

Synthesis of LiMn_2O_4 Powders Using Li-Ion Secondary Battery by SHS Process

Chang Hyun Jang,[†] Hayk Nersisyan, Jung Han Kim,* and Chang Whan Won

Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Daejeon 305-701, Korea

(Received June 2, 2005; Accepted July 11, 2005)

SHS합성법에 의한 리튬이온이차전지용 정극활물질 LiMn_2O_4 의 제조

장창현[†] · Hayk Nersisyan · 김정한* · 원창환

충남대학교 금속공학과

*한국과학기술원 신소재공학과

(2005년 6월 2일 접수; 2005년 7월 11일 승인)

ABSTRACT

A simple and effective method for the synthesis of LiMn_2O_4 powder as a cathode material for lithium secondary battery is reported. Micrometer size LiMn_2O_4 was prepared by combustion synthesis technique employing initial mixture of 1.1 LiNO_3 -1.3 Mn -0.7 MnO_2 -1 NaCl composition. Parametric study of the combustion process including molar ratio of Mn/MnO_2 and NaCl concentration were carried out under air atmosphere. The combustion products obtained were additionally heat treated at the temperature 900°C and the washed by distilled water. The results of charging-discharging characteristics revealed that LiMn_2O_4 cell synthesized in the presence of NaCl had a high capacity and much better reversibility than one formed without NaCl . An approximate chemical mechanism for LiMn_2O_4 formation is proposed.

Key words : LiMn_2O_4 , SHS process, Charging-discharging

1. 서 론

리튬 이온 이차 전지는 고체 중에서 전하밀도가 가장 높고 Redox 전위가 가장 낮은 리튬금속을 부극으로 사용하여 높은 기전력과 대용량을 실현하고, 정극으로는 insertion 반응을 하는 host 화합물을 사용함으로써 우수한 가역성(장수명)과 높은 이온전도도(큰 충·방전 전류)의 양립을 도모한 것으로, 1973년 Steele¹⁾과 Armond²⁾의 제안 이래 많은 연구가 진행되고 있다. 현재는 리튬이온전지를 양산하는 회사들의 대부분이 합성이 쉬운 LiCoO_2 를 정극활물질로 채용하고 있다. 그러나 Co는 재료 코스트,³⁾ 매장량,³⁾ 환경규제⁴⁾ 문제 등으로 인하여 향후 전자자동차용 전지 등의 양산화 및 대형화에는 부적절한 것으로 인식되고 있다.

그러나 LiMn_2O_4 는 현재 리튬이온전지 재료비의 1/3 이상을 점유하고 있는 정극 코스트를 단번에 한자리수로 낮출 수 있고, 높은 전지전압, 긴 수명, 무독성, 합성이 비교적 간단한 점 등 LiCoO_2 에 이은 제2세대 정극으로서

유망한 후보로 떠오르고 있다.

현재 가장 일반적으로 이용되고 있는 LiMn_2O_4 의 제조법에는 고상법(Solid-State Reaction)^{5,6)}을 들 수 있으며, 그 외에 졸겔법(Sol-Gel Process),^{7,8)} Xero-Gel법,⁹⁾ Pechini법,^{10,11)} Freeze-drying법,¹²⁾ Emulsion-Drying법¹³⁾ 등에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 특히 가장 기초적인 세라믹 제조법인 고상법의 경우 Precursor를 혼합한 후 소성하는 반복 공정으로서 대량생산에는 유리하지만, 소성 시간이 36시간 이상으로 길고, 반응온도가 700°C 이상으로 매우 높아 에너지가 많이 소비되는 단점을 가지고 있다. 또한 졸겔법과 같은 저온 액상반응법은 고상법에 비해 반응시간이 짧으면서도 입도분포가 균일하고 물리화학적 물성 조절이 용이하다는 장점이 있지만, 소성을 해야 하며 공정이 복잡하고 값비싼 용매를 사용한다는 문제점이 있다. 자전 연소 고온합성법(SHS; Self-propagating High-temperature Synthesis)^{14,19)}은 시료의 발열반응을 이용하여 물질을 합성하는 방법이다. 즉, 분말상의 혼합물을 적당한 점화원으로 점화시키면 최초 반응된 시료에서 다음 반응에 필요한 충분한 발열반응을 일으키면서 스스로 반응이 진행되어 원하는 각종 소재를 합성하는 방법이다. 이 방법은 고온 반응로가 필요 없고, 추가의 열원이 필요하지 않다. 또한 장치가 간단하여 설비비가 적게 들고 제조공정이 비

[†]Corresponding author : Chang Hyun Jang

E-mail : itucki@dreamwiz.com

Tel : +82-42-821-6591 Fax : +82-42-821-9401

교적 단순하여 다른 제조공정에 비해 매우 경제적인 방법으로 알려져 있다. 이 점은 자전연소 고온반응법이 현재 리튬이온이차전지의 정극 활물질로서 LiMn_2O_4 는 소성 시간이 36시간 이상으로 길고, 합성온도가 700°C 이상으로 매우 높아 에너지가 많이 소비되는 단점을 극복할 수 있게 하는 합성법이 될 수 있다는 것을 시사한다.

