

열처리 조건에 따른 LiMn_2O_4 정극 활물질의 결정 구조와 전기화학적 특성의 변화

논문
12-4-10

Variation of Crystal Phase and Electrochemical Properties of LiMn_2O_4 Cathode Active Material by Calcining Condition

정인성*, 송희웅*, 이진**, 박계춘**, 박복기***, 구활본****

(In-Seong Jeong*, Hee-Woong Song*, Jin Lee**, Gye-choon Park**, Bok-Kee Park***, Hal-Bon Gu****)

Abstract

We have prepared LiMn_2O_4 cathode active material for lithium ion battery and have investigated electrochemical properties. All cathode active materials calcined at 800°C formed fairly well the spinel phase based on the cubic phase. Especially, cathode active material calcined at 800°C for 36hr showed the (111)/(311) peak ratio of 0.37 in X-ray diffraction pattern. It suggests the high mixing degree of cation and the regularity of lattice. In cyclic voltammetry, cathode active material calcined at 800°C for 36hr exhibited two oxidation and reduction peaks in 3.0~4.5V range. Cathode active material calcined at 800°C for 36hr displayed charge and discharge capacity of 130mAh/g and 121mAh/g, respectively, at the first cycle, and after the fiftieth cycle, it is stabilized to be 110mAh/g and 100mAh/g, respectively. In this study, we confirmed that spinel phase based on cubic phase was formed fairly well at 800°C , and cathode active material calcined at 800°C for 36hr showed the best charge/discharge property.

Key Words(중요용어) : LiMn_2O_4 , Cathode active material, Cyclic voltammetry, Charge/discharge property

1. 서론

현대 사회는 셀룰라 폰이나 캠코더, 노트북 PC등 간편하고 이동하면서 이용할 수 있는 휴대용 기기들의 사용이 늘어나고 있다. 이들의 구동 전원으로서는 경량화, 소형화 그리고 고 에너지 밀도를 갖는 2차 전지가 요구되고 있다. 2차 전지로서 활발히 연구되고 있는 리튬 2차 전지는 중금속 오염 문제가 없으며, 에너지 밀도 및 동작 전압이 높고, 우수한 충방전 효율 및 낮은 자기 방전을 등의 많은 장

점을 가지고 있다¹⁾. 리튬 2차 전지의 개발은 리튬 금속을 부극으로 사용한 전지²⁾와 탄소를 부극으로 사용한 리튬 이온 전지³⁾로 나눌 수 있는데, 전지의 수명 및 안정성 등에서 장점을 가지고 있는 리튬 이온 전지에 많은 연구가 집중되고 있다. 또한, 리튬 이온 전지의 정극 활물질로써는 LiCoO_2 , LiNiO_2 그리고 LiMn_2O_4 ⁴⁻⁷⁾ 등의 금속 산화물들이 많이 연구되고 있다. 현재 사용되고 있는 리튬 이온 전지의 정극 활물질에는 높은 방전 전압이 가능한 층상 구조를 갖는 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2)이 이용되고 있지만, 코발트는 세계적으로 매장량이 약 840만톤 밖에 되지 않기 때문에, 장래 대량 소비를 생각할 때, 불안정한 상태이고 단가도 상당히 높게 된다. 따라서, 매장량이 풍부하고 가격이 싼 망간이나 니켈을 이용한 정극 활물질의 개발에 대한 연구가 필요하다. 특히, 망간을 이용한 정극 활물질은 코발트를 사용한 정극 활물질에 비하여 단가는 절반 정도이지만, 에너지 밀도, 동작 전압 등이 비슷하고, 합성이 용이하며 인체에 독성이 적다는 특

* : 전남대학교 전기공학과 및 RRC

** : 목포대학교 전기전자컴퓨터공학부 전기공학전공

*** : 호원대학교 전기전자정보공학부 전기공학전공

**** : 전남대학교 전기공학과 및 RRC 부교수

(광주시 북구 용봉동 300, Fax : 062-530-0077

E-mail : hbgu@chonnam.chonnam.ac.kr)

1998년 12월 17일 접수, 1999년 4월 1일 심사완료

성을 가지고 있다. 망간을 이용하여 제조된 리튬 망간계 산화물의 전기화학적 특성은 산화물의 결정 구조의 발달 정도 및 양이온 혼합 정도와 밀접한 관계를 갖고 있어 산화물의 결정 구조 분석만으로도 전기화학적 특성을 예측할 수 있다.

