

Effects of Reaction Parameters on the Preparation of LiMn_2O_4 for Lithium-Ion Batteries by SHS

Chang Hyun Jang, Hayk Nersisyan, Chang Whan Won,[†] and Hyuk Sang Kwon*
Department of Metallurgical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea
*Department of Materials Science and Engineering, KAIST, Daejeon 305-701, Korea
(Received July 28, 2006; Accepted August 16, 2006)

리튬이온전지용 LiMn_2O_4 분말의 자전연소합성시 반응변수의 영향

장창현 · Hayk Nersisyan · 원창환[†] · 권혁상*
충남대학교 금속공학과
*한국과학기술원 신소재공학과
(2006년 7월 28일 접수; 2006년 8월 16일 승인)

ABSTRACT

Spinel phase LiMn_2O_4 is of great interest as cathode materials for lithium-ion batteries. In this study, SHS (Self propagating High-temperature Synthesis) method to synthesize spinel LiMn_2O_4 directly from lithium nitrate, manganese oxide, manganese and sodium chloride were investigated. The influence of Li/Mn ratio, the heat-treated condition of product have been explored. The resultant LiMn_2O_4 synthesized under the optimum synthesis conditions shows perfect spinel structure, uniform particle size and excellent electrochemical performances.

Key words : LiMn_2O_4 , SHS method, Cycling test

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 충방전 전류)의 양립을 도모한 것으로, 1973년 Klemperer¹⁾과 Whittingham²⁾의 제안 이래 많은 연구가 진행되고 있다. 현재는 리튬이온전지를 양산하는 회사들의 대부분이 합성이 쉬운 LiCoO_2 를 정극 활물질로 채용하고 있다. 그러나 Co는 재료 코스트,³⁾ 매장량,³⁾ 환경규제⁴⁾ 등 여러문제로 인하여 향후 전기자동차용 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 정극으로써 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⁾ xero-gel법,⁸⁾ freeze-drying법,⁹⁾ emulsion-drying법¹⁰⁾ 등이 있고, 이들에 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. 이들에 반해 자전연소 고온합성법(SHS; self-propagating high-temperature synthesis)¹¹⁻¹⁵⁾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 비교적 단순하여 다른 제조공정에 비해 매우 경제적인 방법으로 알려져 있다. 따라서 자전연소 고온반응법은 현재

[†]Corresponding author : Chang Whan Won
E-mail : cwwon@cnu.ac.kr
Tel : +82-42-821-7081 Fax : +82-42-822-9401

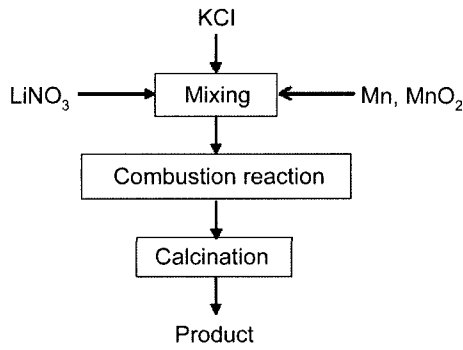


Fig. 1. The flow chart of SHS method.

사용되는 리튬이온이차전지의 정극 활물질인 LiMn₂O₄의 제조법으로 추천할 만하다.

본 연구에서는 자전연소 합성법을 이용하여 LiMn₂O₄의 제조를 위한 최적 조건 및 반응 기구를 규명하고, 합성된 LiMn₂O₄ 분말의 전기적 특성을 평가하여 리튬이온 이차전지의 정극재료로 사용될 수 있음을 보이고자 하였다. 또한 기존의 LiMn₂O₄ 제조공정과의 비교를 통한 자전연소 합성법의 우수성을 확보하고자 하였다.