본 연구에서는 자전연소 합성법을 이용하여 LiMn_2O_4 의 제조를 위한 최적 조건 및 반응 기구를 규명하고, 합성된 LiMn_2O_4 분말의 전기적 특성을 평가하여 리튬이온 이차전지의 정극재료로 사용될 수 있음을 보이고자 하였다. 또한 기존의 LiMn_2O_4 제조 공정과의 비교를 통한 자전연소 합성법의 우수성을 확보하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 LiNO_3 , Mn , MnO_2 및 NaCl 을 출발물질로 사용하였으며 이 분말들을 소정의 몰 비로 칭량한 다음 Polyethylene bottle(H: 200 mm, Φ : 90 mm)에 장입한 후 지르코니아 볼을 이용하여 볼밀(ball mill)에서 200 rpm의 속도로 약 6시간 건식 혼합한 후 진공 건조기(Vacuum dry oven, JISICO Co.)에서 50°C , 12시간 건조하였다.

연소반응기의 재질은 SUS316을 사용하였고, 내부 부피는 5 L로 설계되었다. 반응기 내부는 vacuum pump와 in-gas valve가 장착되었고, 반응기 외부에는 내열·내압유리가 부착되었다. 또한 시편을 점화시키기 위하여 Ni-Cr wire를 내부에 설치하였다. 시료가 장입된 mold를 반응기 내에 장착하여 대기 분위기에서 실험을 시행하였다. 자전연소반응을 통해 제조된 분말은 충분한 확산을 위해 전기로에서 3시간 동안 열처리한 후 roll mill을 이용하여 1차 분쇄하였다. 또한 cell 전극구성에 필요한 미세 분말을 얻기 위하여 Pulverizer를 사용하여 $10\ \mu\text{m}$ 이하로 2차 분쇄하여 최종 분말을 얻을 수 있었다.

합성된 분말 및 열처리된 분말의 결정상을 확인하기 위하여 XRD(SIEMENS사 Model: D5000)를 이용하였다. X-ray 분석시 40 KV, 30 mA 조건에서 $\text{CuK}\alpha$ 타겟을 사용하였으며, scan 속도는 $3^\circ/\text{min}$ 였고 $15\sim 80^\circ\text{C}$ 의 2θ 범위에서 측정하였다. 또한 합성된 분말의 입자 형상과 크기를 관찰하기 위해 Scanning Electron Microscopy(SEM, JEOL Co. Model: JSM-5410)를 사용하였으며 입도분석기(Lazer type, LMS-30)을 이용하여 입도분포를 분석하였다.

본 실험에서는 전기화학적 특성을 분석하기 위해 코인셀(coin cell)을 구성하였다. 그리고 working electrode로 SHS법에 의해 합성된 LiMn_2O_4 와 고상법을 통해 제조된 LiMn_2O_4 를 각각 이용하였고, counter electrode와 reference electrode로는 Li foil을 사용하였다. 전해질은 Ethylene Carbonate(EC)와 Dimethyl Carbonate(DMC)를 1:1의 부피비로 섞은 용매에 1 M LiPF_6 을 녹인 용액을 사용하였

다. 코인셀의 제조는 Ar gas로 충전되어 수분이 1 ppm이하로 존재하는 glove box 내의 실온에서 진행되었다. 제작된 cell의 충·방전 시험은 정전류 인가법(galvanostatic mode)으로 battery cycler(WBCS3000, WonATech)를 이용하여 3.0~4.3 V의 영역에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 출발 물질

자전연소반응은 자체적인 발열반응을 유도하여 그 열을 이용하는 시스템이다. 따라서 성공적인 연소합성 시스템의 구성을 위해서 가장 중요한 일종의 하나는 자체적인 발열반응을 할 수 있는 연소반응에 적합한 반응물을 찾고, 또한 이 반응물들을 적당한 몰 비로 조절하여 원하는 생성열을 얻어 이 생성열을 이용해 우리가 원하는 물질을 얻는 것이다. 리튬의 source로서는 LiMn_2O_4 합성에 일반적으로 이용되는 시료중의 하나인 LiNO_3 를 사용하였다. 그리고 위에서 언급한 자체적인 발열반응의 유도과 조절을 위해 Mn과 MnO_2 를 이원화하여 사용하였다.