본 연구에서는 spinel 구조를 갖는 리튬 망간계 산화물 정극 활물질에 대하여 열처리 조건에 따라 제조하여 X-선 회절을 통해 정극 활물질의 결정 구조를 분석하고, LiMn₂O₄/Li cell을 구성하여 전기화학적 특성을 측정하여 결정 구조의 발달 정도 및 양이온 혼합 정도가 전기화학적 특성에 미치는 영향을 알아보고, 결정 구조와 전기화학적 특성의 관계에 관한 연구 결과를 보고한다.

2. 시료제조 및 실험방법

2-1. LiMn₂O₄의 제조

본 연구에서 사용한 정극 활물질 LiMn₂O₄는 출발 물질 LiOH·H₂O(Aldrich Co, 98+)와 MnO₂(Aldrich Co, 90+)의 물비를 1:2로 하여, 에탄올 중에서 5시간 혼합하여 80℃에서 에탄올을 증발시키고, 100℃에서 1시간 동안 진공 건조한 후 pellet 형태로 만들어 700℃와 800℃에서 각각 24, 36, 48, 60시간 동안 열처리 하였다. 열처리된 각각의 LiMn₂O₄ 시료를 Quartz 유발에서 미세하게 분쇄하여, 분체 325mesh에 통과시켰다. 이때, 분말의 입사경은 44μm 이하였다.

2-2. 전극의 제조

전극 제조는 80wt%의 정극 활물질, 도전제인 super-s-black 15wt%와 N-methylpyrrolidone (NMP)용매에 녹인 5wt%의 polyvinylidene fluoride(PVDF) solution을 균일하게 혼합한 다음, 가로 세로 각 2cm의 Al foil에 도포하고, roll press로 압착한 후 10시간 동안 100℃로 진공 건조하여 제조하였다. 대향 전극은 Li 금속을 사용하였으며, 대향 전극의 면적은 2.5cm×2.5cm로 하여 전지 성능이 정극에 의해 결정되도록 하였다. 전해액으로는 본 연구에서 제조한 1M LiClO₄/PC 전해액을 사용하였다.

2-3. 정극 활물질의 결정구조 분석

전극 제조에 사용된 각각의 LiMn₂O₄ 분말을 Rigaku사의 Dmax/1200 X-선 회절 분석기를 사용하여 결정 구조를 분석하였다. 이 때 주사범위(=2θ)는 5°~70°였고, 주사 속도는 10°/min이었

다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨 CuKα 1(1.5405Å)선이었다.

2-4. 전기화학적 특성 실험

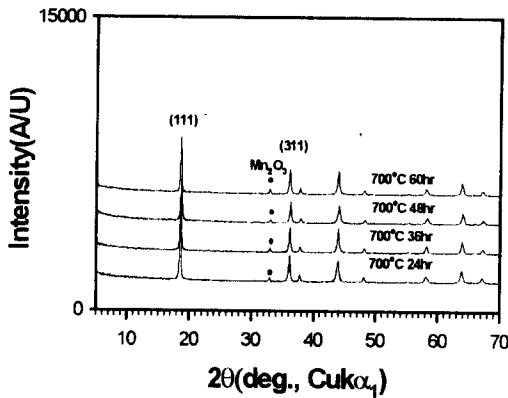
LiMn₂O₄ 정극 활물질의 전기화학적 특성 연구를 위해 아르곤 분위기의 glove box내에 구성된 LiMn₂O₄/Li cell에 대해 Zahner Elektrik사의 IM6 Impedance Measurement System을 이용하여 순환전위전류법으로 순환전위전류 특성 시험을 하였다. 주사 범위는 3.0V~4.5V였고, 주사 속도는 50 V/s이었다. 또한 같은 기종의 IM6를 이용하여 AC Impedance를 측정하였으며, 이때 주파수 범위는 10mHz~2MHz이었고, 진폭은 10mV이었다. 그리고, 3.0V~4.3V 범위에서 0.1mA/cm²의 전류밀도로 충방전 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