2. 실험 방법

Fig. 1은 자전연소반응의 합성 절차를 나타낸 순서도이다. 본 실험에서는 LiNO₃, Mn, MnO₂ 및 NaCl을 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 내부에 걸리는 최대 압력은 250 atm이 되도록 설계되었다. 반응기 내부는 vacuum pump와 in-gas valve가 장착되었고, 반응기 외부에는 내열내압유리가 부착되었다. 또한 시편을 점화시키기 위하여 Ni-Cr wire를 내부에 설치하였다. 시료가 장입된 mold를 반응기 내에 장착하여 대기 압하에서 실험을 시행하였다. 또한 Li/Mn ratio의 변화에 따른 고찰, 열처리 조건의 변화에 따른 영향을 관찰하였다. 열처리한 후 roll mill을 이용하여 1차 분쇄한 후, cell 전극구성에 필요한 미세 분말을 얻기 위하여 Pulverizer를 사용하여 10 μm 이하로 2차 분쇄하여 최종분말을 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 CuKα 타겟을 사용하였으며, scan 속도는 3°/min였고 15~80°C의 2θ 범위에서

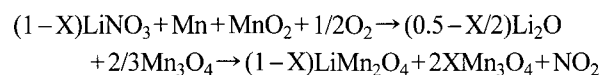
측정하였다. 또한 합성된 분말의 입자 형상과 크기를 관찰하기 위해 scanning electron microscopy(SEM, JEOL Co. Model: JSM-5410)를 사용하였으며, 각 시료의 화학적 조성을 분석하기 위해 유도결합 플라즈마 방출분광기(Optima 3300DV, Perkin-Elmer Instruments)를 이용하였다. LiMn₂O₄의 평균 원자가 전자는 KMn₂O₄를 titrant로 사용하여, 산화-환원 방법을 통해 측정하였다. 본 실험에서는 전기화학적 특성을 분석하기 위해 코인셀(coin cell)을 구성하였다. 그리고 working electrode로 SHS법에 의해 합성된 LiMn₂O₄를 이용하였고, counter electrode와 reference electrode로는 Li foil을 사용하였다. 전해질은 ethylene carbonate(EC)와 dimethyl carbonate(DMC)를 1:1의 부피비로 섞은 용매에 1 M LiPF₆을 녹인 용액을 사용하였다. 코인셀의 제조는 Ar gas로 충전되어 수분이 1 ppm 이하로 존재하는 glove box 내의 실온에서 진행되었다. 제작된 cell의 충방전 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. Li/Mn 몰 비 변화에 따른 영향

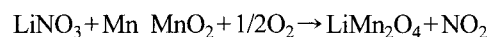
실험을 시행하기에 앞서 Li/Mn의 몰 비의 변화에 따른 반응 생성물에 대한 예측을 하였다. 리튬 결핍일 경우, 리튬이 정량일 경우, 리튬이 과량으로 첨가되었을 경우의 아래의 3가지 경우로 나누어 예상할 수 있다. 즉,

리튬이 결핍일 경우 (X<1.0)



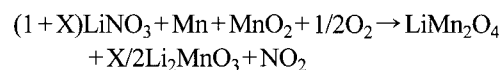
이 경우에는 LiNO₃가 (0.5-X/2)Li₂O로 분해되고, Mn와 MnO₂ 및 1/2O₂가 반응하여 2/3Mn₃O₄를 생성한다. 이 때 LiMn₂O₄와 NO₂ gas를 생성하고, 리튬의 결핍으로 인해 Mn₃O₄를 미반응물로써 생성할 것으로 예상된다.

리튬이 정량일 경우 (X=1.0)



이 경우에는 정량의 LiMn₂O₄가 형성될 것으로 예상된다.

리튬이 과량일 경우 (X>1.0)



이 경우에는 과량의 Li₂O가 생성되어, 불순물로서 Li₂MnO₃를 생성할 것으로 예상된다.

