

Chemical Manganese Dioxide (CMD) 합성에서의 Seed의 열처리 효과 및 그 CMD로부터 제조되는 LiMn_2O_4 의 전지특성

김성욱* · 조해란*** · 노광철* · 박선민*,†

*한국세라믹기술원 에너지환경본부 에너지효율소재팀
153-801 서울시 금천구 디지털로 10길 77
**인하대학교 화학공학과
402-751 인천광역시 남구 인하로 100
(2013년 5월 16일 접수, 2013년 6월 14일 채택)

Heat Treatment Effect of Seed on Synthesis of Chemical Manganese Dioxide (CMD) and Electrochemical Properties of LiMn_2O_4 obtained from the CMD

Sung-Wook Kim*, Hae-Ran Cho***, Gwang Chul Roh* and Sun-Min Park*,†

*Energy Efficient Materials Team, Energy & Environment Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology,
77 Digital-ro 10-Gil, Guemchon-gu, Seoul 153-801, Korea

**Department of Chemical Engineering, Inha University Graduate School, 100 Inha-ro, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea
(Received 16 May 2013; accepted 14 June 2013)

요 약

본 연구에서는 LiMn_2O_4 제조에서 Mn 원료로 사용되는 CMD를 seed 첨가법을 사용하여 제조하고자 하였으며, Seed의 열처리 온도가 CMD 합성에 미치는 영향을 고찰하고, 그로부터 제조되는 LiMn_2O_4 의 전기화학적 특성을 평가하고자 하였다. 제조한 시료의 물성평가는 X-선 회절 분석법(XRD), 주사전자현미경(SEM)을 통하여 실시하였다. 그 결과, MnCO_3 를 300 °C 이상의 온도에서 열처리하여 seed로 사용할 경우 $\gamma\text{-MnO}_2$ 상의 CMD가 얻어졌으며, 그 CMD를 LMO 제조에 사용할 경우 전기화학적 특성이 비교적 우수한 LMO가 얻어졌다.

Abstract – A series of Mn compound were prepared by seed-assisted method. The seed used in this reaction was manufactured by calcination of MnCO_3 at various temperatures and effects of the calcination temperature on seed-assisted reaction were investigated. With increase of the calcination temperature, CMD ($\gamma\text{-MnO}_2$) was recovered after seed-assisted reactions. LMO used as cathode active material in the Li-ion batteries were synthesized from Mn source obtained in the seed-assisted reaction and the electrochemical properties (rate capability, cycle life performance and specific capacity) of the LMO were investigated. The LMO synthesized from the CMD which is obtained by the reaction with seed prepared by calcination of MnCO_3 more than 350 °C shown good electrochemical properties.

Key words: Li-ion Battery, Chemical Manganese Dioxide, Lithium Manganese Oxide, Electrochemical Properties

1. 서 론

최근 들어 LiMn_2O_4 (Lithium Manganese Oxide; LMO)는 하이브리드 전기 자동차나 중장비의 전원 공급 장치 등과 같은 고출력의 리튬이차전지의 양극재 물질로서 주목받고 있다[1-3]. LMO는 안정성 그리고 경제성 면에서 비교적 좋은 특성을 보이므로 고출력 전원용 리튬이차전지의 양극재에 좋은 후보로서 평가받고 있으나 [4-6], LiCoO_2 (Lithium Cobalt Oxide; LCO) 등과 같은 다른 양극재와 비교하여 상대적으로 낮은 전지용량을 가지며, 특히, 하이브리드

드 전기 자동차 전원용 전지에 양극재로서 적용되었을 때 고온에서의 짧은 수명 특성과 낮은 전기 저장 특성이 치명적인 결점으로 지적되고 있다. 이러한 LMO의 결점을 보완하기 위하여 표면에 다양한 금속산화물을 코팅하거나 Mn 사이트에 금속 성분을 치환하는 등의 연구가 진행되고 있다[7-10]. LMO의 물성을 개선시키기 위한 많은 방법에는 LMO의 합성에 Mn 원료로 사용되는 Mn 전구체를 조절하여 LMO의 전기화학적 특성을 향상시키고자 하는 방법이 포함된다[11-13].