Fig. 1은 LiNO_3 -Mn-MnO₂의 조성으로 자전연소반응법을 마치고 난 뒤의 X-ray diffraction pattern을 나타낸 결과이다. Fig. 1(a)에서 볼 수 있듯이 자전연소반응은 아주 짧은 시간에 합성이 되기 때문에 합성된 물질의 구조 안에서 각 원자들이 평형위치를 찾아갈 수 있는 구동력과 시간이 없으므로 준안정상상태인 LiMnO_2 를 기본상으로 하여 LiMn_2O_4 , Mn_3O_4 의 상이 부가적으로 나타났다. 이는 중심에 Mn_3O_4 핵이 먼저 형성되고, 외부에서 내부로 침투하는 Li_2O 와 내부에서 외부로 방출되는 Mn_3O_4 가 반응하여 LiMn_2O_4 를 형성한다. 이는 안정한 LiMn_2O_4 상이 얻어지기 전에 고온을 장시간 유지하지 못하는 자전연소합

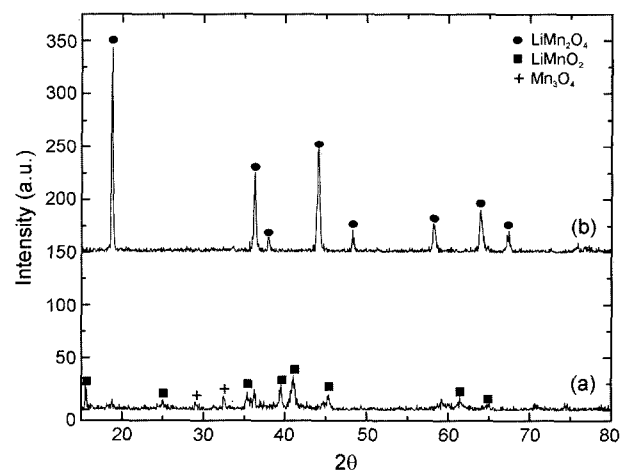


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of reaction product after SHS (a) after heat treatment for 3 h at 900°C (b).

성법 특성으로 인해, Li₂O가 충분히 확산될 시간이 부족하여 대부분이 준안정상인 LiMnO₂가 얻어진 것으로 보인다. 또한 일부는 충분한 반응열을 가지고 안정한 상인 LiMn₂O₄가 가장 바깥쪽에 형성된다. 따라서 안정한 스피넬 상인 LiMn₂O₄을 얻기 위해서는 확산에 필요한 시간을 확보하기 위해 추가적인 열처리를 할 필요가 있었다. Fig. 1(b)에서 알 수 있듯이 자전연소합성 후에 900°C에서 3시간 동안의 추가적인 열처리를 통해 불순물이 없는 스피넬 구조의 LiMn₂O₄를 얻을 수 있었다. 이때 소반응과 전체적인 반응은 다음과 같이 제안되어 질 수 있다.

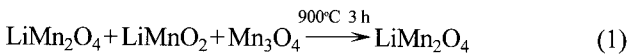
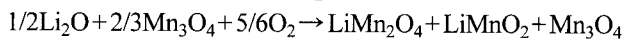
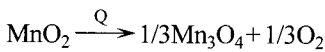
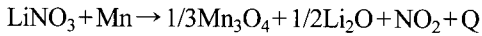


Fig. 2의 SEM photographs에서 확인되는 바와 같이 전체적으로 입자들이 불균일하고 입자표면이 거칠었다. LiMn₂O₄ 입자의 균일성은 도전재와 결합제와의 균일 혼합성에 영향을 미치고, 더 나아가서는 전극반응의 가역성에도 영향을 미치므로,²⁰⁾ 입자 사이즈의 조절에 관한 실험을 수행할 필요가 있었다.

3.2. Mn/MnO₂ Ratio의 영향

위장에서 이미 언급한 바와 같이 자전연소반응을 통해 단일상의 LiMn₂O₄를 얻을 수 있더라도, 생성물이 용해되어 분쇄가 힘들고 오랜 시간이 걸리므로, 분쇄 후에도 생성물 오염이 우려되었다. 또한 용해된 것을 분쇄해야 하므로 입자가 크고 균일하지 못해, 전기적 특성이 저하될 것으로 예상되었다. 따라서 이번 실험에서는 용해되지 않는 생성물을 얻기 위해 연소 온도를 감소시킬 수 있는 조건을 고려하여 실험을 진행해야 할 필요가 있었다. 이 반응은 Mn이 MnO로 산화반응 할때 생성되는 반응열을 이용하는 것이므로 Mn의 몰 비를 줄이고, MnO₂ 몰 비를 늘