Fig. 2는 자전연소합성법을 통해 Li/Mn의 몰 비를 변화

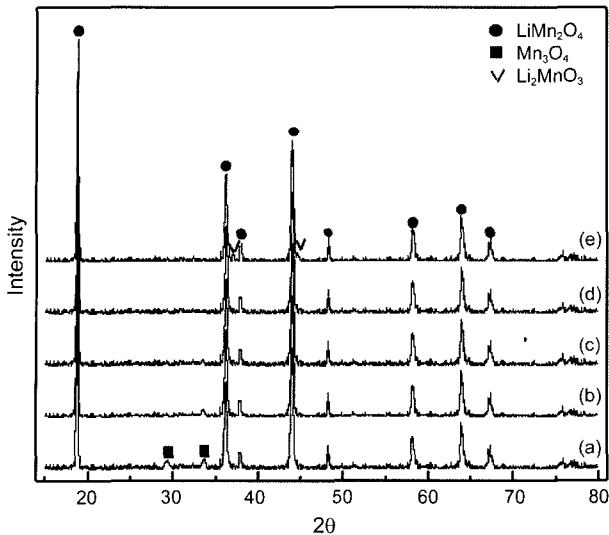


Fig. 2. The X-ray diffraction patterns of products with different of Li/Mn ratio: (a) 0.90/2, (b) 1.00/2, (c) 1.05/2, (d) 1.10/2, and (e) 1.20/2.

시켜 실험한 X-ray diffraction patterns이다. 예상한 대로 Li/Mn 몰 비가 0.90/2인 경우에는 Mn_3O_4 상이 불순물로써 나타났다. 하지만 Fig. 2(a), (b), (c)에서 확인되는 바와 같이 Li/Mn 몰비가 정량인 1.00/2와 약간 과량인 1.05/2인 경우에도 Mn_3O_4 상이 나타났다. 이는 자전연소합성 반응시 발생하는 고온으로 인해, 반응에 참여하지 못한 미생성물로 보인다. 또한 Fig. 2(e)에서도 예상대로 Li_2MnO_3 이 검출된 것은 리튬이 화학양론적인양 보다 더 많은 양이 들어갔으므로, 반응에 참여하는 O_2 가 부족하여 생성된 것으로 보인다. 따라서 자전연소합성 반응시 휘발되는 리튬의 양을 고려하였을 경우 가장 적합한 Li/Mn의 몰 비는 1.10/2인 것으로 결론지을 수 있었다. 하지만 3% 미만의 불순물일 경우 X-ray diffraction patterns로 검출해내는 것은 매우 어려운 일이므로, 생성물 조성을 결정하기 위해 redox titration 법을 이용하여 망간의 평균 원자가 전자를 측정하였다. 완벽한 스피넬 구조를 가지는 $LiMn_2O_4$ 의 평균 망간 원자가 전자는 3.5이다. 여기서 망간 원자의 절반은 원자가 전자가 3이고 나머지는 절반의 원자가 전자는 4이다. 여기서 만약 비화학양론적인 리튬풍부 $Li_{1+x}Mn_2O_4$ 를 가정한다면, 평균 망간의 원자가 전자는 $3.5 - x/2$ 가 될 것이다. 즉 망간의 평균 원자가 전자는 3.5 보다 낮다. 또한 비화학양론적인 리튬결핍 $Li_{1-x}Mn_2O_4$ 를 가정한다면, 평균 망간의 원자가 전자는 $3.5 + x/2$ 가 될 것이고, 망간의 평균 원자가 전자는 3.5 보다 커진다. 하지만 Table 1에서 보는 바와 같이 redox titration 방법에 의해 측정된 망간의 평균 원자가 전자는 위의 가정과 반대로 나타났다. 리튬 풍부 생성물에서는 망간의 평균 원자가 전자가 3.5 보다 큰 것으로 나타났고, 리튬 결핍 생성물에서는 망간

Table 1. Chemical Composition and the Average Valence of Manganese of Products

| Product number | Results of ICP-AES chemical analysis | | | Average valence of manganese |
|----------------|--------------------------------------|--------|-------------|------------------------------|
| | Li wt% | Mn wt% | Li/Mn ratio | |
| A | 3.51 | 61.6 | 0.90/2 | 3.452 |
| B | 3.86 | 60.9 | 1.00/2 | 3.471 |
| C | 4.01 | 60.5 | 1.05/2 | 3.494 |
| D | 4.16 | 60.1 | 1.10/2 | 3.506 |
| E | 4.35 | 59.9 | 1.20/2 | 3.543 |

