의 피크는 같은 형상을 나타내나 강도와 피크는 약간 저 에너지쪽으로 이동하였다. Choi은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계 유리에서 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 증가로부터 BO<sub>3</sub>와 BO<sub>4</sub>가 동시에 존재하고, 동시에 V<sup>4+</sup>가 V<sup>5+</sup>으로 산화되는 현상이 발생한다고 보고하였다.<sup>20)</sup> Fe를 0.5 mol doping하고 PO<sub>4</sub>를 BO<sub>3</sub>로 치환한 경우 Fe를 0.2 mol 치환한 경우와는 달리 Fe<sup>2+</sup>는 707 eV에서 강도는 높고 피크는 좁은 영역에서 나타났다. BO<sub>3</sub> 치환량이 증가함에 따라 Fe<sup>3+</sup>에 해당하는 피크는 720 eV 부근에서 나타났는데 강도는 낮고 좁은 범위에서 나타났다. 이는 Fe<sup>3+</sup> 생성량이 Fe<sup>2+</sup>의 생성보다 감소하기 때문이다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 유리를 구성하고 있는 망목산화물인 BO<sub>3</sub>와 중간산화물이 Fe가 많아지면 붕소 이온이 적절하게 네트워크를 안정적으로 구성하기 위해 Fe가 수식산화물로 작용할 수가 있기 때문이다.

### 3.2 유리의 열적 특성

Li<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3-y</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>y</sub> ( $x = 0.2, 0.5$ ) 유리의 전이온도(T<sub>g</sub>), 연화온도(T<sub>s</sub>) 및 결정화온도(T<sub>c</sub>)를 알아보

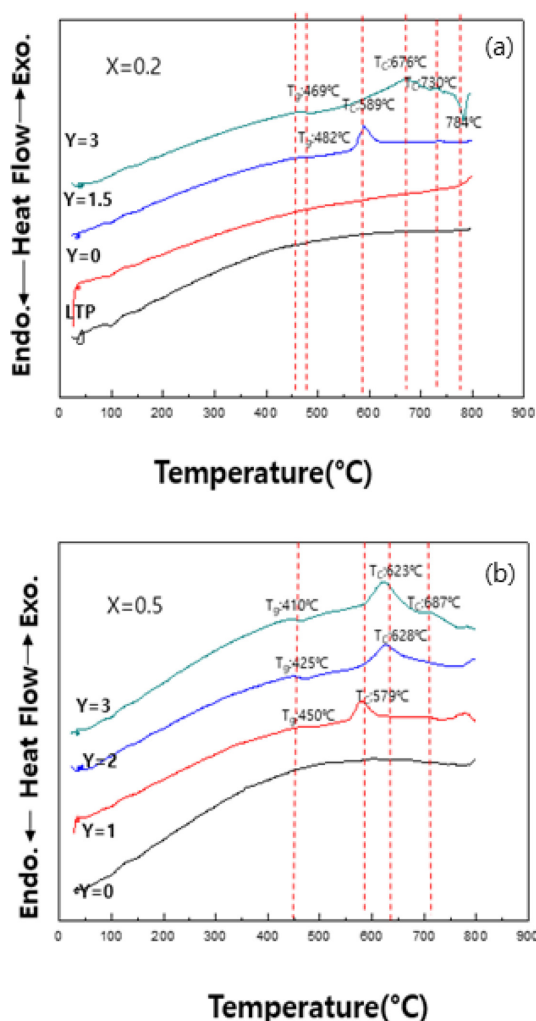


Fig. 3. DSC curves of Li<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3-y</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>y</sub> glasses; (a)  $x = 0.2$ , (b)  $x = 0.5$ .

기 위해 DSC 분석을 행하여 Fig. 3에 나타내었다. DSC curve에서 유리의 전이온도와 연화온도는 흡열 피크로, 결정화는 발열 피크로 나타난다.  $x = 0.2$  및 0.5인 유리에서 PO<sub>4</sub>를 BO<sub>3</sub>로 치환한 경우, Fe doping 양과 BO<sub>3</sub> 치환량이 증가함에 따라 유리의 전이온도는 낮아지고 결정화온도는 상승하여 유리의 전이온도와 결정화온도 차이 ( $\Delta T = T_c - T_g$ )가 증가하는 것으로 나타났다. 또한,  $x = 0.2$ 인 유리에 비해서  $x = 0.5$ 인 유리의 전이온도와 결정화온도가 더 낮은 것으로 나타났다.

LTP 유리 및  $x = 0.2$  및 0.5인 유리의 경우, 유리전이 및 결정화온도는 800°C 이하에서는 나타나지 않았

다. 한편  $x = 0.2$ 이고  $y = 1.5$  및 3인 유리의 유리전이 온도는 각각  $482^\circ\text{C}$ 와  $469^\circ\text{C}$ 였고, 결정화온도는  $589^\circ\text{C}$ 와  $676^\circ\text{C}$  (2차  $730^\circ\text{C}$ )로 나타났다. 연화온도는 3 mol  $\text{BO}_3$  치환시만  $784^\circ\text{C}$ 에서 나타났다. 또한,  $x = 0.5$  조성에서  $\text{BO}_3$  치환량이 1 mol에서 3 mol로 증가할수록 유리전이온도는 낮아지고 결정화온도는 높아져 유리의 전이온도와 결정화온도의 차가 크게 되었다.  $\text{BO}_3$ 를 3 mole 치환한 경우 전이온도는  $410^\circ\text{C}$ 이고, 제1 결정화 피크와 제2 결정화 피크의 온도가 각각  $623^\circ\text{C}$ 와  $678^\circ\text{C}$  나타났다.