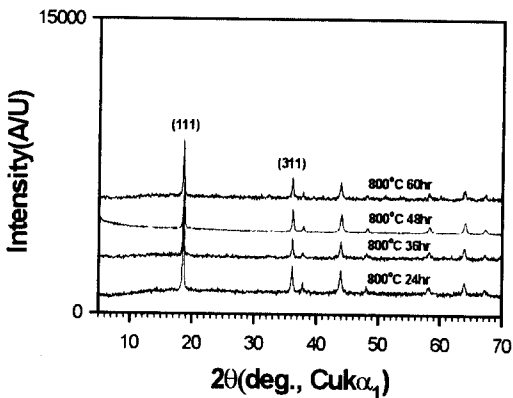
3-1. 정극 활물질의 결정구조 분석

그림 1은 열처리 온도와 시간 변화에 따라 제조된 LiMn₂O₄ 정극 활물질의 결정 구조를 분석하기 위하여 X-선 회절 분석 결과를 나타내고 있다. 이 결과는 각 분말에 대한 JCPDS card의 표준 X-선 회절 피크의 위치와 비교하여 일치하는 것을 확인하였다. X-선 회절 분석에 나타난 피크는 cubic 구조를 기준으로 했을 때 좌로부터 각각 (111), (311), (222), (400), (331), (511), (440), (531)에 해당된다. LiMn₂O₄ 정극 활물질은 cubic 구조를 기초로한 spinel 구조를 갖으며, spinel 구조의 형성 정도가 전기화학적 특성에 큰 영향을 미치게 된다. 700℃에서 제조한 정극 활물질은 33° 부근에서 Mn₂O₃에 해당하는 피크가 나타남을 볼 수 있다. 이러한 피크는 출발물질들이 이 온도에서 완전한 반응을 하지 않았음을 의미하는 것으로서, spinel 구조가 불완전하게 형성되었음을 알 수 있다. 그러나, 800℃에서 제조된 정극 활물질들은 spinel 구조 이외의 어떠한 피크도 보이지 않고 있어 단일 상의 spinel 구조가 잘 형성되어 있음을 알 수 있었다. 이 X-선 회절 분석 결과로 볼 때 700℃에서 제조된 정극 활물질들은 열처리 시간에 관계없이 spinel 구조가 불완전하게 형성되어 전기화학적 특성이 좋지 않을 것으로 판단되고, 800℃에서 제조된 정극 활물질은 spinel 구조가 잘 형성되어 전기화학적 특성이 좋을 것으로 판단된다. 또한, spinel 구조인 LiMn₂O₄의 양이온

열처리 조건에 따른 LiMn_2O_4 정극 활물질의 결정 구조와 전기화학적 특성의 변화.....정인성, 송희용, 이 진, 박계춘, 박복기, 구할본



(a)



(b)

그림 1. LiMn_2O_4 분말의 X-선 회절 분석.

- (a) 700°C에서 열처리된 LiMn_2O_4 분말
- (b) 800°C에서 열처리된 LiMn_2O_4 분말

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of LiMn_2O_4 powder.

- (a) LiMn_2O_4 calcined at 700°C
- (b) LiMn_2O_4 calcined at 800°C

혼합 정도와 결정의 규칙성은 (111) 피크와 (311) 피크의 비로 알 수 있으며, (111)/(311) 피크의 비가 0.37 부근일 때 Li와 Mn 양이온이 본래의 자리에 규칙적으로 배치되어 있어 전기화학적 특성이 우수하다고 보고되고 있다⁹⁾. 표 1은 열처리 조건에 따라 제조된 정극 활물질의 (111)/(311) 피크 비, 격자 상수, 면간 거리 등 제조된 정극 활물질들에 대한 상세한 내용을 나타내고 있다. 표에서 볼 수 있듯이 cubic 구조의 격자 상수 및

(111)/(311) 피크 비가 열처리 온도와 시간의 조건에 따라 변화하여, 정극 활물질들의 전기화학적 특성은 달라질 것으로 예측된다. (111) 피크와 (311) 피크의 비를 보면 800°C 36시간 열처리한 경우가 0.37이었고, 다른 열처리 조건의 경우에는 약간 차이가 나서 0.32~0.49의 값을 나타내고 있다. 이 피크 비로써 800°C 36시간 열처리한 경우가 전기화학적 특성이 가장 좋을 것으로 예측할 수 있다.