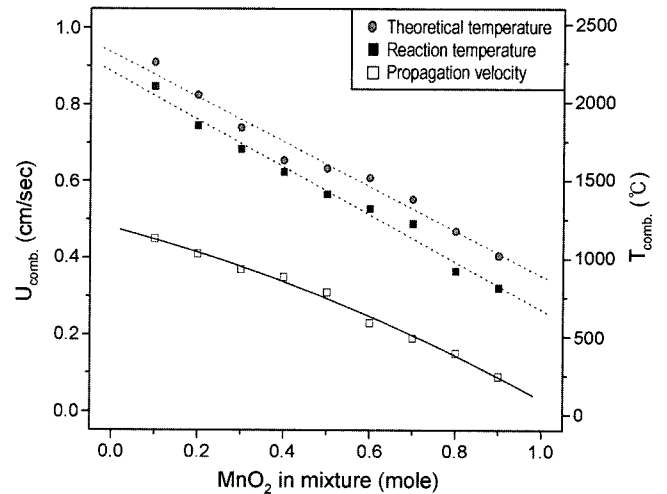


Fig. 3. T_c , T_{agg} , and U_c versus MnO₂ molar ratio at combustion of LiNO₃-(2-X)Mn-XMnO₂ mixture.

리면 연소온도를 감소시킬 수 있다. Fig. 3은 LiNO₃, Mn, MnO₂를 사용하여 자전연소반응 시켰을 때 반응기에 연결된 2쌍의 열전대를 사용하여 측정된 온도파일로부터 얻은 반응온도 및 반응속도를 나타낸 것이다. 이때 LiNO₃의 몰 비는 1.1로 고정하고, MnO₂의 몰 비를 증가시키면서 실험을 행하였다. 실제 반응온도는 예상온도보다 낮게 측정되었는데, 이는 반응 시 발생하는 NO₂ gas가 생성된 열을 흡수하면서 방출되기 때문이며, 또 다른 이유로는 계산된 조건과 실제 반응 조건이 약간은 다를 수도 있기 때문에 오차가 발생된 것이라고 사료된다. MnO₂의 몰 비를 증가시키기에 따라 예상대로 연소 온도는 물론 반응 속도도 감소하였다. 여기서 1.1LiNO₃-1.1Mn-0.9MnO₂의 조성이었을 때 생성물이 용해되지 않고, 비교적 파쇄가 쉬운 상태로 생성되었다. Fig. 4는 1.1LiNO₃-1.1Mn-0.9MnO₂의 조성으로 자전연소반응을 시행한 뒤 900°C에서 3시간 동안 열처리를 한 LiMn₂O₄ 분말과 고상법으로 800°C에서 36시간동안 제조^{5,6)}한 분말의 전압에 따른 충·방전 용량의 변화를 측정 비교한 결과를 나타낸다. 각 시료를

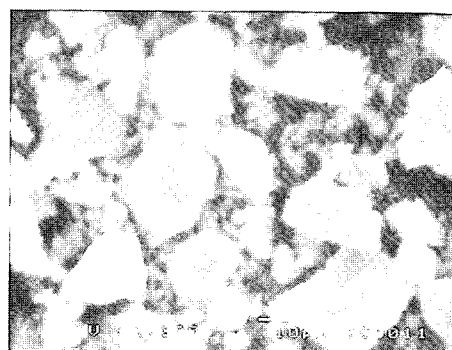
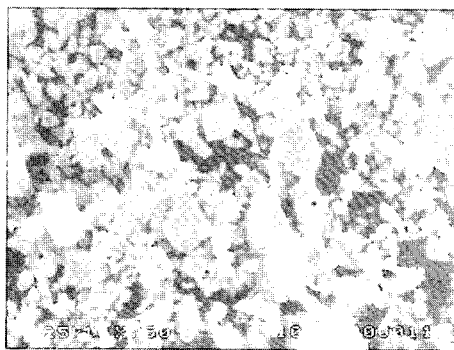


Fig. 2. SEM photographs of reaction product after SHS.