Chen은 LATP의 유리전이온도는  $624.5^\circ\text{C}$ , 결정화온도는  $677.8^\circ\text{C}$ 에서 나타나는데 Al 대신에 La나 B를 0.3 mol 치환하면 전이온도는 각각  $653^\circ\text{C}$ 와  $615.4^\circ\text{C}$ 이고, 결정화온도는  $669^\circ\text{C}$ 와  $678^\circ\text{C}$ 로  $\Delta T$ 가 증가한다고 보고한 바 있다.<sup>38)</sup> 또한,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ 를 포함한 유리를 열분석해 보면  $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ 계에서  $\text{B}_2\text{O}_3$  함량이 50 mol 까지는 흡열 및 발열 피크의 온도가 낮아진다고 하였다.<sup>39)</sup> Mohaghegh 등은 LTP에서 0.2~0.5 mol의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 첨가하면, 도입된  $\text{Fe}^{3+}$ 이온에 의해 유리의 점도가 감소되어 유리전이온도와 결정화온도가 낮아지고,  $\Delta T$ 가 크면 유리의 안정성이 증가한다고 하였다. Zhang 등은 Fe-rich phosphate melts로부터 유리형성에서  $\text{Fe}/\text{P} = 0.33 \sim 0.67$ 일 때 유리전이온도가 낮고, 결정화온도가 높으며 용융온도도 낮아진다고 보고하였다. Lagowska 등은  $\text{B}_2\text{O}_3$  첨가는  $[\text{BO}_3]$ 와  $[\text{BO}_4]$ 가 배위를 하게 되어 내화학적, batch의 fluxing 능력을 향상시켜 용융온도를 감소시키며, 결정화 경향을 감소시킨다고 하였다. Croswell은  $\text{P}_2\text{O}_5$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  계에서  $\text{B}_2\text{O}_3$  함량이 50 mol 까지는 용융온도가 낮아진다고 보고하였다.<sup>4,18,17)</sup>  $x = 0.2$  및 0.5 조성의 유리에  $\text{BO}_3$  치환은 유리의 전이점과 결정화 온도를 낮아지게 하였고, 전이온도와 결정화온도 차( $\Delta T$ )가 확대되었으며, 이는 유리의 구조가 안정화되었다는 것을 의미하는데, 이러한 결과는 위의 보고한 연구자들의 결과와 일치 하였다.

위의 열분석 결과를 확인하기 위해 고온현미경으로 열처리 온도에 따른 수축과 연화상태를 관찰하여 Fig. 4에 제시하였다. 본 연구의 측정범위인  $0 \sim 1000^\circ\text{C}$ 에서는  $x = 0.2$ 인 조성에  $\text{BO}_3$ 를 1.5 mol 치환한 유리의 경우, 수축이 거의 관찰되지 않았으나,  $\text{BO}_3$  치환량이 3 mol인 경우  $500^\circ\text{C}$  부근에서 연화점이 나타났고 수축도 일어남을 확인하였다.  $x = 0.5$ 인 경우  $\text{BO}_3$  치환량이 증가함에 따라 연화온도가 점점 낮아지면서 수축도 일어났다. 특히  $x = 0.5$  조성에  $\text{BO}_3$ 를 2 mol 이상 치환한 경우 연화온도가 1차와 2차에 걸쳐 변곡점이 있었다. 1차는  $650^\circ\text{C}$  (2차  $840^\circ\text{C}$ )와  $470^\circ\text{C}$  (2차  $800^\circ\text{C}$ )에서 연화와 수축이 일어났다.  $x = 0.5$ 인 조성에

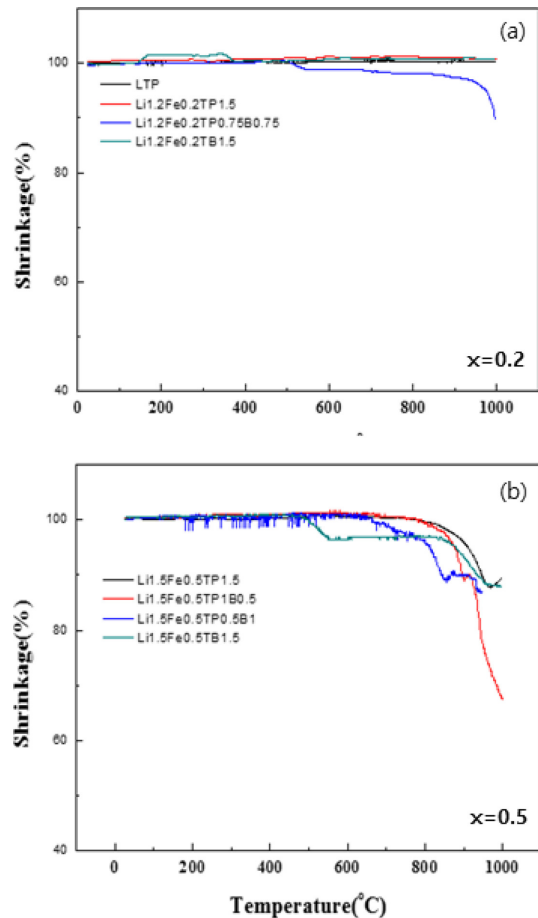


Fig. 4. The shrinkage curves of  $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3 \cdot y(\text{BO}_3)_y$  glasses; (a)  $x = 0.2$ , (b)  $x = 0.5$ .

