

Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃와 Si박막을 갖는 구리 집전체의 Li free 음극으로써의 전기화학적 특성

이재준 · 김수호 · 이종민 · 윤영수[†]

건국대학교 신기술융합학과

(2006년 2월 15일 접수 : 2006년 2월 24일 채택)

Electrochemical Properties of Cu Current Collector with Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃ or Si Thin Film as a Li Free Anode

Jae Jun Lee, Soo Ho Kim, Jong Min Lee and Young Soo Yoon[†]

Department of Advanced Technology Fusion, Konkuk University

(Received February 15, 2006 : Accepted February 24, 2006)

초 록

Li free 음극으로써 구리 foil 집전체에 Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃ 및 Si 박막을 r.f. 스퍼터링법을 이용하여 증착하고 양극 물질로는 Li[Co_{0.1}Ni_{0.15}Li_{0.2}Mn_{0.55}]O₂를 이용하여 전기화학적 특성을 평가하였다. 박막 증착시 플라즈마 내(in-plasma)와 밖(out of plasma)에 구리 foil을 각각 위치시켰다. X-ray 회절 분석의 경우 각각의 조건에서 Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃ 및 Si 모두 결정 특성의 차이를 발견할 수 없었다. Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃의 경우 플라즈마 내에서 증착된 경우 그리고 Si 경우는 플라즈마 밖에서 증착된 경우 각각 싸이클 특성이 우수한 것으로 나타났다. 이는 Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃ 경우 결정성이 존재할 경우 이온전도 특성이 우수하며 Si 경우 플라즈마 내에서 성장된 박막이 더욱 치밀하여 충방전 중 부피변화에 더욱 민감하였기 때문으로 판단된다. 이상의 결과로부터 (1) 전지 용량을 갖는 Si에 의한 표면 개질의 경우 구조적으로 안정할 수 있는 비정질 상의 Si이 보다 더 바람직하며 (2) 이온전도 특성을 보이는 Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃와 같은 소재를 이용하여 표면 개질을 할 경우 Li의 확산이 더욱 용이한 구조가 바람직할 것으로 판단된다

Abstract: Electrochemical properties of Cu foil current collector with a Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃ Cu a Si thin film deposited by r.f. sputtering as an anode for Li free battery were evaluated. The Cu foil current collectors were lied in and out of plasma during sputtering process. The X-ray diffraction results indicated that the as-deposited Si and Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃ thin films in and out of plasma did not show any crystalline difference. The Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃ film in plasma and Si film out of plasma showed better cyclability since crystalline Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃ has much higher ionic conductivity and crystalline Si film is much sensitive for volume change during charge-discharge process. These results suggested that the deposition of amorphous Si on Cu foil current collector is much better for fabrication of Li free battery and it can be useful for the unique battery with a cycling number constraint of below 10.

Keywords: Li free anode, Cu foil, LLT solid electrolyte, Si thin film.

1. 서 론

최근의 리튬 이차 전지에 대한 용량의 증가나 출력의 증가에 대한 연구 결과가 많이 발표되고 있다. 아직까지는 Li 또는 탄 소계 음극의 용량보다 양극의 용량이 상대적으로 작기 때문에 주로 양극에 대한 보고가 많이 이루어지고 있다.¹⁻⁵⁾ 한편 이차 전지를 사용하는 소자나 기기 등이 매우 작아지게 되어 박막형 전지에 대한 연구도 1990년 초반부터 활발히 진행되어 오고 있

다.⁶⁻⁸⁾ 그러나 최근에 박막 전지에 대한 우수한 연구 결과의 발표가 많이 발표되고 있지 못하다. 이는 벌크형 전지와는 다르게 박막형 전지의 경우 전극 소재의 부피와 표면적의 비가 매우 크기 때문에 공정 중의 전극 열화 또는 최종 박막 전지 셀에서의 전극 열화가 벌크 전지의 그것보다 심하기 때문에 이론적으로 우수한 특성의 값을 가질 수 있을지라도 실질적으로는 열화 현상에 기인하여 아주 열악한 특성을 보이기 때문이다.