의 평균 원자가 전자가 3.5 보다 작은 것으로 나타났다. 이는 Li/Mn의 비가 1:2 보다 클 때는 비록 X-ray diffraction patterns에서 검출되지 않았다 하더라도, 불순물 상인 Li_2MnO_3 가 나타남을 의미한다. 이는 Li_2MnO_3 의 원자가 전자가 4이므로 리튬 풍부 생성물은 결국 평균 원자가 전자가 3.5 보다 커지게 됨을 의미한다. 반면 Li/Mn이 1:2보다 작을 때는 Mn_3O_4 가 나타남을 알 수 있다. 이는 Mn_3O_4 의 원자가 전자가 2.7로서 리튬결핍 생성물에서는 망간의 원자가 전자가 3.5 보다 작음을 알 수 있다. Li_2MnO_3 나 Mn_3O_4 와 같은 불순물을 가짐으로서 Li/Mn의 몰 비가 1:2가 약간만 벗어나게 되어 X-ray diffraction patterns로는 검출되지 않게 되는 것이다.

따라서 Li/Mn의 비가 정확히 1:2가 되는 조건인 Li/Mn의 몰 비가 1.1/2임을 찾아냄으로서, 가장 높고 최적의 충전 효율을 나타낼 수 있는 조건임을 알 수 있었다.

3.2. 열처리의 변화에 따른 영향

Fig. 3은 $1.1LiNO_3-1.3Mn-0.7MnO_2-1.0NaCl$ 의 조성으로 자전연소반응 후 각각 다른 조건에서 열처리를 한 X-ray

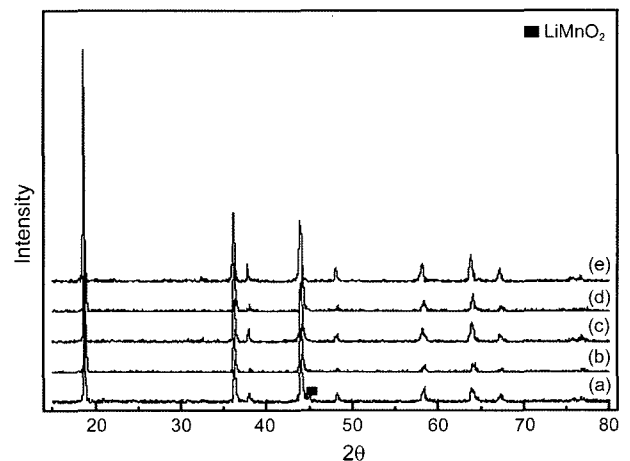


Fig. 3. The X-ray diffraction patterns of products with different of heat treatment conditions: (a) 800°C 3 h, (b) 900°C 1 h, (c) 900°C 3 h, (d) 900°C 6 h, and (e) 900°C 12 h.

diffraction pattern을 나타낸 결과이다. LiMn₂O₄를 고상법으로 제조하는 문헌^{5,6)}을 참고하면 800°C에서 36시간 혹은 48시간 동안 열처리를 하는 것으로 나와 있다. 따라서 일반적인 열처리 조건인 800°C에서 3시간 동안 열처리를 실시하였다. Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 800°C에서 3시간 동안 열처리를 실시한 경우에는 LiMn₂O₄ 상 이외에 45.2° 부근에서 LiMnO₂ 상이 나타났다. 이는 800°C에서 3시간 동안 열처리하는 조건은 자전연소반응 후에 생성된 MnO₃가 LiMnO₂의 격자 속에 완전히 침투하기에는 확산 에너지가 부족하다는 것을 의미한다. 또한 Fig. 4(a)의 SEM 사진을 보았을 때, 입자가 고르지 못하고 거칠었다. LiMn₂O₄의 입자의 균일성은 도전재와 절착제와의 균일 혼합성에 영향을 미치고, 더 나아가서는 전극반응의 가역성에도 영향을 미친다. 또한 입자 크기가 균일한 LiMn₂O₄에서는 안정하게 충방전 사이클이 진행되지만, 불균일한 것에서는 사이클의 열화가 크다는 것이 알려져 있다. 더욱이 입자 형상은 충방전 반응속도, 바꾸어 말하면, 출력 특성에 영향을 미치기 때문에 입자 크기의 균일성은 전기 화학적 특성에서 중요한 인자의 하나라고 할 수 있다.¹⁶⁾ 따라서 Fig. 4(b)~(e)에서 보는 바와 같이 열처리 온도를 900°C로 증가시키고 시간을 변수로 하여 열처리를 실시하였다. Fig. 4(b)에서 보는 바와 같이 900°C에서 1시간 동안 열처리를 한 경우 미반응물인 LiMnO₂가 없어졌지만, 여전히 균일하지 않고 입자가 거칠다는 문제점이 있었다. 하지만 열처리 시간이 3시간이 지남에 따라 rounded