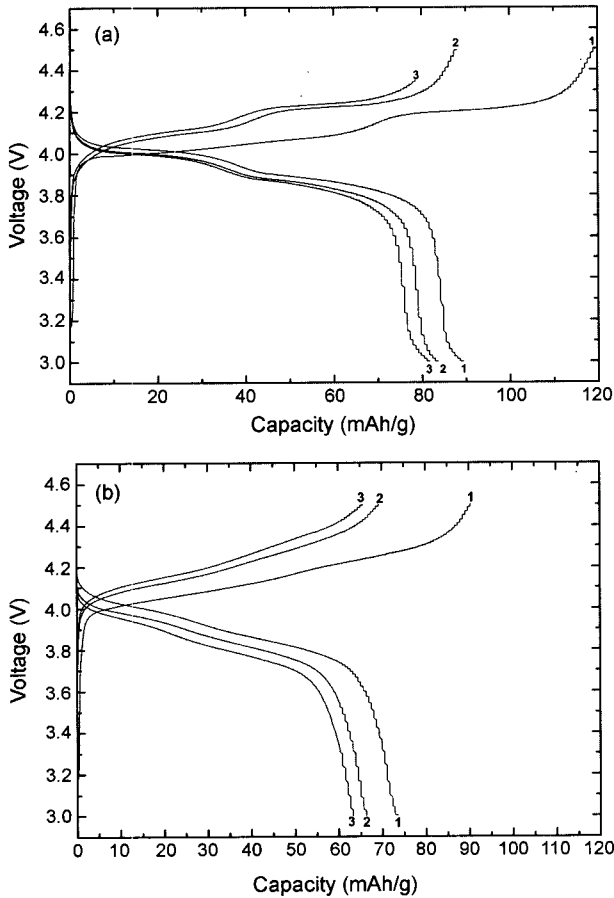


Fig. 4. Specific charging-discharging curve of LiMn_2O_4 versus Li metal; (a) solid state method 800°C 36 h and (b) SHS process; $1.1\text{LiNO}_3\text{-}1.1\text{Mn-}0.9\text{MnO}_2$.

C/20 rate의 전류밀도로 3.0–4.3 V의 전위영역에서 특성평가를 하였을 때 충·방전 사이클 거동을 살펴보면 Fig. 4(b)는 고상법으로 제조된 Fig. 4(a)에서처럼 전형적인 LiMn_2O_4 의 충·방전 거동을 나타내지 못했을 뿐만 아니라, 충·방전 용량 또한 현저하게 떨어지는 것으로 나타났다. Fig. 4(a)에서 보는 바와 같이 4.02 V와 4.12 V에서 두 개의 평탄 영역이 나타나는 것은 Fig. 5의 스피넬 구조 8(a)자리와 16(d) 자리에 리튬의 탈삽입이 일어난 것에 대응하여 나타나는 것인데,²¹⁾ Fig. 4(b)에서 확인한 바와 같이 연속적인 기울기가 나타나는 경우에는 자전연소 반응시 합성된 LiMn_2O_4 의 불규칙한 구조에 기인한 것으로 판단된다. 이는 일반 고상법으로 합성한 경우에 비해 자전연소반응으로 합성한 경우에는 XRD에서 확인한 바와 같이 스피넬 구조는 갖추어졌지만 각 원자의 위치가 명확히 정의되지 않은 비교적 느슨한 구조를 갖기 때문에 리튬이온이 넓은 전압 범위에서 연속적으로 탈삽입이 가능해지고 이 때문에 평탄 영역이 나타나지 않는 것이다.²²⁾ 한편 고상법으로 합성된 LiMn_2O_4 분말은 결정성이 잘 발달되어 특정 위치에 리튬이 탈삽입되는 양이 결정성이 발달되지 않은 경우에

비해 많기 때문에, 자전연소반응을 통해 합성한 LiMn_2O_4 분말보다 초기 방전 용량이 높게 나타난 것으로 보인다. 따라서 자전연소 반응시 기존의 연소온도보다 더 높은 온도에서의 합성을 유도하여 충분한 확산시간을 통해 좀 더 조밀한 구조를 갖는 스피넬 구조를 얻을 필요가 있었다.