이러한 이유에서 미국 Oak Ridge National Laboratory (ORNL)의 Neudecker 등은 Li 대체 소재를 사용하거나 또는 Li 이 없는 박막 전지에 대한 결과를 발표하였다.^{9,10)} 이는 일반

[†]E-mail: ysyoon@konkuk.ac.kr

적으로 박막 전지에서 순수 Li 금속을 음극으로 사용함으로써 발생할 수 있는 문제점을 Li를 사용하지 않음으로써 해결하고자 하는 접근 방법이었다. Neudecker는 Li 없이도 LiCoO₂/LiPON/Cu의 구조가 박막 전지로서 잘 작동함을 발표하였다. 특히 그는 이러한 전지를 “in-situ plated”Li 음극 전지라고 하였다. 이러한 Li free 구조의 전지는 구리 집전체 박막이 충방전 중 부풀어 오르는 현상이 발생하는 등의 현상이 발생하였으며 이 때문에 30회 이상의 사이클 특성이 많이 개선되지 못하였다. 그러나 Li를 전지 제작 단계에서 사용하지 않기 때문에 상대적으로 전지 제작이 매우 용이하게 된 장점을 가지게 되었다. 이러한 보고로부터 10 또는 20회 미만 정도의 사이클 특성을 요구하는 벌크형 전지의 경우도 노이테커의 Li free 조건을 이용하여 전지를 제작한다면 Li foil의 사용에 따른 공정의 복잡함을 기술적으로 해결할 가능성이 매우 높을 것으로 판단된다.

본 연구는 Li를 사용하지 않고 표면에 세라믹 Li 이온 전도체인 Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃ (Lithium Lanthanum Titanates; LLT)와 음극으로써 용량은 매우 크지만 구조적 불안정성 때문에 사용상 제약이 매우 큰 Si에 증착된 구리를 음극으로 하여 전지를 제작하였을 때의 전기화학적 특성에 관한 연구이다. LLT 물질은 현재 리튬 이차 전지의 전해질 물질로 연구되고 있는 물질로 상온에서 높은 이온 전도도를 갖고 있는 물질(1×10⁻³S/cm)로 알려져 있다.¹¹⁾ 증착된 두 소재의 특성을 비교하기 위하여 순수 구리를 이용하여 전지를 제작한 후 각각의 특성을 비교하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1에서 나타낸 top-down 방식의 on-axis r.f. 스퍼터링을 이용하여 순수 구리 (99.9%) foil에 LLT 및 Si 박막을 증착하였다. 초기 진공 반응기 base pressure를 5×10⁻⁶ torr 된 상태에

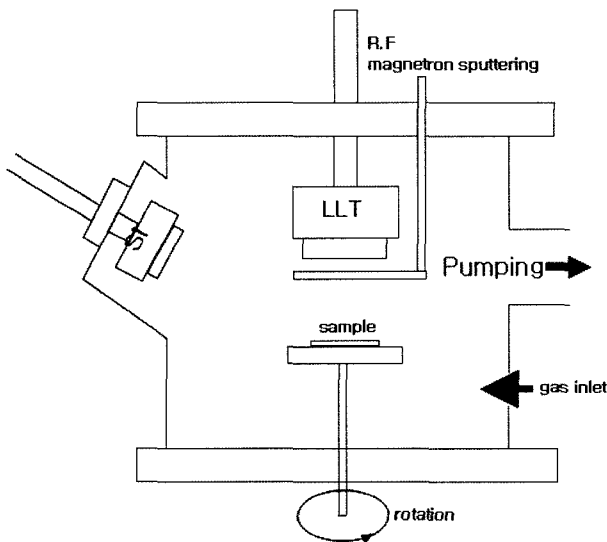


Fig. 1. Schematic diagram of r.f. sputtering system for deposition of LLT and Si thin films.

서 LLT 박막의 증착을 위해서 진공 반응기의 진공도를 Ar(순도 99.99%)기체를 주입하여 5.0×10⁻³ torr로 유지한 상태에서 r.f. 플라즈마를 발생시켰다 이 때 스퍼터링 출력은 160 W이며 자체 제작한 4인치의 LLT 타겟을 사용하여 2시간 동안 증착하였다. α-step에 의하여 확인된 LLT 박막의 두께는 500 nm였다. Si의 경우 순도 99.99%의 4인치의 Si 타겟을 작동압력을 Ar 기체에 의하여 1.0×10⁻² torr, 스퍼터링 출력 100 W로 유지하여 1시간 동안 증착하였다. α-step에 의하여 확인된 Si 박막의 두께는 0.1 μm였다. Table 1에 LLT 및 Si 박막의 증착 조건을 나타내었다. 증착된 박막의 구조적 특성은 X-ray 회절(X-ray diffraction; XRD) 및 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy; SEM)에 의하여 수행되었다.