표 1. LiMn_2O_4 정극 활물질의 격자 상수 및 (111)/(311) 피크 비

Table 1. Lattice parameter and (111)/(311) peak ratio of LiMn_2O_4

Calcination time	(400)peak site(2θ)	d-space	Lattice parameter	(111)/(311) peak ratio
800°C 24h.	43.80°	2.0652	8.2608	0.32
800°C 36h.	43.80°	2.0652	8.2608	0.37
800°C 48h.	43.95°	2.0585	8.2200	0.49
800°C 60h.	43.90°	2.0607	8.2428	0.40
700°C 24h.	43.80°	2.0652	8.2608	0.33
700°C 36h.	43.85°	2.0630	8.2520	0.39
700°C 48h.	43.95°	2.0585	8.2200	0.35
700°C 60h.	43.85°	2.0630	8.2520	0.42

3-2. 순환전위전류 특성 분석

그림 2는 1M LiClO_4/PC 를 전해질 용액에서 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ cell에 대한 순환전위전류 특성을 측정된 결과이다. 약 4.1V와 4.3V 부근에서 산화 피크가 나타나고, 이에 대응되는 환원 피크가 3.8V와 4.0V 부근에서 나타났다. 산화 피크가 나타나는 영역은 Li^+ 이온이 동작전극(working electrode, 여기에서는 LiMn_2O_4 전극)에서 대향전극(counter electrode, 여기에서는 Li 전극)쪽으로 deintercalation하는 과정이고, 환원 피크는 Li^+ 이온이 대향전극에서 동작전극쪽으로 intercalation하는 반응 과정이다. 4.1V부근의 산화 피크는 Li^+ 이온이 deintercalation하면서 결정 격자가 변화하는 과정이고, 4.3V 부근의 산화 피크는 2개의 cubic 구조가 공존하는 과정이다. 환원 피크는 각각의 산화 피크에 대응되는 반응 과정이다. 이 순환전위전류 그림을 통해서 볼 때 측정된 전위 범위에서는 각각 2개의 산화, 환원 피크가 나타나

따라서 가역적임을 알 수 있었다.

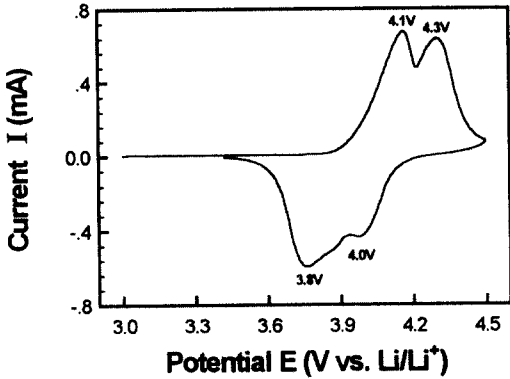


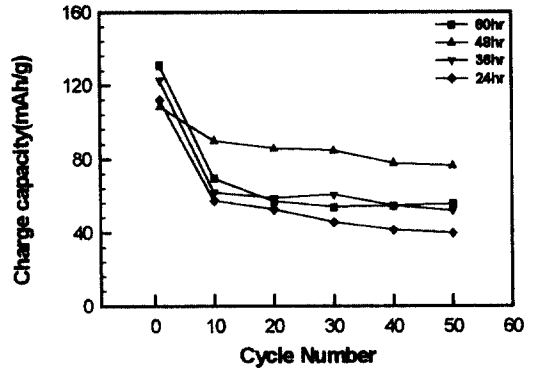
그림 2. LiMn₂O₄/Li cell의 순환전위전류 특성.
(800℃ 36시간 열처리된 LiMn₂O₄ 정극)

Fig. 2. Cyclic voltammogram of LiMn₂O₄/Li cell.
(LiMn₂O₄ cathode calcined at 800℃ for 36hr)