$\text{BO}_3$ 를 2 mol과 3 mol 치환할 때 1, 2차 변곡점을 가지면서 연화가 일어났다. 이렇게 변곡점이 나타나는 이유는 구조적으로 붕소이상현상이 일어났기 때문이다. 즉 Fe doping량과  $\text{BO}_3$  치환량이 증가하면 유리 구조에서 중간산화물인 Fe가 수식산화물로 전환된다. 그래서  $[\text{BO}_3]$ 가  $[\text{BO}_4]$ 로 전환되면서 망목구조를 강화하다가 다시  $[\text{BO}_3]$ 로 되어 비가교산소 (non-bridging oxygen)을 형성하여 물성을 변화시키게 된다.

Luo 등은  $\text{B}_2\text{O}_3$  첨가량이 많으면  $\text{BO}_3$ 를 형성하고, 첨가량이 적으면  $\text{BO}_4$ 를 형성하기 때문에  $\text{B}_2\text{O}_3$  첨가는 유리의 용융온도를 낮추고 결정화를 감소시킨다고 보고한 바 있다.<sup>8)</sup> Iron-rich phosphate melts로부터 유리형성은  $\text{Fe}/\text{P} = 0.33 \sim 0.67$ 일 때 우수하고,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe} \geq 0.4$ 일 때, 용융되고 결정화도 빠르게 진행된다. Zheng 등도  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  첨가량이 증가하면 유리가 증가해



구조를 개방하여  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 는 중간산화물과 수식산화물로 작용한다고 하였다.<sup>18)</sup> 따라서  $x = 0.2$  조성보다  $x = 0.5$  조성, 그리고  $x$ 가 일정할 때  $\text{BO}_3$  치환량이 증가함에 따라 더 많은 수축과 낮은 연화온도를 나타내었다. 특히  $\text{PO}_4$ 를  $\text{BO}_3$ 로 3 mol 치환한 경우 1차 연화온도는  $470^\circ\text{C}$  2차는  $800^\circ\text{C}$  미만에서 수축과 연화가 일어나는 것으로 나타났다. 위와 같은 이유는 Fe의 doping 양이 많아지면 수식산화물로서의 작용과  $\text{BO}_3$  첨가량이 많으면 용융온도와 전이온도는 낮추고 결정화는 높아지게 되기 때문으로 생각된다.

### 3.3 결정상

$x = 0.2$ 와  $0.5$  그리고  $\text{BO}_3$ 를 1~3 mol 치환한 조성을 가진 유리의 XRD 패턴을 Fig. 5에 나타내었다. LTP 유리의 모든 피크는 LTP결정 (JCDPS File No.35-754)으로 확인되었다.  $x=0.2$ 인 경우 주 결정상은 LTP이었으나 결정성은 매우 낮았다. minor상으로 Ilmenorutile ( $\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ , JCDPS File No.31-646), rutile ( $\text{TiO}_2$ , JCDPS File No.21-1276) 및  $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$  (JCDPS File No.38-109)가 일부 존재하는 것을 확인하였다.  $x = 0.2$ 에서  $\text{BO}_3$  치환량이 1.5 mol까지 증가할수록 LTP와  $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$  결정상은 감소하고 Ilmenorutile과 rutile 결정상이 증가하여, 2.0 mol 이상  $\text{BO}_3$ 로 치환될 경우 Ilmenorutile 와 rutile 결정상만이 존재하였다. 특히  $\text{PO}_4$ 를  $\text{BO}_3$ 로 완전히 치환한 경우는 rutile보다는 Ilmenorutile 결정상이 더 많이 발달하였다.

$x = 0.5$ 인 경우 주 결정상은 LTP였으며,  $\text{BO}_3$  치환량이 1.5 mol 이상일 때는 rutile과 Ilmenorutile 결정만이 생성되었으며,  $\text{BO}_3$  양이 3.0 mol로 증가함에 따라 결정성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. LTP에  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 첨가하면 다른 결정상의 생성을 제한한다고 보고된 바 있는데,<sup>35)</sup> 이는 본 연구 결과와도 일치하였다.  $\text{BO}_3$  치환의 경우 Fe를 0.2 mol 첨가한 경우가 LTP, Ilmenorutile, rutile,  $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$  등 여러상이 관찰되었으나 0.5 mol 첨가한 경우는 Ilmenorutile과 rutile만이 확인되었다. Kishioka는  $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 계 유리에서 조성에 따라 유리, 부분결정화 및 완전결정화 영역으로 구분되는데, 유리의 경우는 조핵처리한 후 결정을 성장시켜야만 이온전도도를 높일 수 있다고 하였다. 따라서 본 연구에서는 용융/급랭으로 얻어지는 유리보다는 부분결정화를 유도하는 조성으로 하여 냉각 중에 자발적으로 부분결정이 생성되는 유리조성을 설계하였다.

한편, 전해질이나 전극에 유리나 결정화유리를 전해질로 사용하려면 유리를 분쇄하여 프릿 형태로 사용하게 된다. 프릿을 소결하여 사용할 경우는 열처리온도에 따라 결정상이 생성되고 발달하기 때문에 이온전도도도 변화된다.  $\text{Li}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{BO}_3)_3$  조성의 유리를