LLT 및 Si를 갖는 구리 foil의 전기화학적 특성을 측정하기 위하여 양극 물질로 Li[Co_{0.1}Ni_{0.15}Li_{0.2}Mn_{0.55}]O₂ 사용하여 파우치 전지를 제작하였다. 전지 제작 공정은 모두 dry room에서 수행되었다. 셀제작을 위하여 다공성 polyethylene 분리막과 1:1로 섞인 ethylene carbonate/dimethyl carbonate내에 1 M의 LiPF₆ 용액을 전해질로 하였다. 0.25 g의 polyvinyl difluoride를 14 g의 N-methyl-2-pyrrolidone과 1시간 동안 혼합하고 4.5 g의 양극 분말과 0.25 g의 Super P black을 섞은 후 다시 planetary mixer로 4시간 동안 혼합한다. 이후 닥터 블레이딩 방법으로 알루미늄 foil위에 점성의 양극 슬러리를 코팅하고 90°C의 온도에서 1시간 이상 건조한다. 이렇게 얻어진 양극을 110°C에서 hot presser로 가압하여 최종적으로 30 μm 두께의 양극막을 얻는다. 충-방전 실험은 cut-off 전압 구간을 4.8-2.0 V로 하였으며 이때의 충방전 전류 특성은 40 mA/g로 하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 두 가지의 다른 공정을 선택하여 박막을 증착하였다. 즉, 앞에서 보여진 실험 조건은 모두 같지만 각 물질의 증착시 스퍼터링 도중 r.f.로 발생하는 plasma에 구리 foil을 삽입하는 방법이 추가되었다. plasma로 삽입된 샘플의 경우는 in이라는 단어를 사용하고 그렇지 않은 샘플의 경우는 out of이라는 단어를 사용할 것이다. Fig. 2는 in과 out of의 상태를 보여주는 모식도이다.

Fig. 3은 구리 foil 위에 증착된 LLT와 Si의 표면 형상을 보

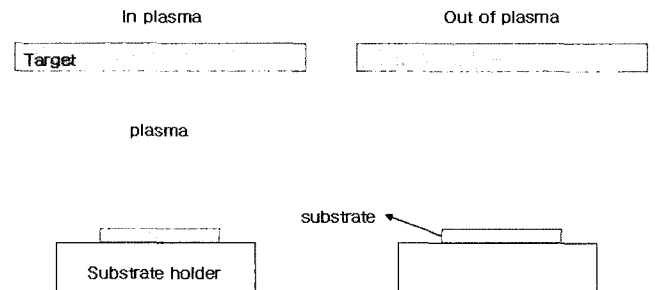


Fig. 2. Schematic diagram of in plasma and out of plasma.

Table 1. r.f. 스퍼터링을 이용한 LLT 와 Si 박막의 증착 조건.

	Sputter System	Base Pressure	Working Pressure	Gas	Deposition Time	Thickness
LLT	R.F	5 × 10 ⁻⁶ torr	5 m torr	Ar (35 sccm)	2 hrs	500 nm
Si	R.F	5 × 10 ⁻⁶ torr	10 m torr	Ar (50 sccm)	1 hr	0.1 μm