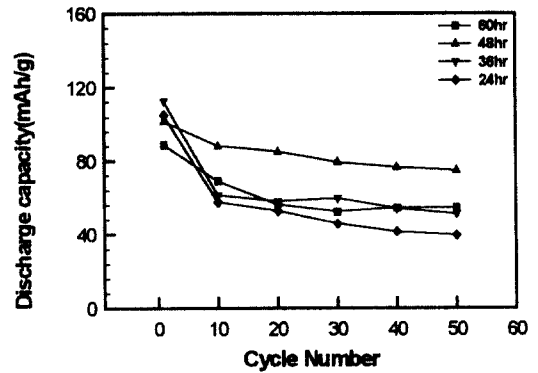
3-3. LiMn₂O₄/Li Cell의 충방전 특성

그림 3(a), (b)는 700℃의 온도에서 시간 변화에 따라 제조된 정극 활물질들의 충방전 특성을 측정하기 위하여 0.1mA/cm²의 전류밀도로 충방전을 행하였을 때의 충방전 용량을 나타내고 있다. 그림에서 보는 것과 같이 700℃에서 제조한 정극들은 첫 번째 사이클에서는 100~120mAh/g 정도의 우수한 충방전 용량을 보였으나 10사이클 이후 충방전 용량이 급격하게 감소하여 50~80mAh/g 정도를 나타내었다. 이는 X-선 회절 분석 결과에서 보았던 예상되었던 것처럼 spinel 구조가 불안정하게 형성되어 spinel 구조내로 Li⁺ 이온이 intercalation/deintercalation 하는 과정에서 구조의 변형과 일부가 파괴되므로 충방전 용량이 감소된다고 생각이 된다. 700℃ 48시간 열처리한 경우가 충방전 용량이 90~110mAh/g 정도로 다른 정극 활물질에 비하여 충방전 용량이 높고 안정한 것으로 나타났다. 이 경우, 정극 활물질의 (111)/(311)의 피크비가 0.35로서 700℃에서 열처리된 다른 정극 활물질들에 비하여 양이온 혼합 정도나 결정의 규칙성이 우수하기 때문으로 판단된다. 그림 4(a), (b)는 800℃의 온도에서 시간 변화에 따라 제조된 정극 활물질들의 충방전 특성을 알아보기 위

하여 0.1mA/cm²의 전류밀도로 충방전을 행하였을 때의 충방전 용량을 나타내고 있다. 800℃에서 열처리한 정극 활물질들의 경우에는, 700℃에서 열처리한 정극 활물질들에 비하여 전체적으로 충방전 용량이 높다. 이것은 X-선 회절 분석 결과에서 언급하였듯이 spinel 결정 구조가 잘 형성되었기 때문으로 생각이 되고, 특히 800℃ 36시간 열처리하여 제조한 정극



(a)



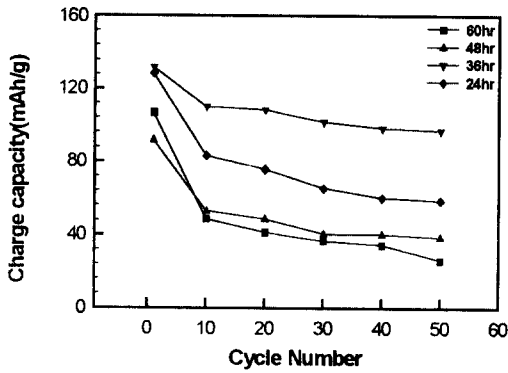
(b)

그림 3. 700℃에서 열처리된 LiMn₂O₄의 충방전 용량.
(전류밀도 : 0.1mA/cm², 충방전 범위 : 3.0V ~ 4.3V)

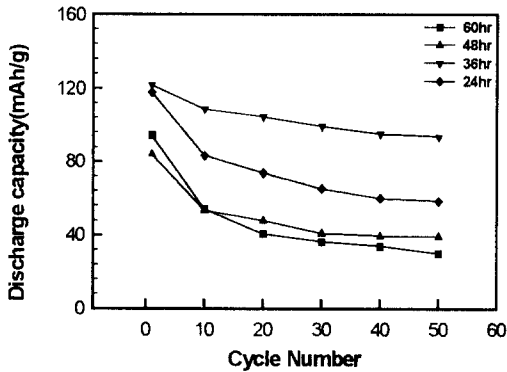
(a) 충전 용량 (b) 방전 용량

Fig. 3. Charge/discharge capacity of LiMn₂O₄ calcined at 700℃.
(current density : 0.1mA/cm², potential range : 3.0V~4.3V)
(a) charge capacity (b) discharge capacity