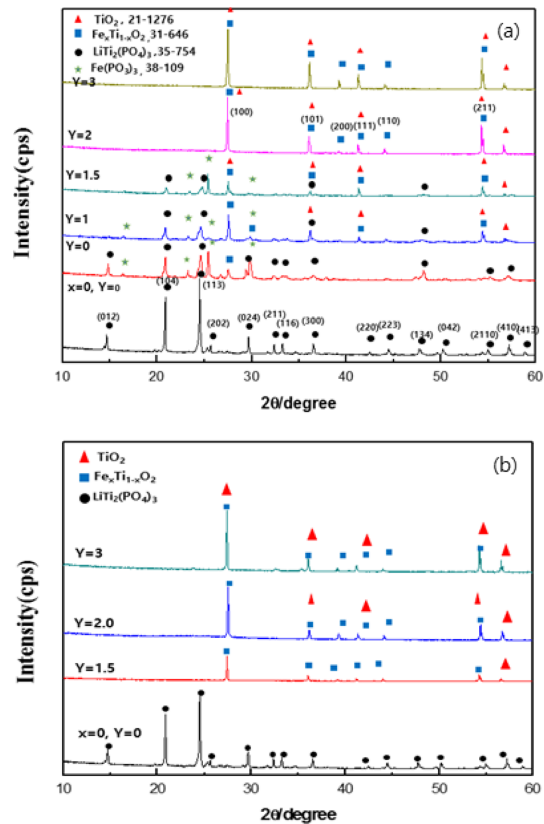


Fig. 5. XRD patterns of  $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_{3-y}(\text{BO}_3)_y$  glasses; (a)  $x = 0.2$ , (b)  $x = 0.5$ .

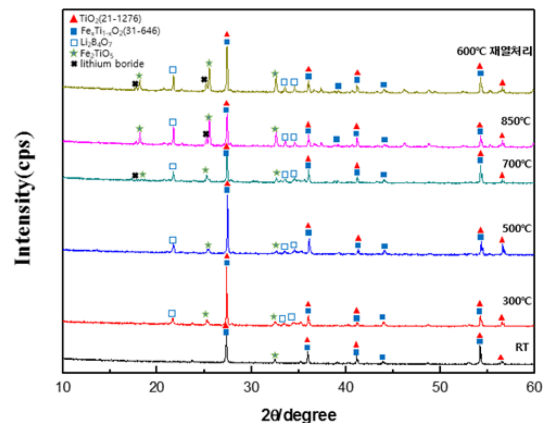


Fig. 6. XRD patterns of  $\text{Li}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{BO}_3)_3$  glasses heat-treated at various temperatures.

분쇄하여 프릿화 한 후에 열처리하여 제조한 결정화 유리의 XRD 패턴을 Fig. 6에 나타내었다. 상온에서

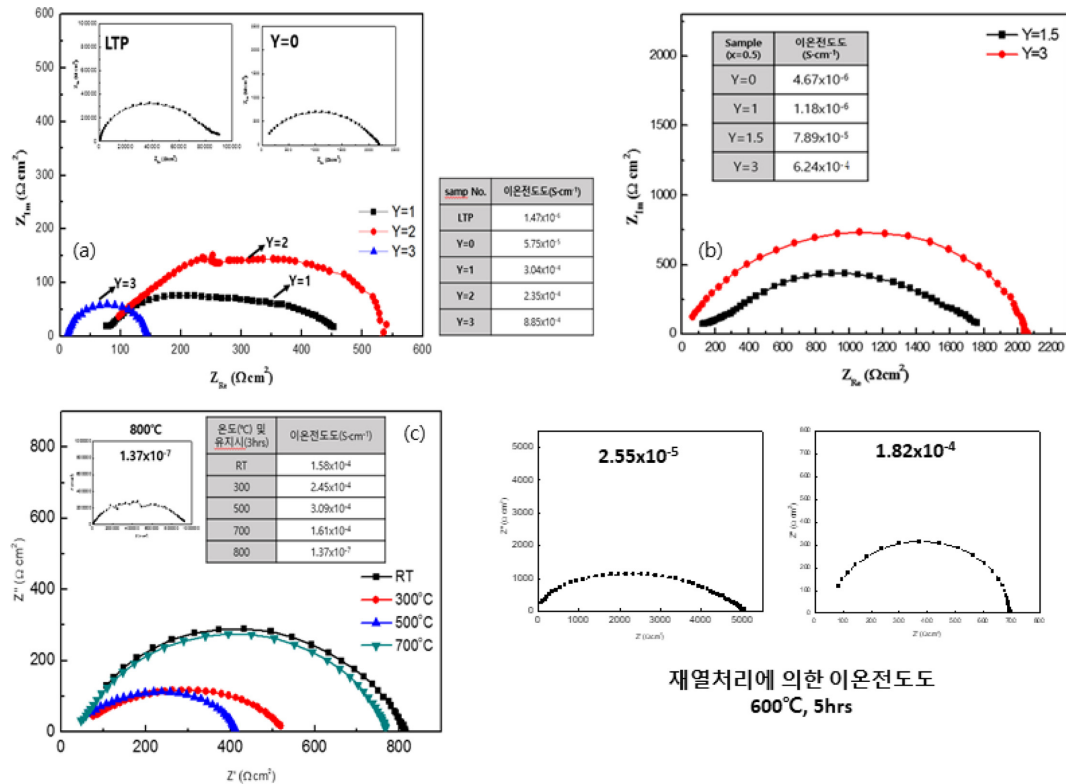


Fig. 7. AC impedance spectra of  $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_2\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_{3-y}(\text{BO}_3)_y$  glasses; (a)  $x = 0.2$ , (b)  $x = 0.5$ , (c)  $x = 0.5$ ,  $y = 3$ .

Ilmenorutile ( $\text{Fe}_2\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ) 와 rutile ( $\text{TiO}_2$ ) 이 주 결정상이었으나 열처리 온도가 300°C일 때 lithium borate ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , JCDPS File No. 22-1140) 결정이 생성되기 시작하였다. 열처리 온도가 500°C까지는 결정상은 그대로 유지되나 700°C일 때는 500°C일 때 보다 결정성이 낮아지면서 위의 상 이외에도 iron titanite ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ , botide JCDPS File No.01-73-1631) 결정상이 생성되기 시작하였다. 열처리 온도가 850°C로 높아짐에 따라 결정성은 낮아지면서 iron titanium oxide가 일부 생성하였다. 한편 850°C에서 열처리한 경우는 이온전도도가 낮아져 이를 다시 460°C에서 조핵(핵생성)과 600°C에서 결정성장을 위해 재열처리 하였다. 재열처리한 경우 850°C에서 생성된 결정의 종류는 그대로이나 Ilmenorutile과  $\text{TiO}_2$  결정상이 더 성장된 것으로 나타났다.

