

리튬 이온 이차전지 Cathode용 $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Nb}_\delta)_2\text{O}_4$ 의 전기적 특성

오용주 · 유광수

서울시립대학교 공과대학 재료공학과
(1998년 6월 30일 접수)

Electrical Characteristics of $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Nb}_\delta)_2\text{O}_4$ Cathode Materials for Li-Ion Secondary Batteries

Yong-Joo Oh and Kwang Soo Yoo

Dept. of Mater. Sci. and Eng., Univ. of Seoul
(Received June 30, 1998)

요 약

LiMn_2O_4 계 리튬이온 2차전지의 cathode재료에 대한 기초연구로서, Mn을 다른 전이금속인 Nb으로 치환하는 방법을 이용하여, $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Nb}_\delta)_2\text{O}_4$ ($\delta=0, 0.05, 0.1, 0.2$)를 고상반응으로 800°C와 1100°C에서 합성하였다. δ 값이 0.1 이상에서는 LiNbO_3 2차상이 나타났으며, 임피던스 특성측정결과 Nb 치환량이 증가함에 따라 입계 비저항이 큰 폭으로 증가하였다. 순수한 LiMn_2O_4 에 비하여 Nb을 미량($\delta=0.05$) 치환하였을 때, 전기전도도는 약간 감소하였지만 충전용량과 방전시 전위평탄전압은 증가하였다.

ABSTRACT

As a basic study for cathode materials of LiMn_2O_4 -based lithium-ion secondary batteries, $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Nb}_\delta)_2\text{O}_4$ ($\delta=0, 0.05, 0.1, 0.2$) materials which Nb is substituted for Mn were synthesized by the solid state reaction at 800°C and 1100°C, respectively. The second phase, LiNbO_3 , appeared above $\delta=0.1$. As the result of impedance analysis, as the amount of substituted Nb increased, the resistivity of grain boundary increased greatly. Compared to undoped- LiMn_2O_4 , the electrical conductivity of $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Nb}_{0.05})_2\text{O}_4$ decreased slightly but its charging capacity and potential plateau increased.

Key words : Secondary batteries, Impedance, LiMn_2O_4

1. 서 론

현대 전자·정보산업의 발달로 소위 3C라고 일컬어지는 Cellular, Camcorder, Computer(Notebook-PC)의 대중화가 이루어지고 있는데, 이들 3C산업의 영원한 숙제인 경량화, 소형화, 포터블화의 해결책은 전지에 있다. 예를 들면, 2차전지 한개가 휴대폰에서 차지하는 비중은 가격의 25%, 무게의 40%일 정도로 상당한 비중을 차지하고 있다. 2차전지(secondary battery) 가운데 휴대용 기기에 쓰이는 전지의 주종은 Ni-Cd, Ni-MH, 리튬이온 전지 3가지 인데, 충전식 전지를 선도한 Ni-Cd전지는 공해물질인 Cd 때문에 Ni-MH전지에 추월당하게 되었으며, 리튬이온전지는 Ni-Cd전지와 비교해 절반이하의 크기와 부피에 동등한 에너지를 저장할수 있는 장점을 가지고 있어 1980년대 후반부터 많은 연구가 이루어지

기 시작하였다.

리튬이온전지는 리튬이온의 삽입과 탈삽입에 의하여 작동되는 전지로, rocking chair라고도 불리운다.¹⁾ 이 전지는 충전시에는 anode로 리튬이온이 삽입되고, 방전시에는 리튬이온이 cathode로 삽입되는 메카니즘으로 작동하는 것으로 cathode(LiMO_2 (M=Ni, Co), LiMn_2O_4),^{2,4)} anode(carbon), 전해질(리튬을 함유한 유기물 또는 고분자), separator(다공성 고분자), safety device(PTC, 과충전 회로 등)로 구성되어 있으며, 전해질의 종류에 따라, 전해질이 액체일 경우에 리튬이온 이차전지, 고분자일 경우에 리튬 폴리머 이차전지로 불린다.

LiMn_2O_4 는 리튬이온 이차전지의 cathode 재료로 현재 상용화되어 있는 LiCoO_2 를 대체할 물질로 LiNiO_2 와 함께 많은 연구가 이루어지고 있는 물질이다. LiCoO_2 는 Sony Energetic Inc.가 1992년에 최초로 상용화한 리