열처리 조건에 따른 LiMn_2O_4 정극 활물질의 결정 구조와 전기화학적 특성의 변화.....정인성, 송희웅, 이 진, 박계춘, 박복기, 구학본



(a)



(b)

그림 4. 800°C에서 열처리된 LiMn_2O_4 의 충방전 용량. (전류밀도 : $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$, 충방전 범위 : $3.0\text{V} \sim 4.3\text{V}$)

(a) 충전 용량 (b) 방전 용량

Fig. 4. Charge/discharge capacity of LiMn_2O_4 calcined at 800°C . (current density : $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$, potential range : $3.0\text{V} \sim 4.3\text{V}$) (a) charge capacity (b) discharge capacity

활물질은 첫 번째 사이클 충전 용량이 $131\text{mAh}/\text{g}$, 방전 용량이 $121\text{mAh}/\text{g}$ 으로 가장 높고, 10사이클 이후에는 점점 안정화되어 50사이클에서는 $100\text{mAh}/\text{g}$ 정도의 방전 용량을 나타내며, 용량 감소도 다른 정극 활물질에 비해 안정된 특성을 보이고 있다. 이러한 결과는 앞에서 언급하였듯이, 800°C 에서는 spinel 구조가 잘 형성되었으며, X-

선 회절 패턴의 (111)/(311)의 피크비가 0.37로써 양이온 혼합 정도와 결정의 규칙성이 우수하기 때문으로 생각이 되어진다. 이로서, LiMn_2O_4 정극 활물질은 X-선 회절 분석에서 cubic 구조에 기초한 spinel 구조의 형성과 (111)/(311)의 피크의 비가 0.37로 양이온 혼합 정도와 결정의 규칙성이 우수할수록 충방전 특성이나 사이클 안정성이 좋은 것으로 판단할 수 있다.

그림 5는 700°C 와 800°C 에서 제조된 정극 활물질들의 충방전 효율을 나타내고 있다. 그림 5에서 보면, 700°C 와 800°C 에서 제조된 정극 활물질 모두 첫 번째 사이클에서 90% 정도의 충방전 효율 보이고, 10사이클 이후에는 충방전 효율이 97% 이상으로 안정되었다. 그러나, 700°C 60시간과 800°C 60시간에서 제조한 정극 활물질들은 첫 번째 사이클의 충방전 효율이 각각 75%와 88% 정도로 다른 정극 활물질에 비하여 낮았다. 이러한 현상도 모두 정극 활물질의 결정 구조의 형성과 밀접한 관계가 있는 것으로 보여진다. 따라서, 결정 구조가 잘 형성된 정극 활물질은 충방전 용량이나 충방전 효율이 좋지만, 결정 구조가 잘 형성되지 않은 정극 활물질은 충방전 용량이나 충방전 효율이 좋지 않은 것으로 판단되었다.

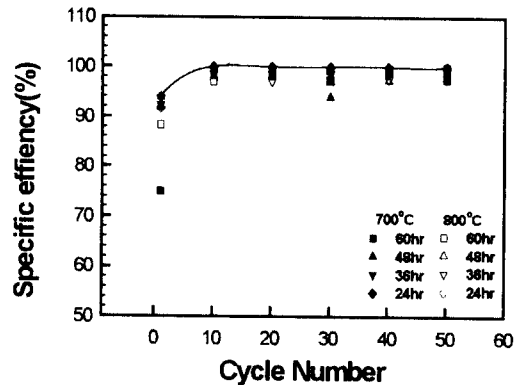


그림 5. 700°C 와 800°C 에서 열처리된 LiMn_2O_4 의 충방전 효율.

Fig. 5. Charge/discharge efficiency of LiMn_2O_4 calcined at 700°C and 800°C , respectively.