3.3. 희석제에 의한 영향

이미 고찰된 바와 같이 자전연소 반응 시 충분한 확산시간을 얻기 위해 기존의 연소온도보다 높은 온도에서 연소합성을 유도할 필요가 있었다. Fig. 3에서 확인되는 바와 같이 $1.1\text{LiNO}_3\text{-}1.1\text{Mn-}0.9\text{MnO}_2$ 인 경우 연소온도가 813°C 를 나타냈다. 이 조건에서 자전연소합성을 시행하고 900°C 에서 3시간동안 열처리한 경우 스피넬 구조는 만들어졌지만 충·방전 특성을 나타내기에 충분한 확산 및 명확한 원자 배치가 이루어지지 않았으므로, 자전연소반응 동안 충분한 확산 시간의 확보를 위해 연소온도를 증가시킬 필요가 있었다. 우선 $1.1\text{LiNO}_3\text{-}1.3\text{Mn-}0.7\text{MnO}_2$ 의 조건에서 실험을 해보았으나, 이 조건에서는 연소온도가 약 1300°C 로서 입자들이 용해되어 자전연소반응 후에 파쇄에 어려움이 따랐다. 따라서 희석제의 첨가를 통하여 반응에 적합한 연소 조건을 찾아볼 필요가 있었다. 희석제의 양이 증가할수록 반응물의 입자와 입자간 접촉 면적이 줄어들게 되어 발열량이 적어지므로 연소온도와 연소속도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 처음에는 0.5 mol의 NaCl을 첨가하였는데 약 50°C 의 반응온도가 감소된 1240°C 를 나타내었다. 이 조건에서도 여전히 입자들이 melting되어 자전연소반응 후에 파쇄에 어려움이 따랐다. 다음의 조건에서는 NaCl을 1 mol 첨가하였고 약 100°C 의 반응온도가 감소된 1182°C 를 나타내었다. 감소된 온도 범위에서 합성된 생성물들은 강도가 약하여 분쇄에 어려움이 없었고, 따라서 생성물 오염의 우려도 적었다. 자전연소 반응 후에는 희석제로 쓰인 NaCl을 제거하기 위해 자전연소반응 후 생성된 생성물을 100°C 의 끓는 물에 넣고 수세를 실시하였다. Figs. 5와 6은 NaCl을 혼합하여 자전연소 반응

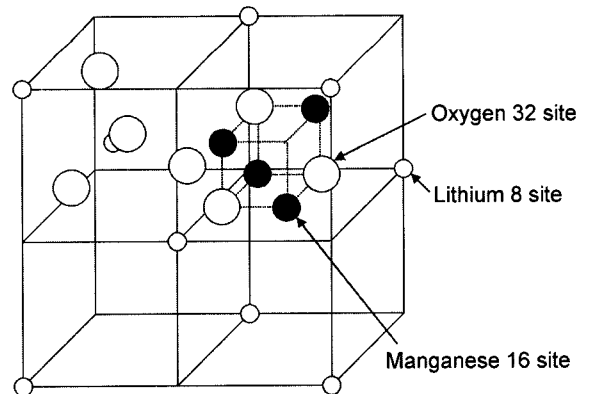


Fig. 5. Schematic diagram of LiMn_2O_4 crystal structure.

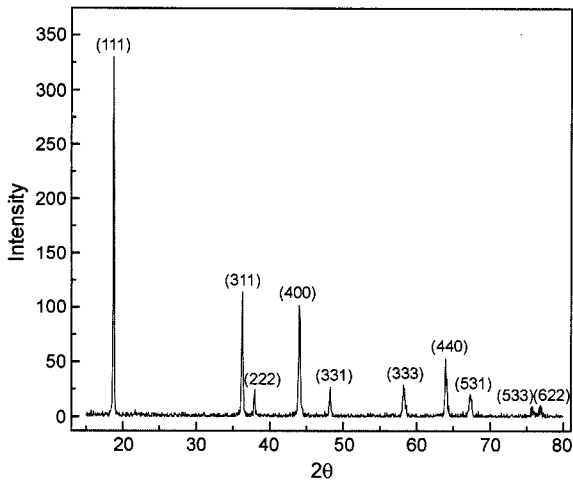


Fig. 6. The X-ray diffraction patterns of LiMn_2O_4 prepared NaCl assisted combustion reaction.

을 거친 뒤, 수세 후에 900°C 에서 3시간동안 열처리를 한 생성물의 X-ray diffraction patterns 및 SEM photographs이다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 희석제의 첨가에 따른 X-ray diffraction patterns에는 스피넬 LiMn_2O_4 상 이외에는 어떤 다른 상이 나타나지 않았다. 또한 Fig. 7의 SEM photographs에서 확인되는 바와 같이 비교적 rounded edge를 갖으며

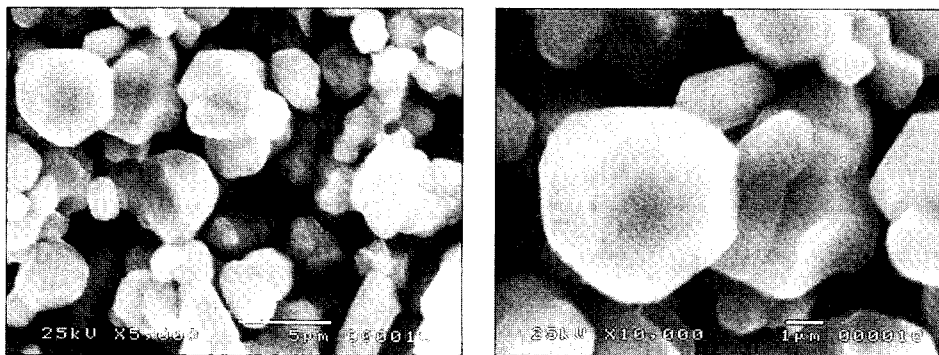


Fig. 7. The SEM photographs of LiMn_2O_4 produced by SHS using salt.