틈이온 이차전지의 cathode 물질로, Co가 희토류금속으로 가격이 비쌀뿐 아니라, 과충전시 유독한 Co_2O_3 와 CoO가 생성되고, 산소의 발생으로 인한 폭발의 위험을 가지고 있으며, 산소의 발생으로 인한 내압의 증가를 감소시키기 위하여 vent cap 등의 부가요소를 설치하여야 하기 때문에, 전지 1 cell을 구성하는데 비용의 증가가 있고, 이러한 단점 때문에 그 대체물질의 개발이 요구되어 왔다. 그리고, LiNiO_2 도 LiCoO_2 와 같이 과충전시 산소의 발생으로 폭발의 위험성을 가지고 있으며, vent cap의 설치가 필요하고, 재료의 합성이 어렵다는 단점을 가지고 있다. 그러나, LiMn_2O_4 는 과충전시 산소의 발생이 없고, 인체에 해로운 물질이 생기지 않을 뿐 아니라, 망간이 풍부한 원소로 상대적으로 저가격이기 때문에, 그 대체 물질로 많은 연구가 진행되고 있다.⁶⁻¹¹ 그러나, LiMn_2O_4 는 이론충전용량이 148 mAh/g으로 LiCoO_2 (274 mAh/g)에 비해 낮고 충방전시 cycle performance가 나쁘다는 단점을 가지고 있다.¹¹⁻¹⁵ Cycle performance가 좋지 않은 이유는, 충방전이 계속됨에 따라, 리튬이온의 삽입으로 인하여 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 가 형성이 되어 정방정(tetragonal)으로 상전이가 일어나기 때문이라고 알려져 있다. 리튬의 삽입에 의하여 Mn이온의 평균 원자가가 3.5 이하로 떨어지고, 강한 Jahn-Teller distortion이 작용하여 결정구조가 입방정(cubic)에서 정방정으로 변형된다. 즉 3가 Mn이온(스피넬에서)의 배열($t^2g \cdot e^g$, high spin)이 octahedral symmetry보다 D4h symmetry로 안정화하는 경향이 있기 때문에, 그 결과로 스피넬에서 octahedra의 강한 elongation으로 c/a 비율이 단위세포당 16% 증가하고 그 증가로 인해 cycling 동안 cathode가 구조적 평형을 유지할수 없기 때문에 충방전용량의 급격한 감소를 가져오는 것으로 알려져 있다. 이 문제점을 개선하기 위하여, 현재 두 가지 방법이 많이 연구되고 있다. 하나는 Mn을 다른 전이원소로 치환하여 Jahn-Teller 효과에 의한 결정구조 전이를 억제하는 것이고, 다른 하나는 소량의 Mn을 Li으로 치환($\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$)하거나 결함스피넬(cation-deficient, $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-2x}\text{O}_4$)을 형성하여 Mn 이온의 평균 원자가를 3.5 이상으로 유지하는 방법이 연구되고 있다.¹⁶⁻¹⁸

본 연구에서는 Mn을 다른 전이금속으로 소량 치환하는 방식을 택하였다. Mn을 다른 전이금속인 Nb으로 소량치환하여 $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Nb}_\delta)_2\text{O}_4$ 분말($\delta=0, 0.05, 0.1, 0.2$)을 합성하고 기본물성을 알아보기 위하여 XRD와 SEM관찰을 하고, Nb 첨가에 따른 전극활물질 자체의 임피던스 특성변화를 살펴보고, 1회 충방전 실험을 하여 임피던스 특성과 충방전 특성의 상관관계를 파악하였다.

2. 실험방법

실험방법의 개요를 Fig. 1에 나타내었다. $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Nb}_\delta)_2\text{O}_4$ 분말($\delta=0, 0.05, 0.1, 0.2$)을 합성하기 위하여 출발 원료로 Li_2CO_3 (99.9%, Cerac), MnO_2 (99.9%, Cerac), Nb_2O_5 (99.95%, Cerac)를 사용하여, δ 가 각각 0, 0.05, 0.1, 0.2이 되도록 화학양론 조성비에 따라 칭량하고, 알루미늄 불을 사용하여 24시간 동안 불밀링한 후, 알루미늄 도가니를 사용하여 공기분위기에서 800 °C에서 24시간 동안 하소를 하여 $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Nb}_\delta)_2\text{O}_4$ 분말($\delta=0, 0.05, 0.1, 0.2$)을 합성하였다. 이 분말을 다시 마노유발로 분쇄한 후, NMP(n-methyl-pyrrolidinone, 99%, Lancaster)용액에 PVDF(Atocem) 분말을 용해시킨 용액을 사용하여 슬러리를 제조하였다. 이때 PVDF의 첨가량은 PVDF대 $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Nb}_\delta)_2\text{O}_4$ 이 질량비로 1:9가 되도록 첨가하였다. 슬러리 제조후, 건조기에서 120°C에서 24시간 동안 건조시킨 후, 건조된 분말을 마노유발을 사용하여 다시 미분쇄한 다음 700 kg/cm²의 압력으로 일축가압성형하여 펠렛형태의 샘플을 제조하였다. 이 샘플들을 200°C/hr의 승온속도로 하여 각각 800°C, 1100°C에서 4시간 동안 소성하였다.