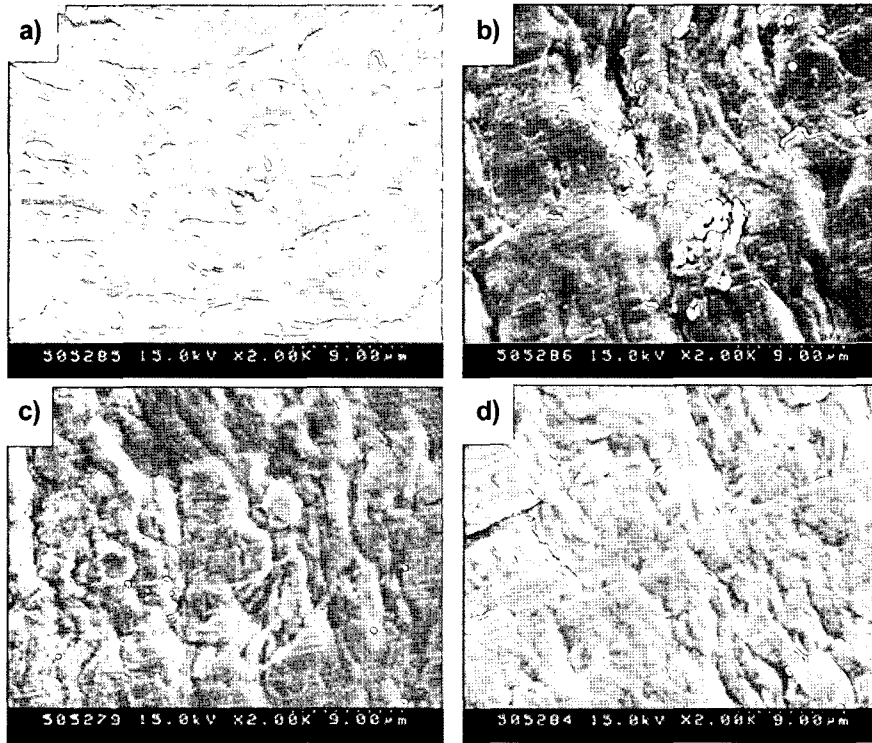


Fig. 3. SEM surface images of LLT and Si thin films deposited by in plasma and out of plasma. (a) LLT in plasma (b) LLT out of plasma (c) Si in plasma (d) Si out of plasma

Table 2. EDX analysis on the Cu/ Si(in), Cu/ Si(out), Cu/ LLT(in) and Cu/ LLT(out) 단위: wt%

sample	O(산소)	Si	Cu	Ti	La
Si(in)/ Cu	3.0	29.7	67.4	0	0
Si(out)/ Cu	3.2	29.3	67.5	0	0
LLT(in)/ Cu	2.4	0	83.0	6.9	7.7
LLT(out)/ Cu	2.8	0	79.7	8.0	9.5

여주는 SEM 사진이다. morphology를 보여주고 있다. 비록 각각의 조건에 따라 표면 구조에서 다소의 차이가 발생하고 있지만 아무것도 증착되어 있지 않은 구리 foil에 존재하는 압연 형상이 나타나 보이는 등 커다란 차이는 보이지 않고 있다. Table 2는 각각의 조건에서 증착된 샘플의 EDX 분석 결과를 보여주고 있다. 결과 데이터에서 볼 수 있듯이 Si의 경우 in, out of plasma 상태 모두 성분 함량이 비슷하게 검출 되었으며 약간의 산소가 검출되었지만 이는 오차 범위안에 들어가는 양이기 때문에 거의 무시할 수 있다. LLT 증착된 샘플의 경우도 모든 구성 성분이 검출되었으며 각 금속 조성의 차이는 오차 범위 수준으로 증착된 박막 간 조성의 큰 차이가 없음을 알 수 있다. Li의 경우 EDX로 분석이 불가능하여 표에 나타나지 못하였다. 다만 ICP에 의한 분석에 의하여 증착된 박막에 Li이 스퍼터링 타겟에 비해 적은 양이 (0.4 이하)함유되어 있음을 알 수 있었으나 Li의 특성상 정확한 조성의 분석은 알기가 매우 어려웠다.

Fig. 4는 각각의 조건에서 증착된 샘플의 XRD 분석의 결과를 보여주고 있다. 플라즈마 내 또는 밖에서 증착된 모든 LLT와 Si 시료의 결정성 peak는 나타나고 있지 않으며 구리 foil로 인해서 강한 결정성의 Cu peak만 검출할 수 있었다. 이러한

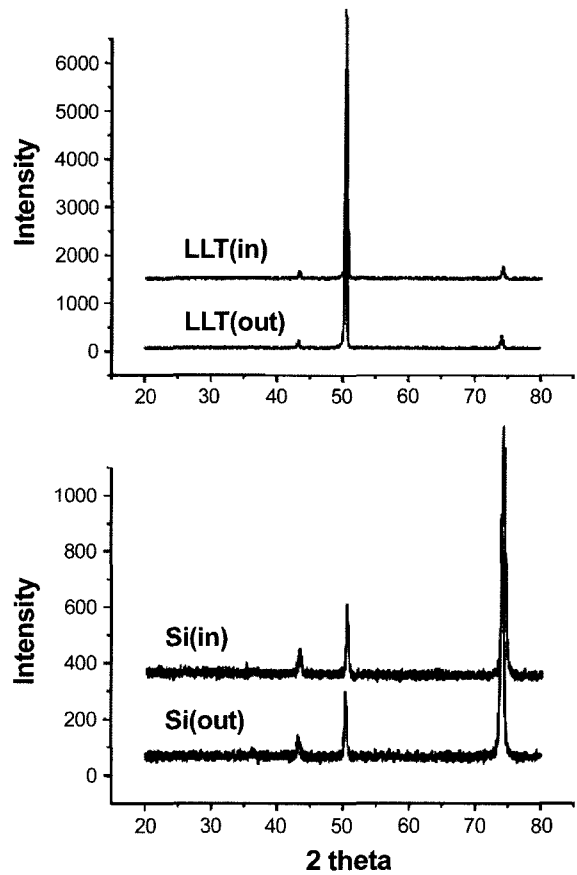


Fig. 4. XRD patterns of LLT and Si films deposited by in plasma and out of plasma.