상업적으로 이용되고 있는 LMO의 대부분은 전기화학적 처리를 이용하여 얻어지는 MnO_2 (Electrolytic Manganese Dioxide; EMD)를 전구체로 사용하여 제조되고 있다[14,15]. 그러나 최근에는 화학적인 처리를 이용하여 얻어지는 MnO_2 (Chemical Manganese Dioxide;

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: psm@kicet.re.kr

‡이 논문은 경희대학교 정성진 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

CMD)를 전구체로 이용하고자 하는 시도가 있으며[16,17], 실질적으로, 이러한 CMD를 이용하여 제조된 LMO를 양극재로 사용하였을 때 리튬이차전지의 전기특성이 보다 개선되는 경향을 보이고 있다. CMD의 특징은 EMD 보다 입자의 크기 및 모양 그리고 Mn의 산화수를 조절하기 용이하다는데 있다[16]. 이러한 CMD의 제조 방법에는 MnCO_3 를 열처리하여 제조하는 고상법 그리고 졸-겔, 침전법과 같이 다양한 Mn 염의 산화-환원반응을 이용하는 액상법 등이 있다. 하지만, 고상법은 EMD에서와 같이 생성물 입자의 크기와 모양 그리고 Mn의 산화수를 조절하기 어려운 단점이 있으며, 액상법은 긴 반응시간 때문에 대량의 양산공정에는 적합하지 않는 단점이 존재한다. 기존에 제안되어 있는 상업용 공정은 이러한 문제점을 보완하기 위하여, CMD 합성반응에 MnCO_3 를 열처리하여 얻어지는 MnO_2 를 Seed로 첨가하여, seed 상에서의 MnO_2 결정성장을 유도함으로써 CMD의 생성속도를 높이는 방법을 적용하고 있다[18]. MnO_2 의 seed 작용에 의해, 상기의 반응에서는 비교적 낮은 산 농도와 반응 온도 그리고 짧은 반응 시간에도 높은 수율로 CMD를 제조할 수 있다. MnCO_3 의 열처리에 의하여 얻어지는 seed에는 Mn^{2+} 화합물들이 존재하며, 이러한 Mn 이온들은 황산처리에 의해 MnSO_4 로 용출된다. 이것은 다시 수용액상에서 Mn^{2+} 로 해리되어, 첨가되는 산화제에 의해 Mn^{4+} 로 산화되며, 이렇게 생성된 Mn^{4+} 는 seed 상에서 MnO_2 로 전환되어 고순도의 CMD가 얻어지게 된다.

본 연구에서는 seed를 이용한 CMD 합성 공정에서, seed 제조 과정에서의 열처리 온도가 CMD 합성반응에 끼치는 영향에 대하여 검토하였으며, 각 온도에서 제조된 seed를 이용하여 합성된 Mn 화합물들을 LMO 합성의 전구체로서 적용하였을 때 생성되는 LMO의 결정상과 형상을 조사하였다. 또한, 제조된 LMO를 양극재로 사용하여 코인셀을 만든 후, 충·방전 및 고온수명을 측정하여 LMO의 전기화학적 특성을 검토하였다.

2. 실험

2-1. Seed 첨가법에 의한 CMD 합성 및 그 CMD를 이용한 LMO의 제조

본 연구에서는 seed 첨가법을 이용하여 CMD를 제조하였다. Seed 제조에 사용된 MnCO_3 는 (주)한창에서 제공받은 공업용을 사용하였으며, 그 외의 원료들은 시약급을 사용하여 수행하였다. 먼저 MnCO_3 를 공기중에서 열처리하여 seed를 제조하였다. 승온속도 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 각각 250, 300, 350, 400°C 에서 1시간 열처리하였다. 400°C 에서의 열처리에서는 1시간 이외에 10시간 열처리 조건도 수행하였다. 다음으로 CMD 합성을 위한 액상반응을 수행하였다. MnSO_4 (8.93 g)과 NaClO_3 (17 g) 그리고 상기에서 얻어진 seed (13.3 g)을 50 mL 증류수에 동시에 투입하여 균일한 용액이 얻어질 때까지 교반하여 solution 1을 얻었다. 이와는 별도로, MnCO_3 (4.4 g)을 2 M의 H_2SO_4 50 mL 용액에 용해시켜 solution 2를 제조하였다. 얻어진 각각의 용액 solution 1과 solution 2를 고압반응기에 동시에 투입한 후 95°C 에서 30분간 반응을 실시하였다. 반응 종료 후에는 반응기의 온도를 실온까지 냉각시키고 반응기의 밑부분에 침전된 반응물을 회수하여 원심분리기에서 상등액의 pH가 7이 될 때까지 수회에 걸쳐 세척하였다. 이렇게 얻어진 분말을 80°C 오븐에서 하루 동안 건조하여 생성물로 회수하였다.

상기에서 얻어진 Mn 화합물을 LMO의 Mn 전구체로서 사용하였

다. Li_2CO_3 와 위에서 얻어진 각각의 생성물을 Li와 Mn의 몰 비가 1.07 : 2가 되도록 소량의 acetone과 함께 섞은 후 30분간 유발하였다. 그 후, $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온하여 900°C 에서 12시간 동안 소성하여 LMO를 제조하였다.