### 3.4 이온전도도

$x = 0.2$  및 0.5 조성에서  $\text{PO}_4$ 를  $\text{BO}_3$ 로 치환하여 용융한 유리의 임피던스 스펙트럼을 Fig. 7에 나타내었다. 일반적으로 고주파영역에서는 bulk grain 저항에 기인

한 반원이, 저주파 영역에서는 grain boundary 저항에 기인한 반원이 겹쳐서 나타나게 되는데, 고주파에 나타나는 반원은 상온에서는 확인하기가 어렵다.<sup>3,5,8,14,21,25,40</sup> 이는 기 보고된 결과에서 예측할 수 있다. 또한, 저주파 영역에서 볼 수 있는 기울어진 직선인 spike는 이온전도성 물질의 특징으로 Warburg-diffusion에 속하는 전극/전해질 계면에서 blocking electrode의 분극효과에 기인한 것인데 본 연구에서는 표시하지 않았다.<sup>1,3,6,16,21</sup>

LTP 유리의 이온전도도는  $1.47 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 이고, 이 값은 여러 연구자가 보고했던 값과 거의 일치하였다.  $x = 0.2$  및 0.5에서  $5.75 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 을 나타내었고,  $\text{BO}_3$  치환량이 1~3 mole 일 때는 각각 3.04, 1.54,  $8.85 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 의 높은 이온전도도를 나타내었다. 본 연구에서 제조한 유리가 비교적 높은 이온전도도를 나타내는 것은 용융 후 유리전해질이 부분결정화되어 입계 영향이 없고 연속된 상으로 이루어졌기 때문이다. 이는 LTP 유리에서 이온전도도가 가장 높을 때는 결정화유리일 때와 결정과 유리상이 계속적으로 결합되어 구조가 치밀할 때라고 보고된 바 있다.<sup>2,22</sup> 또한, Luo 등은  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 계에서  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  doping은 polaron

hoping에 의한 것과  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  첨가가 증가하면 구조가 개방되어  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 는 중간산화물과 수산화물로 작용하게 되어 Li 이온의 이동도가 증가하는 것으로 보고하였고, Ortiz 등은  $\text{Li}_{1.2+x}\text{Ti}_{1.9-x}\text{Fe}_x\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ 계에서  $\text{Fe}^{3+}$ 와  $\text{Ca}^{2+}$ 의 치환이 이온전도도를 높인다고 보고하였다. Goharian 등은 LTP- $\text{SiO}_2$  유리와 LTP- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  유리에서  $\text{Ti}^{4+}$ 를 Cr로 치환하면 치환량이 적당할 때 단일상을 형성하거나 미세구조가 치밀하여 입계 효과가 무시되어 이온전도도가 향상된다고 보고하였다. 본 연구에서도 유리전해질의 이온전도도는 단일상으로서의 부분결정화에 의한 결정과 유리상이 연속성 정도, 분말 소결 시에 치밀화 정도, Fe의 charge 상태의 변화 등이 높은 이온전도도를 나타내게 되는 원인이었다고 판단된다.

Zheng 등은  $46\text{Li}_2\text{O}-4\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$  결정화유리에서 Fe가  $\text{Fe}^{3+}$ 와  $\text{Fe}^{2+}$ 로 존재하게 되어  $\text{Li}^+$ 의 이동을 위한 경로를 제공하고 제2상 생성을 감소시켜 이온전도도를 향상시킨다고 보고하였다.<sup>5,6,8,16</sup> 한편,  $x=0.5$ 인 유리는  $4.67 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 로 낮은 이온전도도를 나타내었다. 또한,  $x=0.5$  조성의 유리에서  $\text{BO}_3$ 를 1 mol과 1.5 mol 치환한 경우  $x=0.2$ 보다 한 order 더 낮은 이온전도도를 나타내었다. 이는 FT-IR에서 보여준 것처럼 Fe만 첨가한 경우 Fe doping이 많아지면서  $\text{Fe}^{3+}$ 로의 화학적 상태의 변화는 적어  $\text{Fe}^{3+}$ 보다  $\text{Fe}^{2+}$ 가 많아졌고 더욱이  $\text{BO}_3$  치환량이 1~1.5 mol 많아지면서  $\text{PO}_4^{3-}$  group이 비대칭 구조로 변화되고,  $\text{BO}_4$ 로 배위하다가  $\text{BO}_3$ 를 형성하는 혼합 배위형태로 배위수가 변화되기 때문이다.  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  유리에서  $\text{B}_2\text{O}_3$  치환은  $\text{BO}_3$ 와  $\text{BO}_4$  unit가 동시 존재하게 한다는 보고와도 일치하였다.<sup>20</sup>

$x=0.5$  조성에서  $\text{BO}_3$ 를 완전치환한 경우는  $2.08 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 로 높은 이온전도도를 나타내었다. 이는 FT-IR과 XPS 결과에서 보듯이  $\text{BO}_3$  치환량이 많아지면 붕소 이상현상으로  $\text{BO}_3$ - $\text{BO}_4$ - $\text{BO}_3$  그룹으로 구조가 변화되기 때문이다.<sup>36,37</sup> Kotobuki 등은  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  유리에서  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  첨가는 유리의 구조적 결함을 증가시켜 네트워크 구조를 파괴하는 network modifier로서  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 이온을 형성하여 Li 이온을 이동하게 함으로써 이온전도도를 향상시키게 된다는 보고와 같이 본 연구도 이에 의해 이온전도도가 향상된 것이라 사료된다.<sup>30</sup>