결과는 증착된 박막이 모두 비정질 박막으로 성장하였음을 의미한다. 보다 더 정밀한 결정성의 분석을 위하여 동일한 스퍼터링 조건으로 Si 및 LLT 박막을 Si 단결정 웨이퍼 위에 증착하여 투과 전자 현미경 (Transmission Electron Microscopy; TEM) 분석을 하였다. 구리 foil의 경우 TEM 시편 준비가 매우 어려우며 (시료의 절단 및 연마 중 구리 foil이 변형되어 박막의 박리 등이 일어남) 이 때문에 동일 조건에서 Si 단결정 위에 박막을 증착하였다. Si 단결정 웨이퍼는 비교적 TEM 시료 준비가 다른 여타의 고체 물질보다 용이하기 때문에 정확한 결정성의 데이터를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

Fig. 5에 Si 단결정 웨이퍼에 증착된 Si 박막의 단면 TEM 사진을 나타내었다. Si 기판과 Si 박막 사이에 존재하는 SiO₂ 막의 두께가 다른 것은 두꺼운 SiO₂의 경우는 열산화법에 의하여 SiO₂를 성장 시킨 것이며 얇은 것은 Si 기판에 통상적으로

존재하는 산화막 층이다. 이러한 SiO₂ 막은 고온 증의 공정에서는 열확산 현상으로 인하여 박막의 성장에 차이를 가져오나 본 연구에서와 같은 상온 증착에서는 큰 차이를 가져오지 않는다. XRD 결과에서처럼 증착된 Si 박막은 비정질 상으로 보인다. 그러나 in-plasma의 경우 비정질의 Si 내에 결정 격자 구조가 보이고 있으며 이는 상온에서 in-plasma 방식으로 증착된 Si 박막은 비정질의 박막 내에 나노 수준의 결정성 Si이 분산된 구조를 갖는다는 것을 의미한다. 일반적으로 이러한 구조는 완전한 비정질의 박막보다 좀 더 치밀한 구조를 가질 것으로 판단된다. 이와는 반대로 out-of-plasma 방식으로 증착된 Si 박막의 경우는 완전한 비정질의 구조를 보여주고 있다. 이렇게 플라즈마 내에서 증착된 Si 박막이 나노 수준의 결정 구조를 갖는 것은 다음과 같이 설명될 수 있다. 스퍼터링에 의한 박막의 증착 중에 플라즈마 내에는 이온화된 아르곤 입자들이 특정 운동 에너지를 가지고 움직이고 있다. 비록 플라즈마 밖에서도 상당한 수의 이온화된 아르곤 입자들이 존재하고 움직이고 있지만 에너지와 그 밀도의 관점에서 플라즈마 내에서의 이온화된 아르곤 입자들이 갖는 운동 에너지는 매우 높을 것으로 판단된다. 앞에서 언급한 것처럼 본 연구에서는 두 가지의 실험 방법이 사용되었으며 그 중 하나가 기판 즉 구리 foil이 플라즈마 내에 존재하는 in-plasma 방식이다. 이 방식의 경우 기판이 플라즈마 내에 위치하기 때문에 박막의 증착 도중 스퍼터링 타겟으로부터 나온 Si 입자가 기판 표면에서 아주 많은 수의 이온화된 아르곤 입자로부터 운동 에너지를 받아 높은 에너지의 상태가 될 수 있다. 이렇게 높아진 에너지 상태는 기판 표면에서의 Si 입자의 확산을 용이하게 한다. 모든 박막의 증착에서 기판에서 원자의 확산이 용이할 경우 결정성 박막이 증착되는 것으로 잘 알려져 있다.¹²⁾ 즉, plasma 내에 구리 foil이 위치한 상태에서 Si 박막이 증착되는 경우 타겟으로부터 스퍼터링 되어 기판 표면에 도달한 Si 입자의 확산도가 증가하여 Si 입자의 구리 foil 표면에서의 재배치가 발생하며 결국 결정성 Si 박막의 성장이 가능하게 된다. 그러나 이렇게 plasma로부터 얻어진 에너지가 모든 Si 입자의 재배치를 가능하게 하는 것은 아니므로 부분적인 결정화 즉, 비정질의 박막 내에 나노 수준의 결정 영역이 분산되어 있는 형태를 가지게 된 것으로 판단된다. plasma 밖에 위치한 구리 foil의 경우 기판 위에 Si 입자가 도달하였을 때 원자 재배치에 충분한 에너지를 갖지 못하기 때문에 완전한 비정질 상의 박막으로 성장하게 된다.