본고에서는 seed를 첨가하여 얻어진 각각의 시료는 MnCO_3 의 열처리 온도를 M 뒤에 기술하여 표시하였다. 예를 들면, MnCO_3 를 300°C 에서 열처리하여 얻어진 seed를 사용하여 합성된 경우는 M-300으로 표시하였다. LMO의 경우도 위와 마찬가지로 seed의 열처리 온도를 LMO 뒤에 기술하여 표시하였다.

2-2. 생성물의 특성화

얻어진 각각의 시료의 결정구조는 $\text{CuK}\alpha$ 선을 이용한 X-ray 회절 분석기(XRD, Rigaku D/Max-2500/PC, Japan)를 이용하여 분석하였다. 시료의 형상은 전계방사주사전자현미경(FE-SEM, S-800, Hitachi, Japan)을 사용하여 관찰하였다.

2-3. 전지의 충·방전 및 고온수명 특성 측정

제조된 LMO의 전기화학적 특성은 코인셀(CR2016)을 이용하여 측정하였다. 양극은 상기에서 제조된 LMO를 양극활물질로 이용하여 제작하였다. LMO, Super-P carbon black, polyvinylidene fluoride (PVdF)를 무게비가 8:1:1이 되도록 혼합하여 슬러리로 제조한 후 알루미늄 호일 위에 바코팅하였다. 전해질은 1.0 M의 LiPF_6 가 존재하는 ethylene carbonate/ethylmethyl carbonate (EC/EMC) (1/1 vol%) 용액을 사용하였다.

제작된 셀의 충·방전사이클은 3.0과 4.3 V 사이에서 측정되었으며, 측정온도는 각각 상온과 60°C 였다. 또한, 비용량은 0.1 C로 측정되었으며, 고온수명특성은 60°C 에서 0.5 C로 측정하였다. 전지의 율특성은 충전시의 전류밀도를 0.1 C로 고정하고 방전전류밀도를 0.1에서 10 C로 변화시켜 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 본 연구에서 CMD 합성의 전구체로 사용된 MnCO_3 와 이를 각각의 온도에서 1 h 소성한 후 얻어진 시료의 XRD 패턴을

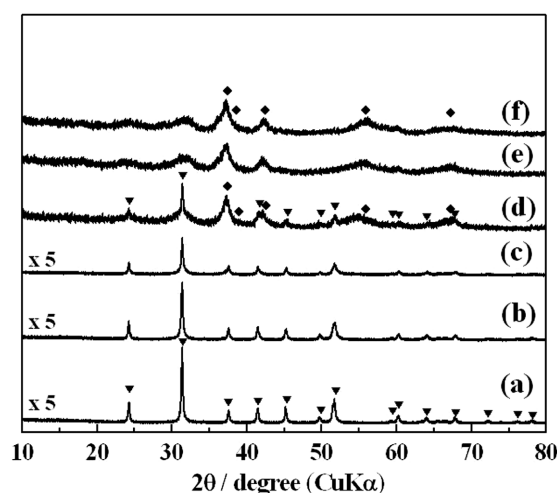


Fig. 1. XRD patterns of the MnCO_3 (a) and the products obtained by calcination of the MnCO_3 at: (b) 250°C ; (c) 300°C ; (d) 350°C ; (e) 400°C ; each in air for 1 h and (f) 400°C in air for 10 h.

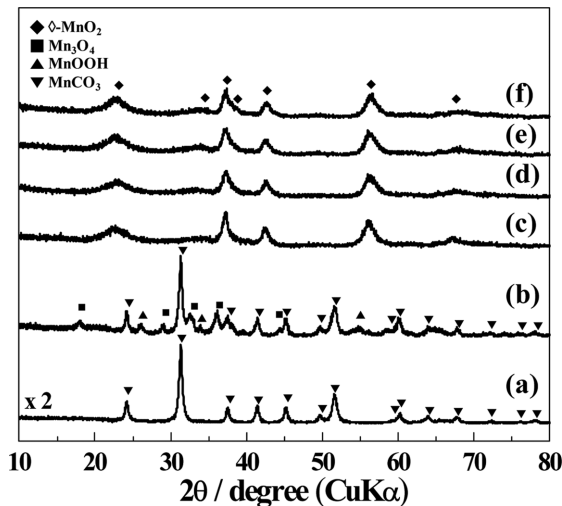
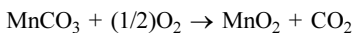


Fig. 2. XRD patterns of the CMD obtained by seed-assisted reaction for 30 min: (a) CMD-raw; (b) CMD-250; (c) CMD-300; (d) CMD-350; (e) CMD-400; and (f) CMD-400-10.