그림 6은 700°C 48시간 열처리하여 제조한 정극

과 800℃ 36시간 열처리하여 제조한 정극의 충방전 곡선을 나타내고 있다. 두 정극 모두 충전시에는 약 4.0V와 4.2V 부근에서 평탄 영역을 보이고 방전시에는 약 3.9V와 3.8V 부근에서 평탄 영역을 보이고 있다. 4.0V와 3.8V 부근의 평탄 영역은 단일 cubic구조가 나타나는 부분이고, 4.2V와 3.9V 부근의 평탄 영역은 두개의 cubic구조가 공존하는 부분이다. 평탄 영역이 나타나는 전위가 순환전위전류 특성 시험에서 보았던 산화 환원 피크의 위치와 거의 일치하는 것을 알 수 있다. 이는 Li⁺ 이온의 intercalation/deintercalation되는 위치가 순환전위전류 특성 시험에서는 산화 환원 피크로, 충방전 곡선에서는 평탄 영역으로 나타나기 때문이다.

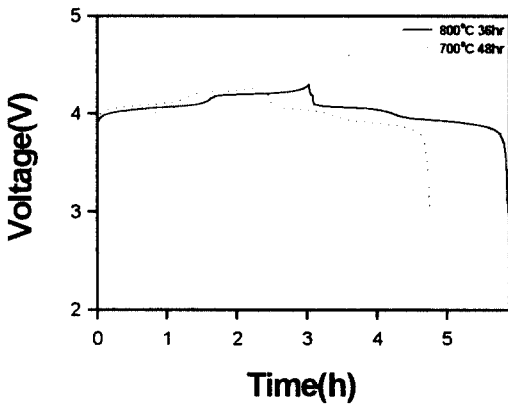


그림 6. 800℃ 36시간 열처리된 LiMn₂O₄ 정극의 충방전 곡선.

Fig. 6. charge/discharge curve of LiMn₂O₄ cathode calcined at 800℃ for 36hr.

3-4. AC Impedance 분석

그림 7은 LiMn₂O₄/Li Cell의 충방전과정동안 싸이클이 진행함에 따라 변화하는 AC Impedance 결과를 나타낸 것이다. 이 때 전해액 임피던스는 30Ω 정도였고, 정극의 초기 임피던스는 200Ω 정도를 나타내다가 10싸이클 후에는 임피던스의 증가폭이 점점 작아지면서 30싸이클 후에는 500~700Ω 정도로 안정되었다. 또한, 각 임피던스에는 정극 내부의 리튬 이온 확산 속도에 의한 warburg 임피던스를 나타내는 45° 정도 기울어진 직선 부분이 보여지고 있으며, 기울어진 정도의 변화는 싸이클에 따라 리튬

이온 확산 속도가 변화하는 것을 의미한다. 충방전 용량은 첫 번째 싸이클에서는 높은 충방전 용량을 보이다가 점점 감소하여 10싸이클 이후에 안정되어 지지만, 전극 내부의 임피던스는 초기에는 낮은 임피던스 값을 나타내다가 점점 증가하여 10싸이클 이후에 안정되어지는 것을 알 수 있었다. 즉, 충방전 용량과 전극 내부의 임피던스는 서로 상반되게 변화하는 것을 알 수 있었다.

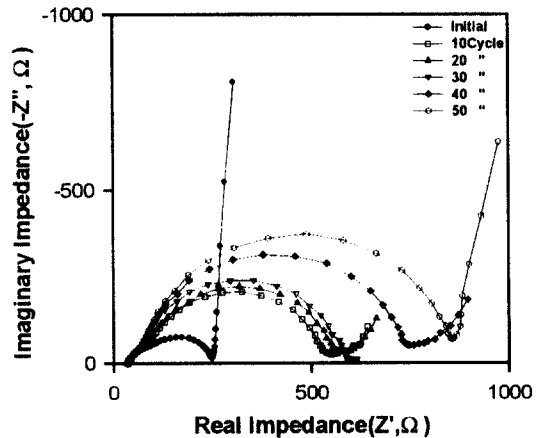


그림 7. LiMn₂O₄/Li cell의 AC 임피던스 분석. (800℃ 36시간 열처리된 LiMn₂O₄ 정극)