LLT 박막의 경우는 Si에 비하여 상대적으로 기계적 강도의 특성이 약하기 때문에 TEM 분석에 많은 어려움이 있었으며 이에 대한 완전한 시료 제작을 추진 중에 있으며 Si에 비하여 조성과 구조가 복잡하기 때문에 Si 수준의 확인한 수준의 나노 결정 영역이 발생하지 않을 것으로 예상되나 어느 수준의 결정화 효과와 밀도 증가 효과가 발생할 것으로 판단된다.

Fig. 6에 Li[Co_{0.1}Ni_{0.15}Li_{0.2}Mn_{0.55}]O₂를 양극으로 하여 제작된 파우치 전지의 충방전 횟수에 따른 용량 변화 특성을 나타내었다. LLT 박막을 플라즈마 밖에서 증착하는 경우 전 사이클 영역에서 순수한 구리 foil에 비교하여 용량 및 사이클 특성이 우수하지 못하다. 반면 플라즈마 내에서 증착하는 경우 11번째의 사이클까지의 용량은 순수한 구리 foil에 비하여 작으나 (이 경우 용량 감소율은 거의 동일함) 12번째 이후부터는 용량 감소율이 순수 구리의 그것에 비하여 작은 것으로 나타나고 있다. 뿐만 아니라 플라즈마 내에서 증착된 LLT를 갖는 구리 foil이 밖에서 증착된 LLT를 갖는 그것에 비해 용량의 크기도 크게

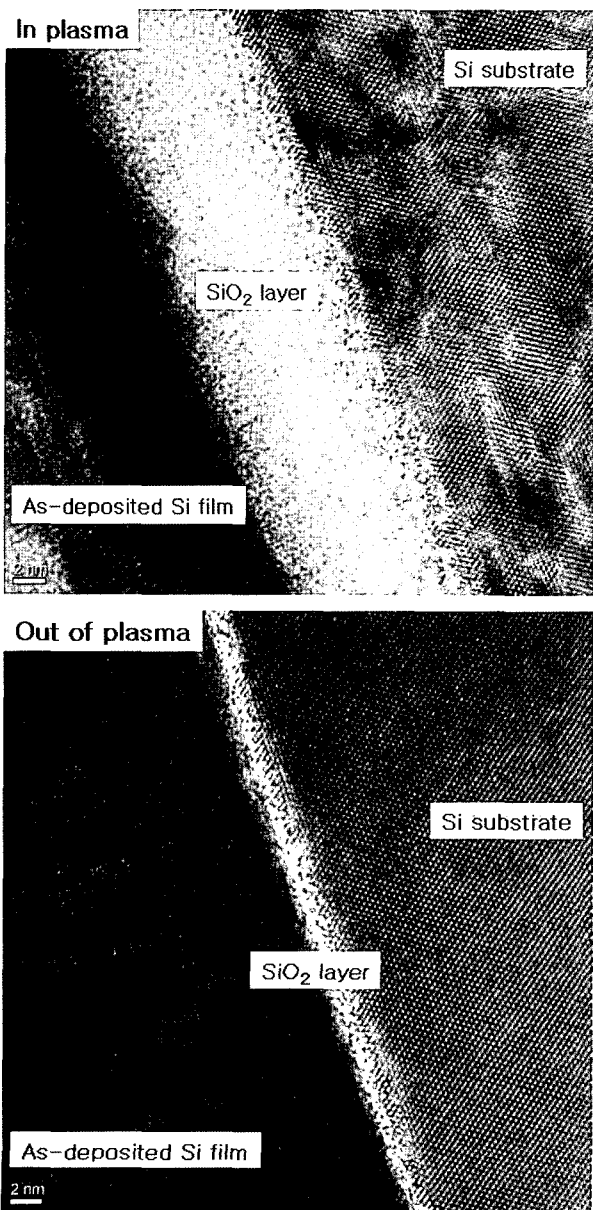


Fig. 5. Cross-sectional TEM image of Si thin films deposited by in plasma and out of plasma.