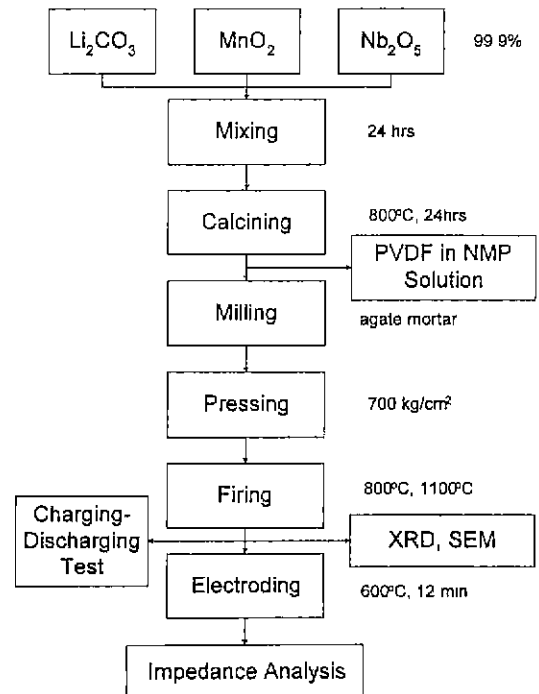


Fig. 1. Flow chart for experimental procedure of $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Nb}_\delta)_2\text{O}_4$.

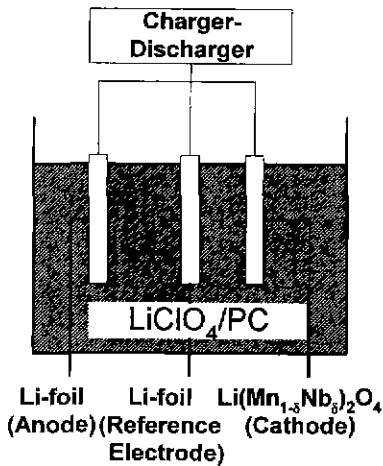


Fig. 2. Schematic diagram of half-cell for charging-discharging test.

이와 같이 준비한 샘플에 대하여 XRD, SEM, 임피던스 특성 측정을 수행하였다. XRD(3000PTS, Seibert) 분석은 분말법으로 $\text{Cu K}\alpha$ radiation을 이용하여 2θ 값이 $20\sim 80^\circ$ 까지 분석을 행하였다. SEM(JSM-5800, Jeol) 관찰은 2000배로 관찰하였고, 임피던스 분석은 Impedance Analyzer(1260A, Solatron)를 이용하여 32 MHz에서 0.1 Hz의 대역 사이에서 수행하였다. 임피던스 측정용 샘플은 1100°C 에서 소성한 펠렛을 사용하였으며, 시편의 양면을 평형하게 연마한 후 Ag paste(T 2082, Ferro)를 바른 다음 600°C 에서 12분 동안 열처리하여 부착하였다. 충방전 실험은 Fig. 2와 같이 Li 금속 foil을 anode와 reference electrode로 하는 반쪽 전지를 구성하여 2시간 step으로 측정하였다. 이때, anode와 reference electrode 사이의 간격은 1.5 cm, cathode와 reference electrode 사이의 간격은 1.0 cm로 하였다. 충방전용 cathode의 제조는 1100°C 에서 4시간 소성한 샘플을 마노유발로 분쇄한 후, $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Nb}_\delta)_2\text{O}_4$:카본:PVDF를 93:5:2의 질량비로 하여, NMP용액에 PVDF를 용해시킨 용액을 사용하여 슬러리를 제조한 후, 1 cm^2 의 ex-met(SUS 316, 325 mesh)에 도포한 후, 진공 건조기로 120°C 에서 1시간 동안 건조시켜서 제조하였다. 이때 사용한 카본은 acetylenized carbon black(99.99%, Alfa)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기본물성분석

Fig. 3과 4는 800°C 에서 24시간 동안 유지시켜 $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Nb}_\delta)_2\text{O}_4$ ($\delta=0, 0.05, 0.1, 0.2$)를 합성한 후, 각각 800°C 와