edge를 갖는 입자가 생성되었다. 또한 3시간 이상 열처리를 하였을 경우, 입자의 크기만 증가할 뿐 별다른 변화를 보이지 않았으므로, 900°C에서 3시간 동안 열처리하는 조건을 최적으로 잡았다.

3.3. 합성된 LiMn₂O₄ 충방전 특성

Figs. 5와 6은 1.1LiNO₃-1.3Mn-0.7MnO₂-1.0NaCl의 조건에서 자전연소합성 후 끓는 물에 수세한 뒤 900°C에서 3시간 동안 열처리한 LiMn₂O₄ 분말을 전압에 따른 충방전

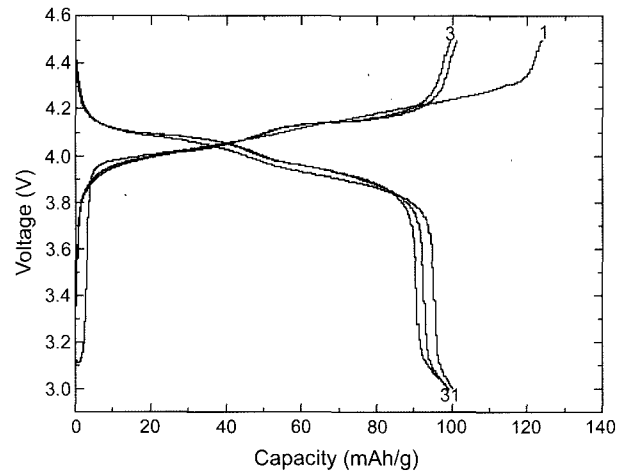


Fig. 5. Specific charging-discharging curve of LiMn₂O₄ prepared by SHS method.