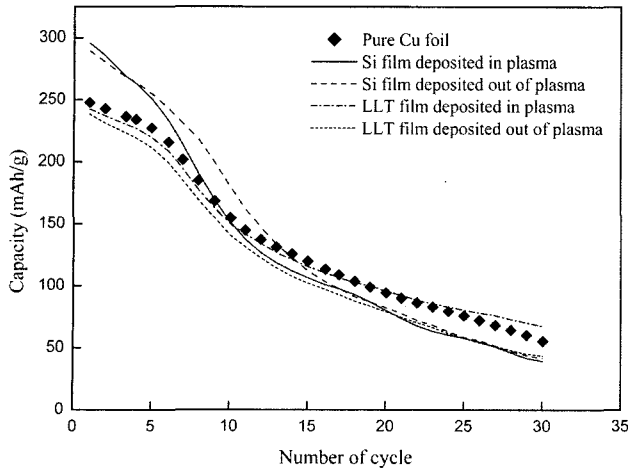


Fig. 6. Cyclability of pure Cu, LLT coated Cu and Si coated Cu as Li free anode.

나타났다. 이는 잘 알려진 고체 전해질인 $\text{Li}_3\text{PO}_4\cdot\text{N}_y$ (LiPON) 이 비정질 (유리상) 상태에서 Li 이온 전도 특성이 좋은 반면 LLT의 경우는 결정상일 때 그 특성이 우수하기 때문인 것으로 판단된다. 앞의 XRD의 결과에서 비록 LLT가 플라즈마 밖에서 성장된 것은 물론 플라즈마 내에서 성장된 것도 결정 특성을 보이고 있지는 않지만 Si의 TEM 결과로부터 LLT 또한 플라즈마 내에서 성장할 경우 나노 결정 영역이 발생할 확률이 존재할 것으로 언급하였다. 따라서 플라즈마 내에서 성장된 LLT의 경우 Li 이온 전도 특성이 밖에서 성장된 것보다 높을 수 있으므로 충방전 특성이 다소 우수하게 나타난 것으로 판단된다. 약 20 사이클 이후 순수 구리의 그것에 비해 용량이 증가하게 나오는 현상은 구리 표면의 LLT가 구리와 전해액과의 어떠한 화학 반응을 억제하는 효과가 있기 때문으로 생각되나 아직까지 명확한 이유에 대해서는 분석 중에 있다.

이와는 다르게 Si의 경우 LLT의 경우와는 반대로 첫 충 방전에서 나노 결정 영역을 갖는 Si 박막의 용량이 순수 구리 foil에 비해서도 높게 나타나고 있다. 이는 Si 박막이 충-방전 중에 Li의 탈삽입에 관련되기 때문으로 생각된다. 그러나 약 9 사이클 이후 나노 결정 영역을 갖는 Si의 경우 순수 구리 foil의 용량보다도 낮은 용량을 가지는 것으로 나타났다. 즉, 용량 감소율이 더 크게 나타났다. Si은 음극으로써 높은 용량을 나타내며 이 때문에 차세대 전지의 음극으로써의 높은 가능성을 갖지만 충-방전 중의 커다란 부피 변화에 따른 구조적 불안정성이 문제가 된다. 이미 보고된 바처럼 Si 박막의 경우 벌크 Si과는 다르게 충방전 중의 부피 변화에 의한 열화 현상이 거의 나타나고 있지 않는다. 이는 Si의 부피 변화가 박막의 경우는 큰 문제가 되지 않았음을 의미하는 것이다. 그럼에도 불구하고 본 연구에서 Si 박막이 증착된 구리 foil의 충방전에 따른 용량 감소가 일어나는 이유는 실리콘 자체의 부피 변화에 의한 구조적 문제이기 보다는 Si의 부피 변화에 따라 Si 박막이 구리 foil에서 박리가 되기 때문으로 생각된다. 이는 비교적 얇은 박막 내에 존재하는 구조적 불안정성 (응력 또는 변형 등) 등이 박막과 모재 간의 계면 박리에 의하여 완화되기 때문이다. 이러한 것은 비정질상의 Si 박막이 증착된 구리 foil의 용량 감소율이 결정성의 그것보다 낮게 나타나는 것으로부터도 추론될 수 있다. 즉, 나노 결정 영역을 갖는 Si 박막의 경우 보다 플라즈마 밖에서

증착된 비정질 Si 박막이 구조적으로 덜 치밀할 것으로 판단되며 이는 충방전 중의 부피 변화에 따른 영향이 상대적으로 작으며 결국 구리 foil 위의 Si이 박리되는 현상의 정도도 낮아지게 된 것으로 판단된다. 이상의 결과로부터 Li free 전지의 제작에 있어서 음극으로써 구리 foil 위에 비정질의 Si 박막을 증착하는 것이 바람직하며 다만 이 경우 충-방전 횟수가 10회 이하 정도로 사용되어지는 전지에 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

1. r.f. 스퍼터링을 이용한 박막의 제작시 박막 자체가 플라즈마 내에 있을 경우와 밖에 있을 경우 wide XRD 수준에서는 결정 특성의 차이를 발견하기는 어렵지만 투과 전자 현미경 (TEM) 수준에서 결정 특성의 차이가 발견됨을 알 수 있었다. 즉, Si의 경우 플라즈마 내에서 성장한 경우 나노 결정 영역이 발견되었다.