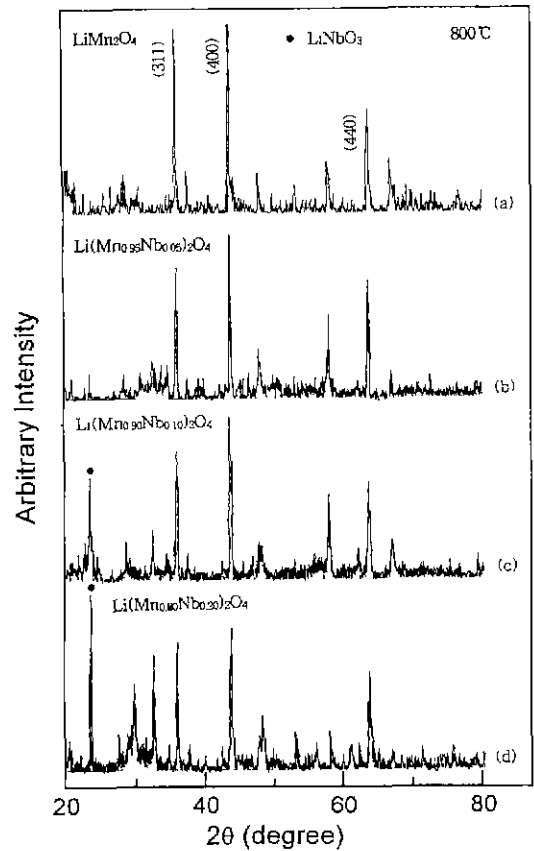


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Nb}_\delta)_2\text{O}_4$ fired at 800°C .

1100°C 에서 4시간 소성한 샘플들의 XRD 패턴이다. 800°C 에서 4시간 소성한 샘플에서는 순수한 LiMn_2O_4 의 경우 주 peak인 (311), (400), (440)면의 intensity가 각각 2θ 가 36.095, 43.871, 63.941에서 강하게 나타나고 있다. 그러나 Nb의 치환량이 증가할수록 LiMn_2O_4 의 (311), (400), (440)면의 intensity가 약화되고 그 외의 다른 물질로 사료되는 peak들이 나타나고 있음을 알 수 있었다. 1100°C 에서 소성한 샘플은 순수한 LiMn_2O_4 의 경우 800°C 에서 합성한 샘플과 비슷한 peak를 나타내었으며, Nb의 치환량이 증가함에 따라 LiMn_2O_4 의 주 peak들의 약화가 800°C 에서 소성한 sample들보다 심해지고 $\delta=0.2$ 인 경우에는 (400)면과 (440)면의 peak가 사라졌다. 즉, Nb이 과량 치환될 때에는 스피넬 구조의 $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Nb}_\delta)_2\text{O}_4$ 가 합성되지 않으며, Fig. 3과 4의 (c)와 (d)에서 볼 수 있듯이 2차상 LiNbO_3 가 생성된다.

Fig. 5는 1100°C 에서 4시간 소성한 펠렛의 SEM 사진으로 Nb로 치환되지 않은 순수한 LiMn_2O_4 샘플의 경우는 약 $10\ \mu\text{m}$ 이내의 입자가 치밀한 구조를 이루고 있는

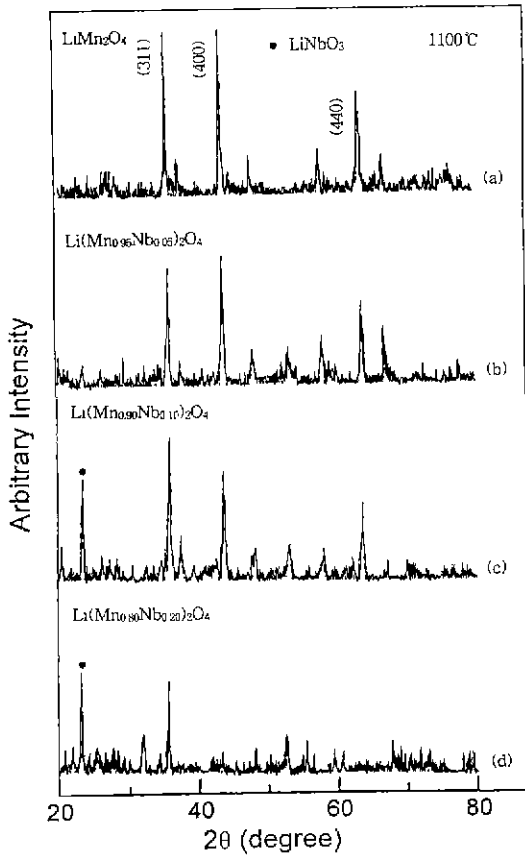


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $\text{Li}(\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_4$ fired at 1100°C .

며, Nb이 0.05 치환된 경우에도 순수한 LiMn_2O_4 와 비슷한 미세구조를 보이고 있다. 그러나, Nb이 0.1 치환된 경우부터는 입계부근에 상당량의 기공과 2차상으로 사료되는 물질들이 보이기 시작하고, Nb이 0.2 치환된 경우에는 앞의 (a)~(c)와는 전혀 다른 미세구조를 나타내고 있다. 이 결과는 Fig. 4(d)의 XRD 패턴에서의 같이 스피넬 구조의 $\text{Li}(\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_4$ 가 합성되지 않은 것과 일치하고 있다.

Nb 치환량의 증가에 따른 XRD, SEM 분석결과, $\text{Li}-\text{Mn}_2\text{O}_4$ 에 Nb의 고용한계는 0.1 이하인 것으로 사료된다.