부분 결정화유리는 이온전도도가 우수하나 전해질/양극과 복합화할 때 소결온도 부근에서 이온전도도가 낮아지기 때문에 열처리 온도에 따른 이온전도도를 측정하여 제시하였다. 열처리온도가 높아짐에 따라  $700^\circ\text{C}$ 까지는 상온과 비슷한 이온전도도를 나타냈으나 소결온도인  $800^\circ\text{C}$ 에서는 이온전도도가 급격히 낮아졌다. 본 연구에서는 유리를  $800^\circ\text{C}$ 에서 소결한 후 다시 열처리를 통해 이온전도도를 bulk 수준으로 향상시키

고자,  $460^\circ\text{C}$ 에서 조핵하고,  $600^\circ\text{C}$ 에서 열처리하여 결정화 하였다. 그 결과 유리전해질은 각각  $2.55 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ ,  $1.82 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 를 나타내었다. 서로 다른 값을 나타낸 것은 치밀화 정도가 다르기 때문이다.  $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 계의 결정질 유리전해질에서 입계의 존재는 저항을 증가시키므로 비정질화하면 결정입자 사이의 접촉면적이 증가하여 Li 이동에 대한 활성화에너지가 감소되어 이온전도도가 증가한다. 또한, Ti가 결핍한  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  유리를  $800\sim 900^\circ\text{C}$ 에서 소결하거나, LTP에  $\text{Ti}^{4+}$ 를 3가로 대체하거나 리튬염을 첨가하면 소결밀도의 증가에 의해,  $\text{Li}_{1.0}\text{Ti}_{2.0}(\text{PO}_4)_3$  유리에서 Al의 첨가는 Al이 소결조제로 작용하여 소결온도를 낮출 수 있다. 또한, LTP에  $\text{Ti}^{4+}$ 나  $\text{P}^{5+}$ 를  $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 나  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 의 Si나  $\text{M}^{3+}$ 의 첨가 대신 치환한 경우 기공이 5% (LTP는 34%) 미만으로 감소하여  $\text{Li}^+$  이온 증가와 펄렛의 밀도 증가를 가져와 이온전도도 특성이 향상된다고 보고하였다.<sup>12,21,41,42)</sup>

Goharian 등과 Abrahams 등은  $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 계에서 벌크와 분말, 유리와 결정화유리의 complex impedance diagram이 서로 다름을 보고한 바 있다.<sup>4,42)</sup> 또한 Machida 등은 유리를 소결했을 때 입계가 이온전도도에 영향을 준다고 보고하였다.<sup>13)</sup> 본 연구에서는  $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_{3-y}(\text{BO}_3)_y$  ( $x=0.2, 0.5$ )계 유리 전해질 분말의 소결성을  $800^\circ\text{C}$  이하의 저온에서 소결하여 향상시키고 유리 matrix 내에 결정상이 존재하도록 하여 계면에서의 저항을 감소시켜 높은 이온전도도를 나타내는 유리전해질을 제조할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는  $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_{3-y}(\text{BO}_3)_y$ 계 유리를 전통적인 방법인 용융법으로 제조하였고, 유리 또는 결정화유리의 구조적, 열적 및 전기적 특성에 미치는 Fe 및  $\text{BO}_3$  치환 효과를 조사하였고, 이 유리를  $800^\circ\text{C}$  이하의 온도에서 소결이 가능한지 여부를 검토한 결과 아래와 같은 결론이 얻어졌다.

(1) Fe는 유리구조 내에서  $\text{Fe}^{2+}$  또는  $\text{Fe}^{3+}$  이온으로서 존재하는 것으로 생각되며 network modifier로서  $\text{FeO}_6$  팔면체를 형성하거나 network former로서  $\text{FeO}_4$  유사 사면체 (resemble tetrahedron)를 형성하면서 유리의 구조를 변화시키는 것으로 생각된다.

(2)  $\text{BO}_3$ 는  $\text{BO}_3$  또는  $\text{BO}_4$  group을 형성하였다.  $\text{BO}_3$  치환량이 작은 경우 boron은 (PB) $\text{O}_4$  망목구조를 형성하지만,  $\text{BO}_3$  치환량이 증가하면 붕소이상현상 (boric oxide anomaly)이 생겨나면서  $\text{BO}_3$ 를 형성하고 이로 인하여 비가교산소(non-bridging oxygen)가 생겨난다.

(3)  $\text{BO}_3$  첨가량이 증가함에 따라  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  비는 증가하며 보다 많은 Fe가 network modifier로 작용하는 것으로 생각된다.

(4) Fe 및  $\text{BO}_3$ 는 유리전이점과 결정화 온도를 낮추는 효과가 있으며, 전이온도와 결정화온도간의 차이가 확대되는 경향을 보였다. 특히 Fe doping에 따라서 유리전이온도와 연화온도는 낮아지고 반대로 결정화온도는 높아지는 것을 확인하였다.

(5)  $\text{BO}_3$  함량이 증가함에 따라 이온전도도는 증가하였으며,  $x = 0.2$  및  $0.5$ 에서 각각  $8.85 \times 10^{-4}$  및  $1.38 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 의 이온전도도값을 나타내었다. 본 연구에서 얻어진 높은 이온전도도는  $\text{Fe}^{3+}$ 의 산화상태 변화와 불소이상현상에 의한  $\text{BO}_3$  생성 및 이로 인한 비가교산소의 생성에 기인한 것으로 생각된다.