나타내었다. 전구체는 전형적인 trigonal의 MnCO_3 의 결정구조를 보였다. 250과 300 °C에서의 열처리에서는 다른 상으로의 상전이는 관찰되지 않았으나, 피크 강도의 감소와 피크 edge 부분의 넓어짐이 관찰되었다. 이러한 결과로부터 열처리 온도의 증가에 따라 MnCO_3 결정이 무정형으로 전환되는 것을 알 수 있다. MnCO_3 및 240, 300 °C에서 열처리한 시료의 결정자 크기를 MnCO_3 의 주 피크인 104면 (약 $2\theta=31.3^\circ$)을 이용하여 scherrer 식으로 계산한 결과, 각각 86.7, 63.4, 58.9 nm로 결정자의 크기가 열처리에 의해 감소함을 확인하였다. 한편, 열처리를 350 °C 이상의 온도에서 수행할 경우, MnCO_3 이외의 결정상이 확인되었다. 350 °C에서 열처리한 경우, MnCO_3 의 주 피크인 104면의 회절패턴이 관찰되었으나, $\gamma\text{-MnO}_2$ 의 회절패턴도 확인되었다. 400 °C에서 열처리한 시료는 MnCO_3 의 회절패턴은 거의 확인되지 않으며, 대부분 $\gamma\text{-MnO}_2$ 와 무정형으로 이루어진 XRD 패턴이 관찰되었다. 또한 400 °C에서의 열처리시간을 10 h로 증가시킬 경우에는 생성물의 결정상의 변화는 관찰되지 않았다. 이상과 같은 결과는 기존에 보고된 소성온도 증가에 의한 공기 중에서의 MnCO_3 상전이 결과와 일치한다[19-21]. MnCO_3 는 공기 중, 약 300~400 °C 사이에서 MnO_2 로 아래의 반응식에 의해 상전이 한다.



위에서 얻어진 각각의 시료를 CMD 합성 반응에 첨가하여, 반응 중, CMD의 결정성장에 seed로서 미치는 영향을 검토하였다. CMD 합성 반응 후 얻어진 생성물의 XRD 패턴을 Fig. 2에 도시하였다. 열처리를 하지 않은 MnCO_3 를 seed로 사용할 경우, MnCO_3 의 결정자 크기는 감소하였지만(25.8 nm) CMD ($\gamma\text{-MnO}_2$)의 생성은 확인되지 않았다. 250 °C에서 열처리한 시료의 경우에는 MnCO_3 와 같이 CMD의 생성이 확인되지 않았으나, MnCO_3 이외의 화합물들 (Mn_3O_4 , MnOOH)의 생성이 확인되었다. 반면, 300 °C 이상의 열처리를 한 후 반응에 첨가한 seed의 경우에는 전형적인 CMD의 XRD 회절패턴이 확인되었으며, 온도의 증가에 의한 XRD 회절패턴상에서의 변화는 확인되지 않았다. 이러한 결과는 열처리에 의한 MnCO_3 내에서의 Mn 산화수의 변화에 의한 것으로 사료된다. MnCO_3 에서는 Mn이 Mn^{2+} 로 존재하고, MnCO_3 의 열처리에 의해

Mn^{2+} 는 Mn^{4+} 로 산화되어 MnO_2 로 전환된다. 이러한 Mn^{4+} 들이 본 반응에서 CMD 생성에 핵으로 작용함으로써 CMD가 생성된다. Fig. 1에서 확인된 바와 같이 낮은 열처리 온도에서는 MnCO_3 가 무정형으로 전이 됨으로 인하여 시료에는 다양한 산화수(Mn^{2+} , Mn^{3+})를 가지는 Mn 이온들이 존재하며, 그로 인해 250 °C에서 열처리한 시료를 반응에 첨가하였을 때에는 다양한 Mn 화합물이 생성된 것으로 판단된다. 반면, 300 °C 이상의 열처리 온도에서는 MnCO_3 가 부분적으로 $\gamma\text{-MnO}_2$ 로 상전이 함으로 인하여 Mn^{4+} 의 Mn 이온들이 비교적 많이 생성되는 것으로 사료되며, 그 결과 CMD 합성반응에서 seed로 작용하여 CMD가 생성되었다고 생각된다. 300 °C에서 열처리한 시료는 $\gamma\text{-MnO}_2$ 상의 회절패턴이 관찰되지는 않았지만 저온에서 열처리된 다른 시료와 비교하여 CMD 생성에서 충분한 역할을 할 수 있는 농도의 Mn^{4+} 가 생성되었다고 사료된다. 이상과 같이, CMD 합성에 seed로 사용하기 위한 MnCO_3 의 열처리 온도는 최소한 300 °C인 것으로 판단된다.