3.2. 전기적 특성평가

3.2.1. 임피던스 특성

서로 다른 크기의 샘플에 대한 전기적 특성을 상호비교하기 위하여 각 샘플의 복소 비저항(complex resistivity)에 대한 Cole-Cole plot을 하였다. Nb이 치환될 수록 입계의 비저항 증가에 따라 샘플전체의 비저항이

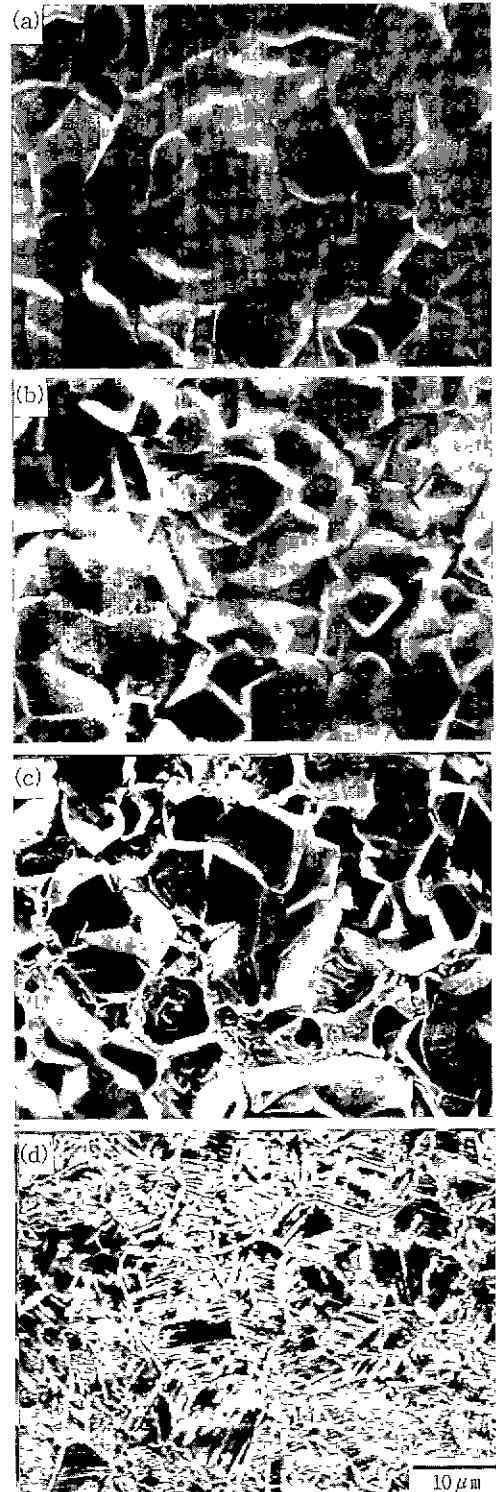


Fig. 5. Scanning electron micrographs of the $\text{Li}(\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x)_2\text{O}_4$ (a) $\delta=0$, (b) $\delta=0.05$, (c) $\delta=0.1$ and (d) $\delta=0.2$ fired at 1100°C .

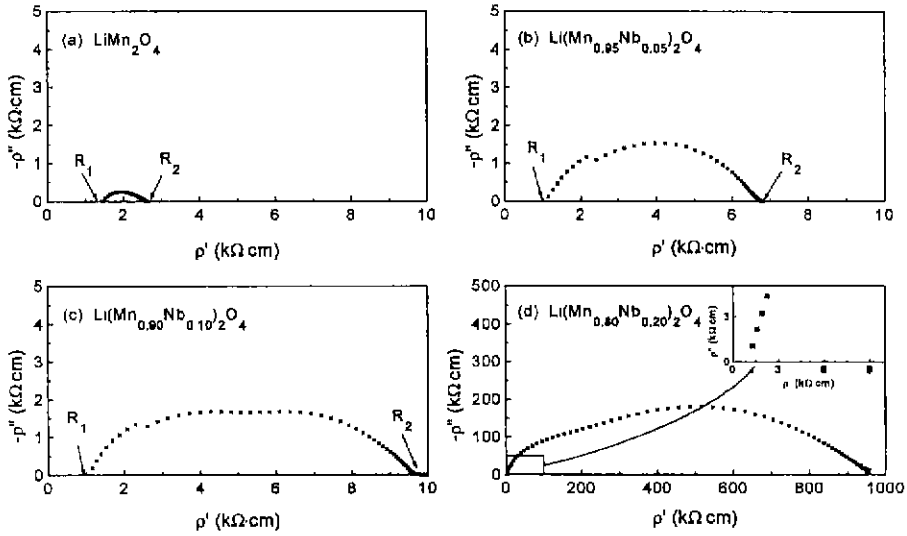


Fig. 6. Impedance spectra of $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Nb}_{\delta})_2\text{O}_4$ ($\delta=0, 0.05, 0.1, 0.2$).