(6)  $\text{Li}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{BO}_3)_3$  유리를  $800^\circ\text{C}$ 에서 소결한 후, 다시  $460^\circ\text{C}$ 에서 조핵하고,  $600^\circ\text{C}$ 에서 결정을 성장시킨 결과, 이온전도도가 열처리 전과 동등 수준으로 회복되는 것을 확인하였다.

### Acknowledgement

This research was supported by the Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF), funded by the Ministry of Education (No. 1415154009). This work was also supported by the Energy Efficiency & Resources of the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) grant funded by the Ministry of Knowledge Economy (No. 20172420108680) of South Korea.

### References

1. R. B. Nuernberg, and A. C. M. Rodrigues, A new NASICON lithium ion-conducting glass-ceramic of the  $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_x(\text{Gey,Ti}_{1-y})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  System, *Solid State Ionics*, **301**, 1 (2017).
2. R. Kahlaoui, K. Arbi, R. Jimenez, I. Sobrados, J. Sanz, and R. Ternane, Influence of preparation temperature on ionic conductivity of titanium-defective  $\text{Li}_{1+4x}\text{Ti}_{2-2x}(\text{PO}_4)_3$  NASICON-type materials, *J Mater Sci.*, **55** 8464 (2020).
3. J. Zhang, Z. Luo, Y. Zhang, C. Qin, H. Liang, and A. Lu, Controllable preparation and high ionic conductivity of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -doped  $46\text{Li}_2\text{O}-4\text{Al}_2\text{O}_3-50\text{P}_2\text{O}_5$  glass-ceramics, *J. Non-Cryst. Solids*, **500**, 401 (2018).
4. E. Mohaghegh, A. Nemati, B. E. Yekta, and S. Banijamali, Effects of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content on ionic conductivity of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  glasses and glass-ceramics, *Mater. Chem. Phys.*, **190**, 8 (2017).
5. P. Goharian, A. R. Aghaei, B. E. Yekta, and S. Banijamali, Ionic conductivity and microstructural evaluation of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$  glass-ceramics, *Ceram. Inter.*, **41**, 1757 (2015).
6. P. Goharian, B. E. Yekta, A. R. Aghaei, and S. Banijamali, Lithium ion-conducting glass-ceramics in the system  $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , *J. Non-Crystalline Solids*, **409**, 120 (2015).
7. R.-H. Shin, S. I. Son, Y. S. Han, Y. D. Kim, H.-T. Kim, and S.-S. Ryu, Sintering behavior of garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}-\text{Li}_3\text{BO}_3$  composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries, *Solid State Ionics*, **301**, 10 (2017).
8. Z. Luo, C. Qin, Y. Wu, W. Xu, S. Zhang, and A. Lu, Structure and properties of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -doped  $50\text{Li}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$  glass and glass-ceramic electrolytes, *Solid state Ionics*, **345**, 115177 (2020).
9. T. Minami, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, Recent progress of glass and glass-ceramics as solid electrolytes for lithium secondary batteries, *Solid State Ionics*, **177**, 2715 (2006).
10. H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, Ionic Conductivity of Solid Electrolytes Based on Lithium Titanium Phosphate, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1023 (1990).
11. H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, Ionic Conductivity of  $\text{Li Ti}_2(\text{PO}_4)_3$  Mixed with Lithium Salt, *Jpn. Chem. Lett.*, **19**, 331 (1990).
12. H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, Ionic Conductivity of the Lithium Titanium Phosphate  $(\text{Li}_{1+x} \text{M}_x\text{Ti}_{2-x})(\text{PO}_4)_3$   $\text{M}=\text{Al, Sc, Y, and La}$  Systems, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 590 (1989).
13. N. Machida, K. Fujii, and T. Minami, Preparation and ionic conductivity of rapidly quenched glass of system  $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ , *Jpn. Chem. Lett.*, **21**, 367 (1991).
14. J. Fu, Fast  $\text{Li}^+$  Ion Conduction in  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  Glass-Ceramics, *J. Am Ceram. Soc.*, **80**, 1901 (1997).
15. K. Takahashi, J. Ohmura, D. Im, D. J. Lee, T. Zhang, N. Imanishi, A. Hirano, M. B. Phillipps, Y. Takeda, and O. Yamamoto, A Super High Lithium Ion Conducting Solid Electrolyte of Grain Boundary Modified  $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.6}\text{Al}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$ , *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A342-A348 (2012).
16. G. F. Ortiz, M. C. Lopez, P. Lavela, C. Vidal-Abarca, and J. L. Tirado, Improved lithium-ion transport in NASICON-type lithium titanium phosphate by calcium and iron doping, *Solid State Ionics*, **262**, 573 (2014).
17. B. Łagowska, I. Waclawska, J. Sułowska, Z. Olejniczak, B. Sulikowski, and M. Szumera, Glass transition effect in liquation silicate-borate-phosphate glasses, *J. Thermal Anal. Calorimetry*, **138**, 2251 (2019).
18. L. Zhang, R. K. Brow, M. E. Schlesinger, L. Ghussn, and E. D. Zanotto, Glass formation from iron-rich phosphate melts, *J. Non-Crystalline Solids*, **356**, 1252 (2010).
19. A. Kishioka, Glass Formation in the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  and  $\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  Systems, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 2559 (1978).