Fig. 3에 SEM 관찰을 통하여 얻어진 반응생성물의 형상을 나타내었다. 반응 후 얻어지는 생성물은 seed 상에 수십 nm 크기의 로드형상으로 성장하였음을 알 수 있다. 또한 위의 XRD 패턴 결과에 얻어진 결과와 같이 seed의 열처리 온도가 증가할수록 생성되는 로드형상의 CMD가 증가함을 확인할 수 있다.

다음으로, 본 반응에서 얻어진 생성물을 전구체로 사용하여

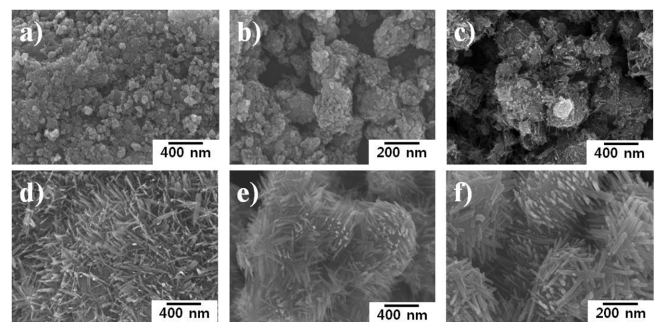


Fig. 3. Scanning electron micrographs of : (a) CMD-raw; (b) CMD-250; (c) CMD-300; (d) CMD-350; (e) CMD-400; and (f) CMD-400-10.

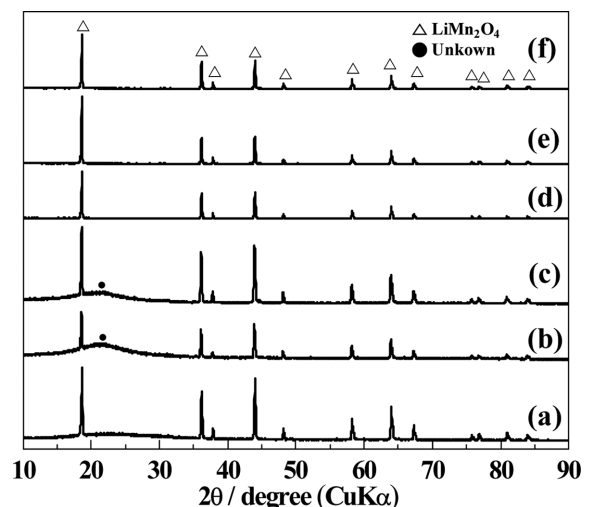


Fig. 4. XRD patterns of the LiMn_2O_4 obtained from CMD synthesized by seed-assisted reaction: (a) LMO-raw; (b) LMO-250; (c) LMO-300; (d) LMO-350; (e) LMO-400; and (f) LMO-400-10.

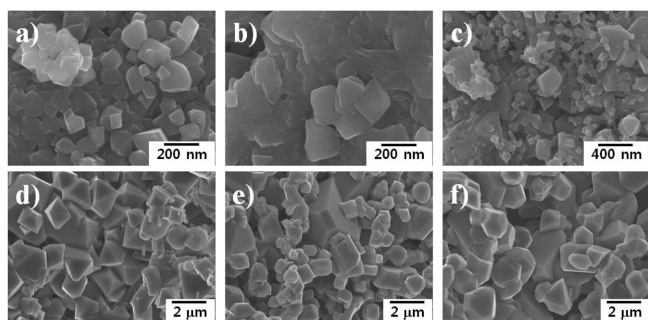


Fig. 5. Scanning electron micrographs of : (a) LMO-raw; (b) LMO-250; (c) LMO-300; (d) LMO-350; (e) LMO-400; and (f) LMO-400-10.