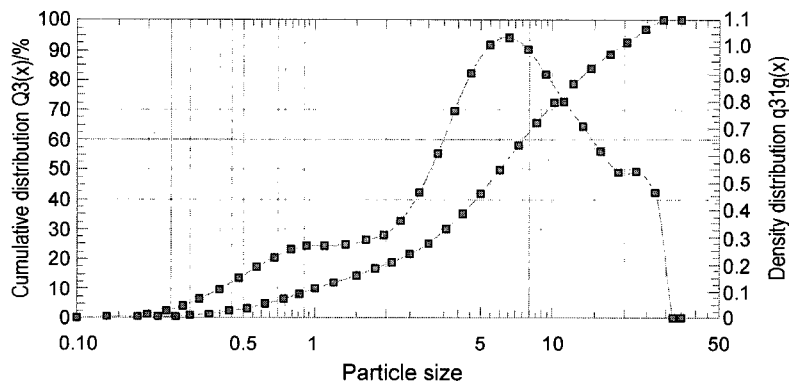


Fig. 8. Particle size distribution of LiMn_2O_4 prepared NaCl assisted combustion reaction.

전반적으로 단분산된 입자를 가진 균일하고 밀집된 미세 구조를 확인할 수 있었다. 이는 1 mol의 NaCl을 첨가함으로써 반응온도가 높아 입자들이 용해되지 않으면서도, 또한 충·방전 특성을 나타내기엔 충분한 확산 및 명확한 원자 배치가 이루어지기에 가능한 조건을 찾았다고 사료되었다. Fig. 8은 합성된 LiMn_2O_4 분말을 입도분석기(Laser scattering particle size analyzer)로 분석한 결과이며 $7.94 \mu\text{m}$ 의 평균입도를 가지는 것으로 나타났다. 이는 다른 제조 방법으로 LiMn_2O_4 를 제조했을 경우 약 $5\sim 10 \mu\text{m}$ 의 평균 입도를 나타낸 것과 비교해볼만 하다.

3.4. 자전연소반응으로 합성된 LiMn_2O_4 충·방전 특성

Fig. 9는 $1.1\text{LiNO}_3\text{-}1.3\text{Mn}\text{-}0.7\text{MnO}_2\text{-}1\text{NaCl}$ 의 조건에서 합성 후 끓는물에 수세한 후 900°C 에서 3시간동안 열처리한 LiMn_2O_4 분말을 전압에 따른 충·방전 용량의 변화를 측정 비교한 결과를 나타낸다. 시료를 C/20 rate의 전류 밀도로 $3.0\sim 4.3 \text{V}$ 의 전위영역에서 특성을 평가하였을 때 1차 충·방전 사이클 거동을 살펴보면 Fig. 9에서 보는 바와 같이 4.02V 와 4.12V 에서 두 개의 평탄 영역(Voltage plateau region)이 나타났다. 이처럼 두 개의 평탄 영역이 나타나는 것은 스피넬 구조의 8(a)자리와 16(d)자리에 리튬의 탈삽입이 일어난 것에 대응하여 나타나는 것인데,²¹⁾

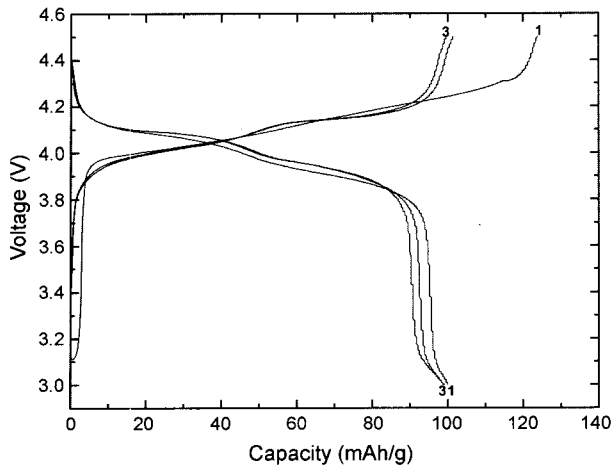


Fig. 9. Specific charging-discharging curve of LiMn_2O_4 with the NaCl versus Li metal.

이는 결정성이 잘 발달되어 특정 위치에 리튬이 탈삽입되는 양이 결정성이 발달되지 않은 경우에 비해 많기 때문에, 자전연소반응을 통해 합성한 LiMn_2O_4 분말의 방전용량이 높게 나타난 것으로 보인다. 또한 Fig. 9에서 보면 초기 충전 용량은 120 mAh/g을 나타냈으나 방전용량은 100 mAh/g을 나타내어, 방전용량에서 20 mAh/g라는 큰 감소를 나타냈다. 이는 충전과정에서 활성 표면에서 리튬이온이 전해액 용매와 반응하고, 그 일부가 SEI(Solid Electrolyte Interface)라 불리는 고체 전해질 계면이라는 피막을 형성하는데 소비되기 때문이라고 사료된다.

