Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 12, No. 1, 2009, 81-87

표면코팅을 통한 $LiMn_2O_4$ 양극의 고온성능 개선

이길원 · 이종화 · 류지헌† · 오승모*

서울대학교 화학생물공학부 및 에너지 변환 저장 연구센터
†한국산업기술대학교 지식기반기술 · 에너지대학원

(2009년 1월 30일 접수 :2009년 2월 9일 채택)

Improvement of High-Temperature Performance of $LiMn_2O_4$ Cathode by Surface Coating

Gil-Won Lee, Jong-Hwa Lee, Ji Heon Ryu†, and Seung M. Oh*

Department of Chemical and Biological Engineering and Research Center for Energy Conversion & Storage, Seoul National University, Seoul 151-744, Korea
†*Graduate School of Knowledge-Based Technology and Energy, Korea Polytechnic University, Siheung, Gyeonggi, 429-793, Korea*

(Received January 30, 2009 : Accepted February 9, 2009)

초 록

리튬 이차전지의 양극 활물질인 스피넬 망간산화물($LiMn_2O_4$, LMO) 표면에 ITO(indium tin oxide) 를 코팅하여, 고온(55°C)에서 사이클 수명과 속도특성을 조사하였다. 정전류·정전압 충방전 실험의 결과, ITO가 코팅되지 않은 LMO 전극의 표면에서 고온·고전압 조건에서 전해질이 분해하여 피막이 형성되고, 이 피막의 저항으로 인하여 분극현상(polarization)이 심하게 발생하였다. 그러나, ITO가 2 mol% 이상 코팅된 LMO의 경우 양극 활물질과 전해질과의 직접적인 접촉 면적이 줄어들어, 전해질의 분해가 감소하였고 내부저항에 의한 분극 현상 또한 현저히 감소하였다. 이러한 결과, ITO가 코팅된 전극의 충방전에 따른 가역성이 코팅되지 않은 LMO에 비해 크게 향상되었다. 적외선 분광기를 이용하여 ITO가 코팅된 LMO 표면에서 피막형성이 감소함을 확인하였다. ITO의 코팅으로 LMO 전극의 속도특성도 크게 향상되었는데, 이는 저항이 큰 피막형성이 억제된다는 점과 ITO의 전기전도도가 크다는 사실로 설명할 수 있다.

Abstract : An indium-tin oxide (ITO) coated spinel manganese oxide ($LiMn_2O_4$, LMO) is prepared and its high-temperature (55°C) cycle performance and rate capability are examined. A severe electrolyte decomposition and film deposition is observed on the un-coated $LiMn_2O_4$ cathode, which leads to a significant electrode polarization and capacity fading. Such an electrode polarization is, however, greatly reduced for the ITO-coated (> 2 mol%) LMO cathode, which leads to an improved cycle performance. This can be rationalized by a suppression of electrolyte decomposition, which is in turn indebted to a decrease in the direct contact area between LMO and electrolyte. The suppression of film deposition on the ITO-coated LMO cathode is confirmed by infra-red spectroscopy. The rate capability is also improved by the surface coating, which may be resulted from a suppression of resistive film deposition and high electric conductivity of ITO itself.

Keywords : Lithium-ion batteries, Cathode, $LiMn_2O_4$, Indium-tin oxide (ITO), Surface coating.

*E-mail: seungoh@snu.ac.kr

1. 서 론

스피넬 구조를 갖는 $LiMn_2O_4$는 다른 재료들보다 가격이 싸고, 독성이 없어서 친환경적이며, 합성이 용이하다는 장점을 가지고 있다.[1-3] 그러나 $LiMn_2O_4$는 다른 양극 재료들에 비해 상대적으로 용량이 적고 충방전에 따른 용량감소 문제를 지니고 있어 이에 대한 해결책이 모색되어 왔다.[4] 특히 고온에서 Mn 용해 및 전해질 분해에 기인한 용량감소가 큰 문제점으로 지적되고 있다.[5]