LiMn_2O_4 (LMO)를 제조하여 그 전기 특성을 검토하였다. Fig. 4와 5에 각각의 생성물에 Li 원료를 첨가하여 얻어진 LMO의 XRD 패턴과 SEM 이미지를 나타내었다. 예상되는 바와 같이, CMD 이외의 결정상으로 이루어진 seed를 사용한 경우, LMO 이외에 무정형으로 보여지는 XRD 회절패턴이 약 $2\theta=22^\circ$ 에서 관찰되었다. 반면, CMD를 seed로 사용한 경우에는 고순도의 LMO 회절패턴이 얻어졌다. 결정자크기를 계산해본 결과, LMO-raw, LMO-250, LMO-300는 각각 116.6, 116.2, 154.1 nm로서 각각 611.7, 717.3, 717.3 nm인 LMO-350, LMO-400, LMO-400-10와 비교하여 작은 값을 보였다. 한편 각 시료의 격자 상수는 8.230, 8.265, 8.256, 8.238, 8.247, 8.233으로 큰 차이를 보이지 않았다. 일반적으로 MnO_2 는, 다양한 LMO의 Mn 원료 중, LMO 제조에 가장 적당한 원료로 알려져 있다[18,22]. 본 연구 결과에서도 MnO_2 결정상을 가지는 CMD를 전구체로 사용할 경우 고순도의 LMO가 합성되어짐을 알 수 있다. 얻어진 LMO의 SEM 이미지를 보면 XRD 패턴상에서 큰 결정자 크기를 보이는 시료가 전형적인 판면체 구조의 LMO 형태를 형성하고 있는 것을 확인할 수 있는 반면, 작은 결정자 크기를 보이는 시

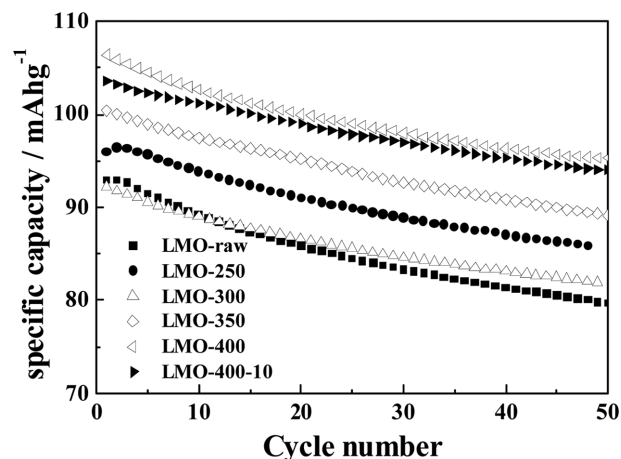


Fig. 7. Cycle life performance at 60 °C of Li-ion batteries assembled with LMO obtained from the CMD of this experiments.

료의 경우는, 판면체 형태의 입자들이 확인은 되지만, 비교적 명확하지 않은 형태의 입자들이 다수 존재하고 있음을 알 수 있다.

각 LMO의 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 율특성 및 고온수명특성을 측정하였다. 그 결과를 Fig. 6 과 7에 나타내었다. LMO-250과 LMO-300는 초기용량이 각각 95.7, 100.0 mAhg^{-1} 으로 비교적 낮은 값을 보이며 율특성 또한 0.1C→10C에서 각각 63, 72%로 낮은 유지율을 보였다. 이러한 결과는 LMO-250과 LMO-300 내에 Mn이 동일한 산화수를 가지지 않기 때문에, 즉 Li/Mn의 비가 불균일한 것에 기인된 것으로 사료된다. 고온(60 °C)에서의 50 cycle 후의 용량유지율은 LMO-raw가 85% 가장 낮은 고온수명을 보이고 있다. 이는 LMO의 결정자 크기가 다른 시료에 비해 작기 때문에, Mn이 전해질로 용출되는 속도가 빠르게 일어나기 때문인 것으로 판단된다. 각 시료의 전기화학적 특성 결과를 Table 1에 요약하였다.