2. 사이클 특성에서 본 바처럼 플라즈마 내에서 성장된 LLT의 경우가 밖에서 성장된 그것에 비해 충방전에 따른 용량 감소가 작은 것으로 나타났다. LLT에 대한 좀 더 정밀한 구조 특성의 분석이 필요하지만 플라즈마 내에서 성장된 LLT의 경우 나노 수준에서의 결정 특성이 존재하며 이 때문에 Li 이온 전도도가 밖에서 성장된 박막의 경우보다 높을 것으로 생각되며 이러한 특성이 사이클 특성으로 나타난 것으로 판단된다.

3. Si의 경우 LLT의 경우와는 다르게 플라즈마 밖에서 성장된 것이 더 나은 사이클 특성을 갖는 것으로 나타났다. 이는 결정성 Si의 경우 비정질 Si에 비해 더욱 치밀할 것으로 판단되며 Li의 확산에 의해 더욱 치밀한 Si이 충방전 도중의 부피 변화에 더욱 민감하며 이는 Si과 구리 foil의 계면 박리를 일으키게 되고 이러한 특성이 사이클 특성으로 나타난 것으로 판단된다.

4. Li free 전지의 제작에 있어서 음극으로써 구리 foil 위에 비정질의 Si 박막을 증착하는 것이 바람직하며 다만 이 경우 충-방전 횟수가 10회 이하 정도로 사용되어지는 전지에 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. I. Davidson, J. E. Greedan, U. von Sacken, C. A. Michal, and J. R. Dahn, "Structure of Li_2NiO_2 from powder neutron diffraction", *Solid State Ionics*, **46**, 243 (1991).
2. G. Dutta, A. Manthiram, and J. B. Goodenough, "Chemical Synthesis and Properties of $\text{Li}_{1-d-x}\text{Ni}_{1+d}\text{O}_2$ and $\text{Li}[\text{Ni}_2]\text{O}_4$ ", *J. Solid State Chem.*, **96**, 123 (1992).
3. T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, Y. Iwakoshi, and H. Komori, "Comparative study of LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ and LiNiO_2 for 4 volt secondary lithium cells", *Electrochim. Acta*, **38**, 1159 (1993).
4. G. Vitins and K. West, "Lithium Intercalation into Layered LiMnO_2 ", *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2587 (1997).
5. Y. I. Jang, B. Huang, Y. M. Chiang, and D. R. Sadoway, "Stabilization of LiMnO_2 in the $-\text{NaFeO}_2$ Structure Type by LiAlO_2 Addition", *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1**, 13 (1998).
6. T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich, and D. M. Schleich, "Thin-Film Crystalline SnO_2 -Lithium Electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1 (1998).
7. S. C. Nam, C. H. Paik, W. I. Cho, B. W. Cho, H. S. Chun, and K. S. Yun, "Electrochemical characterization of various tin-based

- oxides as negative electrodes for rechargeable lithium batteries”, *J. Power Sources*, **84**, 24 (1999).
8. H. K. Kim and Y. S. Yoon, “Characteristics of rapid-thermal-annealed LiCoO_2 cathode film for an all-solid-state thin film microbattery”, *J. Vac. Sci. & Technol. A*, **22**, 1182 (2004).
 9. B. J. Neudecker, R.A. Zuhr, and J. B. Bates, “Lithium silicon tin oxynitride ($\text{Li}_y\text{Si}_x\text{Ti}_z\text{O}_n$): high-performance anode in thin-film lithium-ion batteries for microelectronics”, *J. Power Sources*, **81**, 27 (1999).
 10. B. J. Neudecker, N. J. Dudney, and J. B. Bates, ““Lithium-Free” Thin-Film Battery with In Situ Plated Li Anode”, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 517 (2000).
 11. S. Stramare, V. Thangadurai, and W. Weppner, “Lithium Lanthanum Titanates: A Review”, *Chem. Mater.*, **15**, 3974 (2003).
 12. S. H. Choi, J Kim, and Y. S. Yoon, “Effect of plasma immersion on crystallinity of V_2O_5 film grown by dc reactive sputtering at room temperature”, *Thin Solid Films*, **493**, 1 (2005).