Fig. 7. AC impedance of LiMn₂O₄/Li cell. (LiMn₂O₄ cathode calcined at 800℃ for 36hr)

4. 결 론

본 연구에서 제조한 LiMn₂O₄ 정극 활물질에 대한 X-선 회절 분석과 LiMn₂O₄/Li cell의 전기화학적 특성을 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. X-선 회절 분석 결과, 800℃에서 열처리된 정극 활물질은 spinel 구조가 잘 형성되었지만, 700℃에서 제조한 정극활물질은 33° 부근에서 Mn₂O₃ 피크가 나타나며 불완전한 spinel 구조가 형성 되었고, 800℃ 36시간 열처리한 정극 활물질은 (111)/(311) 피크 비가 0.37이었다.
2. 800℃ 36시간 열처리한 정극 활물질로 제조한 LiMn₂O₄/Li cell은 3.0V~4.5V의 범위에서 각각 2개의 산화·환원 피크가 나타나므로, 이 전위 영역에서 산화·환원 반응이 가

열처리 조건에 따른 LiMn_2O_4 정극 활물질의 결정 구조와 전기화학적 특성의 변화.....정인성, 송희용, 이 진, 박계춘, 박복기, 구할본

역적임을 알 수 있었다.

3. 800℃ 36시간 열처리한 정극 활물질이 첫 번째 사이클에서 120mAh/g, 50사이클 이후에는 100mAh/g 정도로 초기 용량의 15%정도 감소한 후 안정화되어 다른 정극 활물질에 비하여 충방전 용량 및 사이클 안정성이 우수하여, 리튬 이온 전지의 정극 활물질로의 응용 가능성이 높은 것으로 판단되었고, 결정 구조 분석에서 (111)/(311) 피크 비가 0.37일 때 전기화학적 특성이 우수함을 확인하였다.
4. AC 임피던스 분석 결과, 전해액 임피던스는 30Ω 정도였고, 정극의 초기 임피던스는 200Ω 정도를 나타내다가 30사이클 후에는 500~700Ω 정도를 나타냈으며, 사이클에 따라 리튬 이온 확산 속도의 변화에 따른 warburg 임피던스가 변화하는 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 한국과학재단 핵심전문연구비 (과제번호 : 961-0915-071-2)에 의해 수행되었음.

참고 문헌

1. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, "LiCoO₂(0 ≤ x ≤ 1) : A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density", Mat. Res. Bull., Vol. 15, pp. 783-789, 1980.

2. B. V. Ratnakumar, G. Nagasubramanian, S. Di Stefano and C. P. Bankston, "Kinetics of Intercalation of Lithium into NbSe₃ and TiS₂ Cathode", J. Electrochem. Soc., Vol. 139, No. 6, pp. 1513-1521, 1992.
3. T. Ohzuku, "Preliminary Results on Synthesis and Characterization of LiCo_{1-x}Ni_xO₂(0 ≤ x ≤ 0.5) for 4-Volt Class of Rechargeable Lithium Cells", Chemistry Express, Vol. 5, No. 10, pp. 733-736, 1990.
4. G. Pistoia, G. Wang and C. Wang, "Li⁺ insertion into Mn spinel phases", solid state Ionics, Vol. 58, pp. 285-292, 1992.
5. G. Pistoia and G. Wang, "Aspects of the Li⁺ insertion into Li_xMn₂O₄ for 0 < x < 1", solid state Ionics, Vol. 66, pp. 135-142, 1993.
6. J. B. Bates, D. Lubben, N. J. Dudney and F. X. Hart, "5 Volt Plateau in LiMn₂O₄ Thin Films," J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 9, pp. L149-L151, 1995.
7. W. Li, K. Kowal and G. C. Farrington, "Mechanism of the Electrochemical Insertion of Lithium into LiMn₂O₄ Spinel", J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 2, pp. 459-465, 1998.
8. 정인성, 구할본, "리튬 이온 전지용 LiMn₂O₄ 정극의 X-선 회절 분석과 충방전 용량과의 관계", 한국전기전자재료학회 춘계 학술대회논문집, 1998.