20. S.-Y. Choi, Y.-S. Kim, J.-H. Kim, J.-Y. Jung, I.-G. Kim, H.-J. Park, J.-S. Bae, and B.-K. Ryu, Effects of Substituting  $B_2O_3$  for  $P_2O_5$  on the Structures and Properties of  $V_2O_5$ - $P_2O_5$  Glass Systems (II), *Korean J. Met. Mater.*, **53**, 195 (2015).
21. S. Das, and A. Ghosh, Structure and electrical properties of vanadium boro-phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, **458**, 28 (2017).
22. H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, Electrical property and sinterability of  $LiTi_2(PO_4)_3$  mixed with lithium salt ( $Li_3PO_4$  or  $Li_3BO_3$ ), *Solid State Ionics*, **47**, 257 (1991).
23. Y. Kobayashi, T. Takeuchi, M. Tabuchi, K. Ado, and H. Kageyama, Densification of  $LiTi_2(PO_4)_3$ -based solid electrolytes by spark-plasma-sintering, *J. Power Sources*, **81-82**, 853 (1999).
24. E. A. Il'ina, A. A. Raskovalov, N. S. Saetova, B. D. Antonov, O. G. Reznitskikh, Composite electrolytes  $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ -glassy  $Li_2O$ - $B_2O_3$ - $SiO_2$ , *Solid State Ionics*, **26**, 26 (2016).
25. S. Ohta, J. Seki, Y. Yagi, Y. Kihira, T. Tani, and T. Asaoka, Co-sinterable lithium garnet-type oxide electrolyte with cathode for all-solid-state lithium ion battery, *J. Power Sources*, **265**, 10 (2014).
26. K. H. Yoon, M. S. Kwak, and Y.-K. Lee, Structure and Electrical Properties of  $Li_2O$ - $TiO_2$ - $P_2O_5$  Glass, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40**, 178 (2003).
27. N. J. Kim, S.-H. Im, D.-H. Kim, D.-K. Yoon, and B.-K. Ryu, Structure and properties of borophosphate glasses, *Electro. Mater. Letters*, **6**, 103-106 (2010).
28. Q. Liao, F. Wang, K. Chen, S. Pan, H. Zhu, M. Lu, and J. Qin, FTIR spectra and properties of iron borophosphate glasses containing simulated nuclear wastes, *J. Molecular Structure*, **1092**, 187 (2015).
29. T. Q. Leow, P. M. Leong, T. Y. Eeu, Z. Ibrahim, and R. Hussin, Study of Structural and Luminescence Properties of Lead Lithium Borophosphate Glass System Doped with Ti Ions, *Sains Malaysiana*, **43**, 929 (2014).
30. S. Machill, T. Shodai, Y. Sakurai, and J. Yamaki, Electrochemical and structural investigations of the reaction of lithium with tin-based composite oxide glasses, *J. Solid State Electrochem.*, **3**, 97 (1999).
31. Y. M. Moustafa, K. E. Egili, H. Doweidar, and I. Abbas, Structure and electric conduction of  $Fe_2O_3$ - $P_2O_5$  glasses, *Physica B*, **353**, 82 (2004).
32. C. Gautam, A. K. Kumar, and A. K. Singh, A Review on Infrared Spectroscopy of Borate Glasses with Effects of Different Additives, *Inter. Scholarly Res. Network ISRN Ceram.*, **2012**, 428497 (2012).
33. H. Li, X. Liang, C. Wang, H. Yu, Z. Li, and S. Yang, Influence of rare earth addition on the thermal and structural stability of  $CaO$ - $Fe_2O_3$ - $P_2O_5$  glasses, *J. Molecular Structure*, **1076**, 592 (2014).
34. E. K. Abdel-Khalek, E. A. Mohamed, S. M. Salem, and I. Kashi, Structural and dielectric properties of  $(100-x)B_2O_3$ -( $x/2$ ) $Bi_2O_3$ -( $x/2$ ) $Fe_2O_3$  glasses and glass-ceramic containing  $BiFeO_3$  phase, *J. Non-crystalline solids*, **492**, 49 (2018).
35. H. Farouk, A. A. Solimani, S. A. Aly H.Z.E.-Deen, I. Kashif, and A. M. Sanad, Role of iron addition on structure and electrical and magnetic properties of lithium lead borate glasses, *Mater. Sci. Eng. B*, **38**, 217 (1996).
36. L. Armelao, D. Barreca, G. Bottaro, C. Canevali, F. Morazzoni, R. Scotti, and E. Tondello, Boron and Phosphorus Quantification in Sol-Gel BPSG Glasses by XPS, *Surf. Sci. Spectra*, **10**, 40, 39 (2003).
37. B.H. Kim, Glass technology, 청문각, 서울, 371 (1990).
38. H. Chen, H. Tao, Q. Wu, and X. Zhao, Crystallization Kinetics of Superionic Conductive  $Al(B, La)$ -Incorporated  $LiTi_2(PO_4)_3$  Glass-Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, **96**, 801 (2013).
39. R. T. Crowell, A. Reisman, D. L. Simpson, D. Temple, and C. K. Williams, Differential Thermal Analysis of Glass Mixtures Containing  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $B_2O_3$ , and  $P_2O_5$ , *J. Electrochemical Soc.*, **146**, 4569 (1999).
40. K. Waetzig, C. Heubner, and M. Kusnezo, Reduced Sintering Temperatures of  $Li^+$  Conductive  $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$  Ceramics, *Crystals*, **10**, 408 (2020).
41. I. Abrahams, and E. Hadzifejzovic, Lithium ion conductivity and thermal behaviour of glasses and crystallised glasses in the system  $Li_2O$ - $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $P_2O_5$ , *Solid State Ionics*, **134**, 249 (2000).
42. Y. Yoon, J. Kim, C. Park, and D. Shin, The relationship of structural and electrochemical properties of NASICON structure  $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$  electrolytes by a sol-gel method, *J. Ceram. Processing Res.*, **14**, 356 (2013).