상당히 증가함을 알 수 있다. Nb이 치환되지 않은 경우에 입계(grain boundary)의 비저항은 약 $1160 \Omega \cdot \text{cm}$ ($R_{gb}=R_2-R_1$ in Fig. 6(a))이나, Nb이 치환될수록 큰 폭으로 증가하였는데, 그 이유는 Nb이 치환됨에 따라 LiNbO_3 와 같은 2차상의 생성과 기공의 발생 때문인 것으로 사료된다. 그러나 Nb이 치환되면서 입자(grain interior)의 비저항은 순수한 LiMn_2O_4 에 비해서 작은 값을 가지나, Nb의 치환량에 상관없이 비슷한 비저항값을 보이고 있다. Fig. 7은 순수한 LiMn_2O_4 와 Nb이 미량($\delta=0.05$) 치환된 경우의 복소 비저항 스펙트럼을 확대한 것이다. LiMn_2O_4 의 경우에 입자의 비저항이 약 $1400 \Omega \cdot \text{cm}$ ($R_g=R_1$ in Fig. 6(a))이나, Nb이 치환된 경우에 입자의 비저항은 약 $1000 \Omega \cdot \text{cm}$ 로 약 $400 \Omega \cdot \text{cm}$ 정도 감소하였다.

Nb의 치환에 따라 입계 비저항의 급격한 증가로 인하

여 샘플 전체의 비저항 역시 큰 폭으로 증가하여 전기전도도가 감소하였다. 순수한 LiMn_2O_4 의 경우에 실온에서 전기전도도는 $3.8 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 인데 비하여, Nb 치환량의 변화, 즉, δ 값이 0.05, 0.1, 0.2로 증가함에 따라 전기전도도는 각각 1.5×10^{-4} , 1.0×10^{-4} , $1.0 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 으로 감소하였으며, Nb이 0.2 치환된 샘플은 전기전도도가 너무 낮아 cathode 재료로 사용이 불가능한 것으로 생각된다. Fig. 6의 (c)와 (d)에서 입계 비저항의 큰 증가는 Fig. 5의 SEM 사진에서도 알 수 있듯이 기공의 발생과 치밀하지 못한 미세구조의 영향인 것으로 사료되는데, 이는 Brailsford 등¹⁰⁾의 기공 변화에 따른 입계 임피던스 분석결과와도 일치한다.

Fig. 8은 Impedance Analyzer(Solatron 1260A)의 ZView 프로그램²⁰⁾으로 시뮬레이션한 등가회로로, $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Nb}_{\delta})_2\text{O}_4$ 샘플 모두 입자의 저항과 입계의 저항 및

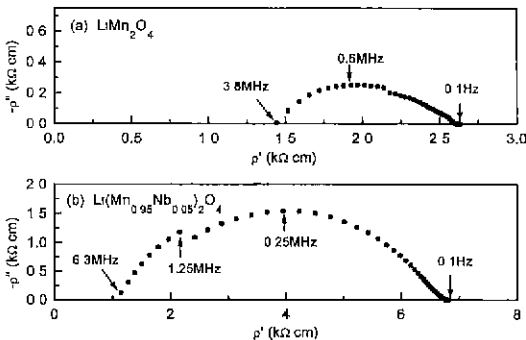


Fig. 7. Impedance spectra of $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Nb}_{\delta})_2\text{O}_4$ ($\delta=0, 0.05$).

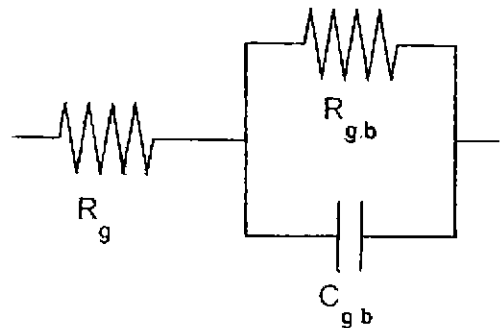
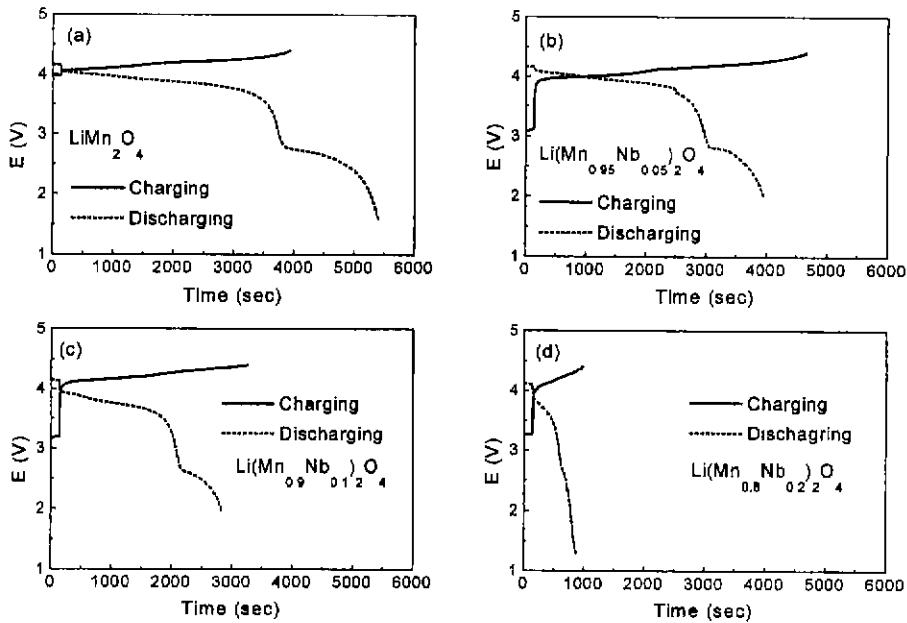