4 V급 $LiMn_2O_4$의 용량감소 원인에 대해서는 여러 가지의 주장들이 제기되고 있다. Tarascon 등은 스피넬 격자 내 Li과 Mn 이온 사이 양이온 자리바꿈(cation mixing)에 의해서 용량감소가 유발되며, 이 현상의 증거로 4.5 V (*vs.* Li/Li^+) 에서 산화/환원 피크를 제시하였다.[6-7] Dahn 등은 스피넬 양극과 전해질과의 반응에 의해서 발생하는 스피넬 격자 내 산소 이온의 결함으로 설명하였고, 이 근거로 3.3 V에서 전위평탄부분(voltage plateau)을 제시하였다.[8-9] Yoshio 등은 이상반응(two-phase reaction)이 진행되는 전압구간에서 구조적 불안정에 의해 용량감소가 일어난다고 주장하였다.[10] 또한 Thackeray 등은 Mn^{3+} 이온이 불균등화 반응(disproportionation)에 의해 Mn^{2+}/Mn^{4+} 이온으로 환원/산화되고 이에 의한 활물질 손실이 용량감소를 야기한다고 주장하였다.[4] 그리고 Oh 등은 Mn 용해로 인한 활물질 손실과 분극(polarization) 증가에 의해 용량감소가 일어난다고 주장하였다.[11] 이러한 스피넬의 용량감소를 해결하기 위한 방안으로 Mn 이온의 일부를 다른 금속이온으로 치환한 $LiM_yMn_{2-y}O_4$ (M = Li, B, Al, Cr, Co, Ni)을 합성하여 방전용량 저하를 완화시켰다.[12-13] 최근에는 전극과 전해질간의 반응에 의한 표면 특성의 변화가 전극 성능에 큰 영향을 미치며, 표면 개질에 의해서 기존 양극 활물질의 성능을 크게 향상시킬 수 있다는 것이 보고되었다. Al_2O_3, ZrO_2, ZnO, Co_3O_4 등 금속 산화물로 $LiMn_2O_4$ 입자를 코팅하여 가역성을 향상 시킨 연구가 활발히 진행되었다.[14-17]

본 연구에서는 $LiMn_2O_4$의 용량감소 원인 중 하나로 알려진 전해질의 분해와 피막 형성,이에 따른 전극의 분극 현상을 억제하기 위한 방안으로, 후 열처리 방식으로 ITO (indium tin oxide, SnO_2-doped In_2O_3)가 코팅된 $LiMn_2O_4$를 제조하였다. ITO의 코팅에 따른 전해질 분해/피막 형성/분극의 변화를 전기화학 측정법, 적외선 분광기를 이용하여 조사하였다. 또한 ITO의 전기전도도가 10^2~10^4 Scm^{-1}로 비교적 높다는 사실을 감안하여, ITO의 코팅으로 $LiMn_2O_4$ 전극의 속도특성 향상 여부도 조사하였다.

2. 실험방법

ITO가 코팅된 $LiMn_2O_4$를 합성하기 위해서, In과 Sn의 몰비가 9 : 1이 되도록 $In(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$(Aldrich, 99.9%)와 $Sn(Ot\text{-}Bu)_4$(Aldrich, 99.99+%)을 ethanol에 녹여 ITO-coating 용액을 제조하였다. 여기에 $LiMn_2O_4$(Merck Co.) 분말을 분산시킨 후 교반하였다. 이때 ITO의 함량이 1, 2, 3, 4 mol%가 되도록 조성을 조절하였다. 회전식 증발건조기(rotary evaporator)에서 ethanol을 일부 제거한 후, 150°C 에서 30분간 열처리를 하여 ethanol을 완전히 제거하였다. 이후 ITO의 형성을 위해 500°C 에서 6시간 동안 열처리를 하였다. 이렇게 제조한 분말을 유발에서 분쇄하여 ITO가 코팅된 $LiMn_2O_4$를 얻었다. Fig. 1에 합성 과정의 모식도를 나타내었다. $LiMn_2O_4$ 입자의 표면 형태를 확인하기 위해서 JEOL(Model JSM-6700F) 사의 전계 방사형 주사전자현미경(field-emission scanning electron microscope, FE-SEM)을 이용하였으며, 코팅된 물질의 두께 및 모양을 관찰하기 위해서 Philips Electron Optics(model CM-20)사의 투과 전자현미경(transmission electron microscope, TEM)을 이용하였다.