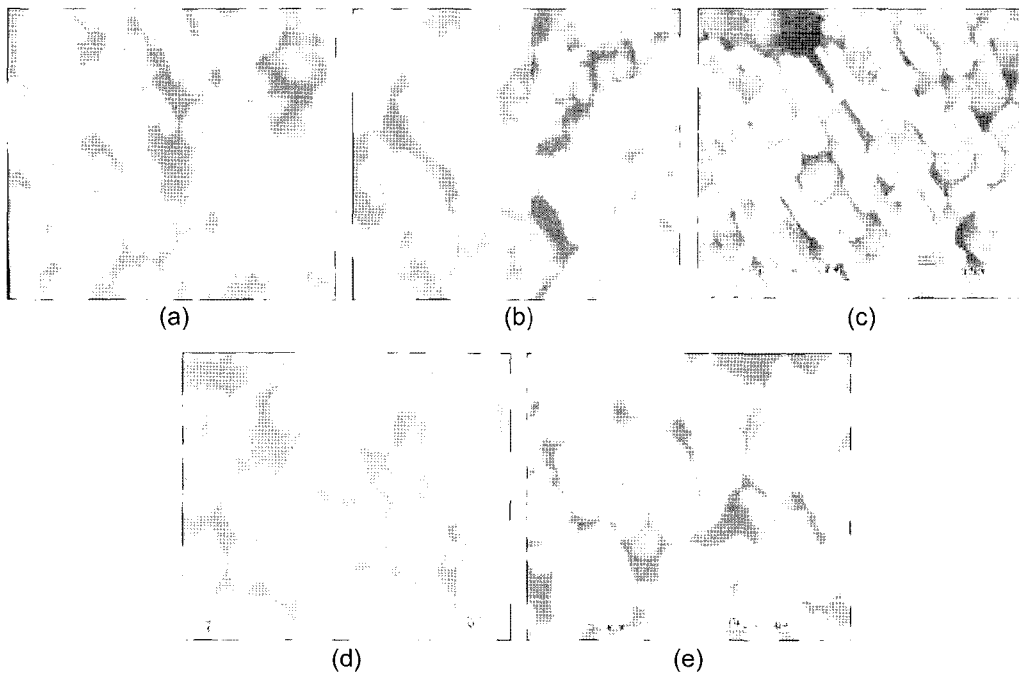


Fig. 4. SEM photographs of products with different of heat treatment condition: (a) 800°C 3 h, (b) 900°C 1 h, (c) 900°C 3 h, (d) 900°C 6 h, and (e) 900°C 12 h.

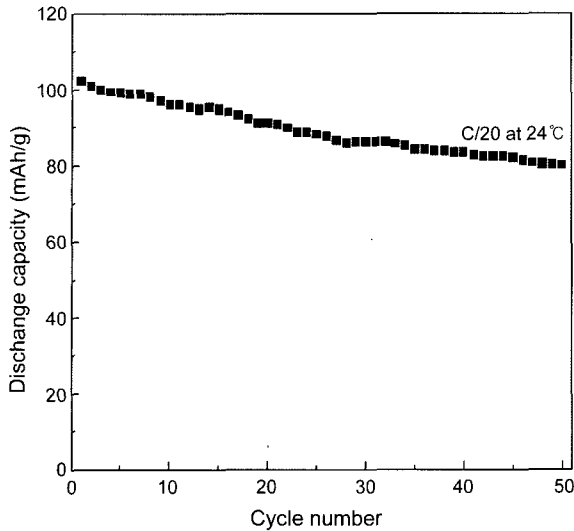


Fig. 6. Specific charging-discharging curve of LiMn_2O_4 prepared by SHS method.

용량의 변화를 측정 비교한 결과를 나타낸다. 시료를 C/20 rate의 전류밀도로 3.0~4.3 V의 전위영역에서 특성을 평가하였을 때 1차 충전 사이클 거동을 살펴보면 Fig. 5에서 보는 바와 같이 4.02 V와 4.12 V에서 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,¹⁷⁾ 이는 결정성이 잘 발달되어 특정 위치에 리튬이 탈삽입되는 양이 결정성이 발달되지 않은 경우에 비해 많기 때문에, 자전연소반응을 통해 합성한 LiMn_2O_4 분말의 방전 용량이 높게 나타난 것으로 보인다. 이는 자전연소합성법을 거친 후 900°C에서 3시간의 열처리를 통하여 성공적으로 LiMn_2O_4 분말이 합성되어졌음을 의미한다. 또한 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 계면피막을 형성하는데 소비되기 때문이다. Fig. 6은 자전연소합성된 LiMn_2O_4 분말의 cycle 특성을 나타낸 것인데, 초기방전용량 101.4 mAh/g을 50 cycle 뒤에는 80.4 mAh/g을 나타냄으로서 0.42%/cycle의 용량 열화율을 나타내었다. 이는 자전연소합성법에 의해 제조된 LiMn_2O_4 분말은 스피넬 구조가 잘 형성되고 구조적인 안정성이 우수한 것으로 추측되며, 또한 Li과 Mn의 혼합정도과 규칙성이 우수하기 때문에 사료된다. 이와 같은 결과로부터 LiMn_2O_4 분말을 자전연소합성법으로 성공적으로 제조함으로써 향후 고가의 비용을 요구하는 제조법을 대체할 수 있을 것이라고 생각한다.