Fig. 8. Equivalent circuit of $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Nb}_{\delta})_2\text{O}_4$ simulated by ZView20).

Table 1. The Results of the Impedance Spectra of $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Nb}_\delta)_2\text{O}_4$ Fitted by ZView Program

| Composition | $R_g(\Omega)$ | $R_{gb}(\Omega)$ | $C_{gb}(\text{F})$ | $R_{\text{sample}}^a(\Omega)$ | $\sigma_{\text{sample}}^b(\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ |
|---|---------------|------------------|-------------------------|-------------------------------|---|
| LiMn_2O_4 | 250.6 | 124.0 | 4.986×10^{-9} | 374.6 | 3.95×10^{-4} |
| $\text{Li}(\text{Mn}_{0.95}\text{Nb}_{0.05})_2\text{O}_4$ | 309.3 | 971.1 | 5.154×10^{-10} | 1280.4 | 1.56×10^{-4} |
| $\text{Li}(\text{Mn}_{0.9}\text{Nb}_{0.1})_2\text{O}_4$ | 219.9 | 913.3 | 0.006×10^{-9} | 1133.2 | 1.15×10^{-4} |
| $\text{Li}(\text{Mn}_{0.8}\text{Nb}_{0.2})_2\text{O}_4$ | 434.3 | 82192.0 | 8.964×10^{-11} | 82626.3 | 1.56×10^{-6} |

a. $R_{\text{sample}} = R_g + R_{gb}$, b. $\sigma_{\text{sample}} = \frac{d}{R_{\text{sample}} \cdot A}$ (A =electrode area, d =thickness of the sample).

**Fig. 9.** Charge-discharge curves of $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Nb}_\delta)_2\text{O}_4$ ($\delta=0, 0.05, 0.1, 0.2$).

정전용량(capacitance)로 구성되어 있음을 알 수 있다. Table 1은 Fig. 8의 등가회로로 fitting하여 계산한 결과로, 입자의 저항값, 입계의 저항 및 정전용량, 전체저항, 전기전도도를 나타내었다.

3.2.2. 충방전 시험

Fig. 9는 $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Nb}_\delta)_2\text{O}_4$ 전극의 충전 및 방전 용량에 따른 첫번째 충방전 곡선을 나타낸다. 이때 사용한 시료는 임피던스분석에 사용한 샘플과 동일한 1100°C 에서 소성한 분말을 사용하였다. Fig. 9(a)~(c)에 있어서, 충전용량은 각각 81.1, 95.9, 67.2 mAh/g으로 이론용량(148 mAh/g)의 55, 65, 45%에 해당되며, 방전시 전위 평탄영역(potential plateau)은 각각 3.88, 3.94, 3.74 V로 나타났다. 순수한 LiMn_2O_4 에 비하여 Nb를 미량($\delta=0.05$) 치환하였을 때 충전용량과 전위평탄영역은 모두 증가하였으나, $\delta=0.1$ 일 때에는 오히려 감소하는 현상을 보였으며, Fig. 9(d)에서와 같이 $\delta=0.2$ 일 때에는 매우 불량하였다.

4. 결 론

이상에서와 같이 리튬이온 이차전지의 cathode 재료로 LiMn_2O_4 에서 Mn 대신 다른 전이금속 Nb를 소량 치환하여 기본 물성과 전기적 특성을 살펴보았다.