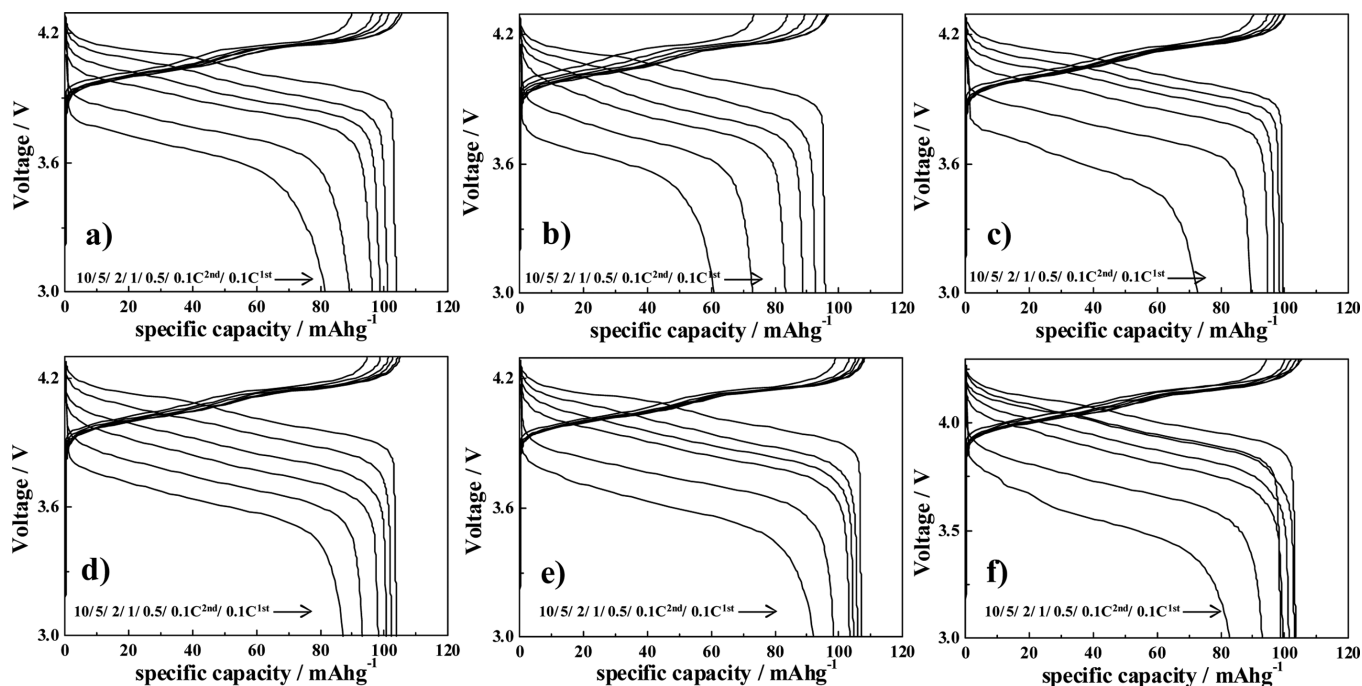


Fig. 6. Rate capability of : (a) LMO-raw; (b) LMO-250; (c) LMO-300; (d) LMO-350; (e) LMO-400; and (f) LMO-400-10.

Table 1. Electrochemical properties of Li-ion batteries assembled with LMO obtained from the CMD of this experiments

	LMO-raw	LMO-250	LMO-300	LMO-350	LMO-400	LMO-400-10
Initial discharge capacity (mAhg ⁻¹ , (0.1C))	104.1	95.7	100.0	103.8	107.3	103.0
Rate capability (%) (0.1C→10C)	78	63	72	84	85	81
Cycle life performance (%) (60 °C)	85	89	88	92	89	91

4. 결 론

본 연구에서는 LMO의 제조에 전구체로서 사용될 수 있는 CMD를 seed를 사용하여 제조하고자 하였으며, 이때 seed로 사용되어지는 MnCO₃를 열처리하여, 열처리조건이 CMD 합성반응에 미치는 영향을 검토하고자 하였다. 또한, 얻어진 각각의 seed를 전구체로 사용하여 LMO를 제조한 후 그 전기화학적 특성을 평가하였다.

MnCO₃를 300 °C 이상의 온도에서 열처리하여 CMD 합성 반응에 seed로 첨가하였을 때 γ -MnO₂ 상을 가지는 CMD가 얻어졌으며, 그 이하의 열처리온도에서 얻어진 seed를 첨가한 경우에는 Mn²⁺와 Mn³⁺의 Mn 화합물이 생성되었다. 또한 LMO 제조에서는 γ -MnO₂ 상을 가지는 CMD를 전구체로 사용할 경우 고순도의 LMO가 합성되었으며, 전기화학적 특성에서도 다른 시료에 비해 우수한 특성을 보였다.

감 사

This research was supported by a grant from the Fundamental Materials & Components Technology Developing Program of Ministry of Knowledge Economy, Republic of Korea.