4. 결 론

본 연구에서는 자전연소합성법을 이용하여 LiMn_2O_4 분말을 제조함에 있어 Li/Mn ratio의 변화에 따른 고찰, 열처리 조건의 변화에 따른 영향, 전기적 특성을 관찰하였고, 제조된 분말을 사용하여 충전 실험을 한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 자전연소합성을 통하여 LiMn_2O_4 을 합성할 때, 몰비가 Li/Mn=1.1/2.0이 최적임을 알 수 있었다.
2. 자전연소합성 후 최적의 열처리 조건은 900°C에서 3시간이었다.
3. 자전연소합성 뒤 3.0~4.3 V의 전위 영역내에서 전형적인 LiMn_2O_4 의 거동이 관찰되었고, 초기 방전용량은 101.4 mAh/g을, 50 cycle 뒤에는 80.4 mAh/g을 나타냄으로서 0.42%/cycle의 용량 열화율을 나타내었다.

REFERENCES

1. Derek F. Klemperer, "Fast Ion Transport in Solids," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **54** [2] 435-36 (1974).
2. M. S. Whittingham, "Mechanism of Fast Ion Transport in Solids," *Electrochimica Acta*, **20** [8] 575-83 (1975).
3. I. R. Dunkin, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry," *Reactive Polymers*, **11** 84 (1989).
4. Gary F. Bennett, "Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens," *J. Hazardous Mater.*, **12** [3] 340-41 (1985).
5. U. Balachandran, B. Ma, P. S. Maiya, R. L. Mievil, J. T. Dusek, J. J. Picciolo, J. Guan, S. E. Dorris, and M. Liu, "Development of Mixed-Conducting Oxides for Gas Separation," *Solid State Ionics*, **108** [1-4] 363-70 (1998).
6. G. Li, A. Yamada, Y. Fukushima, K. Yamaura, T. Saito, T. Endo, H. Azuma, K. Sekai, and Y. Nishi, "Phase Segregation of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0.6 < x < 1$) in Non-Equilibrium Reduction Processes," *Solid State Ionics*, **130** [3-4] 221-28 (2000).
7. L. Hernan, J. Morales, L. Sanchez, and J. Santos, "Electrochemical Properties of Defective $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-3}\text{O}_4$ Spinel Prepared by a Sol-Gel Method Used as Cathodes in Lithium Cells," *Solid State Ionics*, **104** [3-4] 205-13 (1997).
8. S. R. S. Prabakaran, S. Ramesh, M. S. Michael, and K. M. Begam, "Characterization of Soft-Combustion-Derived NASICON-Type $\text{Li}_2\text{Co}_2(\text{MoO}_4)_3$ for Lithium Batteries," *Mater. Chemistry and Phys.*, **87** [2-3] 318-26 (2004).
9. E. Zhecheva, R. Stoyanova, and S. Angelov, "Doping of Co_3O_4 with Lithium by a Solid-State Reaction in Air," *Mater. Chemistry and Phys.*, **25** [4] 351-60 (1990).
10. K. Hwang, W. Um, H. Lee, J. Song, and K. Chung, "Powder Synthesis and Electrochemical Properties of LiMn_2O_4 Prepared by an Emulsion-Drying Method," *Journal of Power Sources*, **74** [2] 169-74 (1998).
11. Z. A. Munir and U. Anselmi-Tamburini, "Self-Propagating Exothermic Reactions: The Synthesis of High-Temperature Materials by Combustion," *Mater. Sci. Reports*, **3** [6] 279-

- 365 (1989).
12. R. Pampuch, J. Lis, and L. Stobierski, "Supersaturated Solid Solutions of Boron in SiC by SHS," *Ceramics International*, **19** [4] 231-34 (1993).
 13. M. Kikuchi, T. Nishio, K. Yano, K. Machida and Miyamoto, "Study on the Ductile Fracture of a Surface Crack. Growth of a Surface Crack and Finite Element Analysis," *International Journal of Fatigue*, **11** [4] 283 (1989).
 14. A. G. Merzhanov, "Reviews : Fundamentals, Achievements, and Perspectives for Development of Solid-Flame Combustion," *Russ. Chem. Bull.*, **46** [1] 1-2 (1997).
 15. H. H. Nersisyan, J. H. Lee, and C. W. Won, "The Combustion Synthesis of Iron Group Metal Fine Powders," *Journal of Solid State Chemistry*, **177** [1] 251-56 17 (2004).
 16. S. P. Kim, "Lithium-Ion Batteries : The Second Edition," Dasom Publishing Company (2002).
 17. 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).