이와 같은 결과로부터 자전연소합성법으로 제조된 LiMn_2O_4 분말은 초기 충·방전 용량과 cycle특성이 고상법에 의해 제조된 분말과 비교하여 거의 차이를 보이지 않고 그 특성 또한 우수한 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 자전연소합성법을 이용하여 LiMn_2O_4 분말을 제조함에 있어 자전연소반응 후의 고찰, Mn/MnO₂ 변화에 따른 영향, 희석제에 따른 영향을 관찰하였고, 제조된 분말을 사용하여 충·방전 실험을 한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 자전연소반응 후 열처리를 통해 LiMn_2O_4 단일상을 얻을 수 있었다.
2. Mn/MnO₂ 몰 비가 LiMn_2O_4 분말 제조공정에서 반응 온도와 속도 제어의 중요한 반응 변수임을 확인하였다.
3. 반응 온도에 가장 큰 영향을 미치는 NaCl이 입도를 제어하는 중요한 요인이었다.

4. $1.1\text{LiNO}_3\text{-}1.3\text{Mn}\text{-}0.7\text{MnO}_2\text{-}1\text{NaCl}$ 의 조성으로 합성된 3.0~4.3 V의 전위 영역 내에서 전형적인 LiMn_2O_4 의 거동이 관찰되었다.

REFERENCES

1. B. C. H. Steele, "Fast Ion Transport in Solids," Elsevier North Holland, Inc., 103 (1973).
2. M. B. Armond, "Fast Ion Transport in Solids," Elsevier North Holland, Inc., 685 (1973).
3. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1989).
4. Handbook of Toxic and Hazards Chemicals and Carcinogens (1985).
5. J. Guan and M. Liu, *Solid State Ionics*, **21** 110 (1998).
6. G. Li, A. Yamada, Y. Fukushima, K. Yamaura, T. Saito, T. Endo, H. Azuma, K. Sekai, and Y. Nishi, *Solid State Ionics*, **130** 221 (2000).
7. L. Hernan, J. Morales, L. Sanchez, and J. Santos, *Solid State Ionics*, **104** 205 (1997).
8. S. Kang and J. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **147** 3621 (2000).
9. S. R. Prabakaran, M. S. Michael, T. P. Kumar, A. Mani, K. Athinarayanaswami, and R. Gangadharan, *J. Mater. Chem.*, **5** 1035 (1995).
10. W. Liu, G. C. Farrington, F. Chaput, and B. Dunn, *J. Electrochem. Soc.*, **143** 879 (1996).
11. W. Liu, K. Kowal, and G. C. Farrington, *J. Electrochem. Soc.*, **143** 3590 (1996).
12. E. Zhecheva, M. Gorova, and R. Stoyanova, *J. Mater. Chem.*, **9** 1559 (1996).
13. K. Hwang, W. Um, H. Lee, J. Song, and K. Chung, *J. Power Sour.*, **74** 169 (1998).
14. Z. A. Munir and U. Anselmi-Tamburini, *Mater. Sci. Reports*, **69** 277-83 (1989).
15. R. Pampuch, J. Lis, and L. Stobierski, *Sci. Ceram.*, **14** 15-26 (1988).
16. Y. Miyamoto and J. Mineralogical, *Soc. of Jpn.*, **18** 383-45 (1988).
17. A. G. Merzhanov, "Reviews : Fundamentals, Achievements, and Perspectives for Development of Solid-Flame Combustion," *Russ. Chem. Bull.*, **46** [1] 1-2 (1997).
18. H. H. Nersisyan, J. H. Lee, and C. W. Won, *J. Mater. Res.*, **17** 2859-64 (2002).
19. H. H. Nersisyan, J. H. Lee, and C. W. Won, *Mat. Res. Bull.*, **38** [7] 1135-46 (2003).
20. S. P. Kim, "Lithium Ion Secondary Battery," *Dasom Press*, 39-41, 273-74 (2002).
21. Y. Xia Y. Hideshima, N. Kumada, M. Nagano, and M. Yoshio, "Synthesis and Characterization of LiMn_2O_4 for Use in Li-Ion Batteries," *J. Power Source*, **72** 22-6 (1998).
22. J. Kim and A. Manthiram, "A Manganese Oxyiodide Cathode for Rechargeable Lithium Battery," *Nature*, **390** 265-67 (1997).