References

- Whittingham, M. S., "Lithium Batteries and Cathode Materials," *Chem. Rev.*, **104**, 4271-4301(2004).
- Armand, M. and Tarascon, J. M., "Building Better Batteries," *Nature*, **451**, 652-657(2008).
- Park, O. K., Cho, Y., Lee, S., Yoo, H. C., Song, H. K. and Cho, J., "Who Will Drive Electric Vehicles, Olivine or Spinel?," *Energy Environ. Sci.*, **4**, 1621-1633(2011).
- Shim, J., Kostecki, R., Richardson, T., Song, X. and Striebel, K. A., "Electrochemical Analysis for Cycle Performance and Capacity Fading of a Lithium-ion Battery Cycled at Elevated Temperature," *J. Power Sources*, **112**, 222-230(2002).
- Jiao, F., Shaju, K. M. and Bruce, P. G., "Synthesis of Nanowire and Mesoporous Low-temperature LiCoO₂ by a Post-templating Reaction," *Angew. Chem.-Int. Edit.*, **44**, 6550-6553(2005).
- Li, X. F. and Xu, Y. L., "Enhanced Cycling Performance of Spinel LiMn₂O₄ Coated with ZnMn₂O₄ Shell," *J. Solid State Electrochem.*, **12**, 851-855(2008).
- Gnanaraj, J. S., Pol, V. G., Gedanken, A. and Aurbach, D., "Improving the High-temperature Performance of LiMn₂O₄ Spinel Electrodes by Coating the Active Mass with MgO via a Sonochemical Method," *Electrochem. Commun.*, **5**, 940-945(2003).
- Hong, Y. S., Han, C. H., Kim, K., Kwon, C. W., Campet, G. and Choy, J. H., "Structural and Electrochemical Properties of the Spinel Li(Mn_{2-x}Li_{x/4}Co_{3x/4})O₄," *Solid State Ion.*, **139**, 75-81(2001).
- Komaba, S., Oikawa, K., Myung, S. T., Kumagai, N. and Kamiyama, T., "Neutron Powder Diffraction Studies of LiMn_{2-y}Al_yO₄ Synthesized by the Emission Drying Method," *Solid State Ion.*, **149**, 47-52(2002).
- Amine, K., Tukamoto, H., Yasuda, H. and Fujita, Y., "Preparation and Electrochemical Investigation of LiMn_{2-x}Me_xO₄ (Me: Ni, Fe, and x=0.5, 1) Cathode Materials for Secondary Lithium Batteries," *J. Power Sources*, **68**, 604-608(1997).
- He, X. M., Li, J. J., Cai, Y., Jiang, C. Y. and Wan, C. R., "Preparation of Spherical Spinel LiMn₂O₄ Cathode Material for Li-ion Batteries," *Mater. Chem. Phys.*, **95**, 105-108(2006).
- Lu, W., Belharouak, I., Park, S. H., Sun, Y. K. and Amine, K., "Isothermal Calorimetry Investigation of Li_{1+x}Mn_{2-y}Al_zO₄ Spinel," *Electrochim. Acta.*, **52**, 5837-5842(2007).
- Eftekhari, A., "Aluminum Oxide as a Multi-function Agent for Improving Battery Performance of LiMn₂O₄ Cathode," *Solid State Ion.*, **167**, 237-242(2004).
- Ferracin, L. C., Amaral, F. A., Bocchi, N., "Characterization and Electrochemical Performance of the Spinel LiMn₂O₄ Prepared from γ -MnO₂," *Solid State Ion.*, **130**, 215-220(2000).
- Chou, S. L., Cheng, F. Y. and Chen, J., "Electrodeposition Synthesis and Electro-chemical Properties of Nanostructured Gamma-MnO₂ FILMs," *J. Power Sources*, **162**, 727-734(2006).
- Hill, L. I., Verbaere, A. and Guyomard, D., "MnO₂ (α -, β -, γ -) Compounds Prepared by Hydrothermal-electrochemical Synthesis: Characterization, Morphology, and Lithium Insertion Behavior," *J. Power Sources*, **119**, 226-231(2003).
- Lee, J. W., Kim, J. I., Roh, K. C., Park, S. M. and Kim, K., "Electrochemical Performances of Li-Mn Spinel Synthesized from Nanosized Chemical Manganese Dioxide," *Solid State Sciences*, **12**, 1687-1691(2003).
- Zhang, S. S. and Jow, T. R., "Optimization of Synthesis Condition and Electrode Fabrication for Spinel LiMn₂O₄ Cathode," *J. Power Sources*, **109**, 172-177(2002).
- Yang, L. X., Zhu, Y. J., Tong, H. and Wang, W. W., "Submicrocubes and Highly Oriented Assemblies of MnCO₃ Synthesized by Ultrasound Agitation Method and Their Thermal Transformation to Nanoporous Mn₂O₃," *Ultrason. Sonochem.*, **14**, 259-265(2007).
- Zhao, J. Z., Tao, Z. L., Liang, J. and Chen, J., "Facile Synthesis of Nanoporous γ -MnO₂ Structures and Their Application in Rechargeable Li-ion Batteries," *Cryst. Growth. Des.*, **8**, 2799-2805(2008).
- Yang, Z. H., Zhang, W. X., Wang, Q., Song, X. M. and Qian, Y. T., "Synthesis of Porous and Hollow Microspheres of Nanocrystalline Mn₂O₃," *Chem. Phys. Lett.*, **418**, 46-49(2006).
- Pistoia, G., Antonini, A., Zane, D. and Pasquali, M., "Synthesis of Mn Spinels From Different Polymorphs of MnO₂," *J. Power Sources*, **56**, 37-43(1995).