XRD 분석결과, $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Nb}_\delta)_2\text{O}_4$ 에서 $\delta=0.1$ 상에서는 2차상 LiNbO_3 가 나타났으며, $\delta=0.2$ 일 때에는 1100°C 에서 스피넬구조의 $\text{Li}(\text{Mn}_{1-\delta}\text{Nb}_\delta)_2\text{O}_4$ 가 합성되지 않았다. SEM을 이용한 미세구조 관찰에서도 Nb이 0.2 치환되었을 때에는 많은 기공의 발생과 다른 샘플에 비하여 전혀 다른 구조가 관찰되었다. 복소 임피던스분석에 의하면, LiMn_2O_4 에서 Mn 대신 Nb를 미량 치환한 경우에 Nb의 치환양에는 상관없이 입자의 비저항은 Nb 치환시 약 $400 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 감소를 보여주었으나, 입계저항의 급격한 증가로 인한 전체저항의 증가로 Nb의 첨가량이 증가할수록 전기전도도는 감소하였다. 순수한 LiMn_2O_4 에 비하여, Nb를 미량($\delta=0.05$) 치환시 충전용량

은 81.1에서 95.9 mAh/g, 방전시 전위평탄영역은 3.88에서 3.94 V로 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단(특정기초연구 과제번호 97-03-00-05-01-3)의 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. V. Manev, A. Momchilov and A. Kozawa, "Synthesis of LiMn_2O_4 for Rechargeable Lithium-Ion Battery," *Progress in Batteries & Battery Materials*, **14**, 102-124 (1995).
2. Y. Gao and J. R. Dahn, "Synthesis and Characterization of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ for Li-Ion Battery Applications," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(1), 100-114 (1996).
3. K. A. Striebel, C. Z. Deng, S. J. Wen and E. J. Cairns, "Electrochemical Behavior of LiMn_2O_4 and LiCoO_2 Thin Films Produced with Pulsed Laser Deposition," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(6), 1821-1827 (1996).
4. N. Kumagai, T. Fujiwara, K. Tanno and T. Horiba, "Physical and Electrochemical Characterization of Quaternary Li-Mn-V-O Spinel as Positive Materials for Rechargeable Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(3), 1007-1013 (1996).
5. M. M. Thackeray, "Structural Considerations of Layered and Spinel Lithiated Oxides for Lithium Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(8), 2558-2563 (1995).
6. L. Guohua, H. Ikuta, T. Uchida and M. Wakihara, "The Spinel Phases $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (M=Co, Cr, Ni) as the Cathode for Rechargeable Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(1), 178-182 (1996).
7. S. Bach, J. P. Pereira-Ramos and N. Baffier, "Rechargeable 3V Li Cells Using Hydrated Lamellar Manganese Oxide," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(11), 3429-3434 (1996).
8. A. Yamada, K. Miura, K. Hinokuma and M. Tanaka, "Synthesis and Structural Aspects of $\text{LiMn}_2\text{O}_{4-z}$ as a Cathode for Rechargeable Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(7), 2149-2156 (1995).
9. Y. Xia and M. Yoshio, "An Investigation of Lithium Ion Insertion into Spinel Structure Li-Mn-O Compounds," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(3), 825-833 (1996).
10. S. Bach, J. P. Pereira-Ramos and N. Baffier, "A New MnO_2 Tunnel Related Phase as Host Lattice for Li Intercalation," *Solid State Ionics*, **80**, 151-158 (1995).
11. L. Chen, X. Huang, E. Kelder and J. Schoonman, "Diffusion Enhancement in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$," *Solid State Ionics*, **76**, 91-96 (1995).
12. J. Barker, R. Koksang and M. Y. Saidi, "Lithium Insertion in Manganese Oxides: A Model Lithium Ion System," *Solid State Ionics*, **82**, 143-151 (1995).
13. Y. Gao and J. R. Dahn, "The High Temperature Phase Diagram of $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ and Its Implications," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(6), 1783-1788 (1996).
14. J. B. Soupart and J. C. Rousche, "Orthorhombic LiMnO_2 as a High Capacity Cathode for Li-Ion Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(9), 2906-2910 (1995).
15. R. J. Gummow and M. M. Thackeray, "An Investigation of Spinel-Related and Orthorhombic LiMnO_2 Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **141**(5), 1178-1182 (1994).
16. K. Amine, H. Tnkamoto, H. Yasuda and Y. Fujita, "A New Three-Volt Spinel $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ for Secondary Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(4), 1607-1613 (1996).
17. W. Liu, K. Kowal and G. C. Farrington, "Electrochemical Characteristics of Spinel Phase LiMn_2O_4 -Based Cathode Materials Prepared by the Pechini Process," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(11), 3590-3596 (1996).
18. G. Pistoia, A. Antonini and D. Zane, "Synthesis of LiMnO_2 and its Characterization as a Cathode for Rechargeable Li Cells," *Solid State Ionics*, **78**, 115-122 (1995).
19. A. D. Brailsford and D.K. Hohnke, "The Electrical Characterization of Ceramic Oxides," *Solid State Ionics*, **11**, 133-142 (1983).
20. ZView for Windows, Impedance/Gain Phase Graphing and Analysis Software, Operating Manual, version 1.4, p. 7.1, Scribner Associates, Inc., Charlottesville, 1996.