$LiMn_2O_4$ 또는 ITO가 코팅된 $LiMn_2O_4$를 양극 활물질로 사용하여 복합전극을 제조하였다. 활물질, 도전재 (Super P) 그리고 결합제(poly(vinyledienfluoride), PVdF)를 92 : 4 : 4의 무게비로 정량한 후, NMP(1-methyl-2-

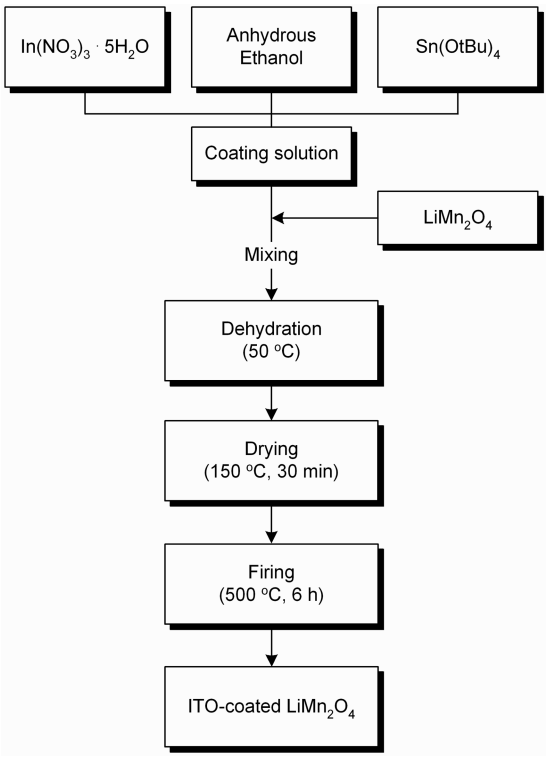

Fig. 1. Schematic diagram for the preparation of ITO-coated $LiMn_2O_4$ powder.

pyrrolidinone, Aldrich) 를 분산매로 사용하여 homogenizer (Iuchi co. model CM-200)를 이용하여 혼합한 후 슬러리를 제조하였다. 이를 Al foil에 film coater(Tester Sangyo Co. model PI-1210) 를 이용하여 40~50 μm 정도의 두께로 도포한 후, 120°C에서 건조시켜 극판을 제조하였다. 이렇게 제조한 극판을 roll press(Kum-Mc Machinery Co.) 를 이용하여 30~35 μm 정도의 두께로 압착한 후, 지름 1.1 cm 의 punch로 뚫어서 양극으로 사용하였다. 음극으로 Li foil(Cyprus Foote Mineral Co.)을, 전해질로는 EC (ethylene carbonate) + DMC (dimethyl carbonate) (1 : 2 v/o)/1.0 *M* $LiPF_6$를, 분리막으로 다공질의 PP (polypropylene) 을 사용하여, CR2032 형태의 coin-cell (Hoshen Co. Japan) 을 이용하여 2극셀을 아르곤이 채워진 드라이 박스에서 제조한 후에 고온(55°C)에서 전기화학 실험을 수행하였다.

전지의 충방전 실험은 정전류 방식(CC, constant current)으로 0.5 $mAcm^{-2}$ (*C*/2 rate)의 정전류를 충전과 방전 시에 인가하였다. 속도특성 조사를 위하여 0.2 $mAcm^{-2}$ (*C*/5 rate)~3 $mAcm^{-2}$ (3*C* rate) 범위에서 전류밀도를 변화시켰다. 방전(환원) cut-off 전압은 3.4 V (*vs.* Li/Li^+) 로, 충전(산화) cut-off 전압은 4.3 V (*vs.* Li/Li^+)로 각각 고정하였다. 충방전 실험은 Wonatec(Model WBC-3000) 사의 정전류/정전위 제어가 가능한 충방전기를 이용하였다.

충방전 후 전해질 분해반응으로 인하여 양극 활물질 표면에 생성되는 피막의 상태를 확인하기 위하여, Bomen사 (Model DA 8)의 적외선분광기(Fourier-transform infrared spectrometer, FT-IR)를 이용하였다. 시료는 충방전 전후의 전지를 드라이 박스 내에서 분해하고 진공오븐에서 12시간 건조한 후에, KBr 분말과 시료의 비가 100 : 1가 되도록 혼합한 후 pellet으로 제조하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 ITO가 $LiMn_2O_4$의 표면에 코팅 되었음을 확인하기 위하여 FE-SEM 사진을 촬영한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 2(a)와 2(b)에서 알 수 있듯이 $LiMn_2O_4$ 입자는 거친 표면을 가지고 있다. Fig. 2(c)와 2(d)는 ITO가 코팅된 $LiMn_2O_4$ 입자의 사진으로, 동일한 배율로 촬영한 Fig. 2(b)와 2(d)를 비교하였을 때, 코팅된 입자의 경우 크기가 더 큰 입자들이 $LiMn_2O_4$ 표면에 분포하고 있어

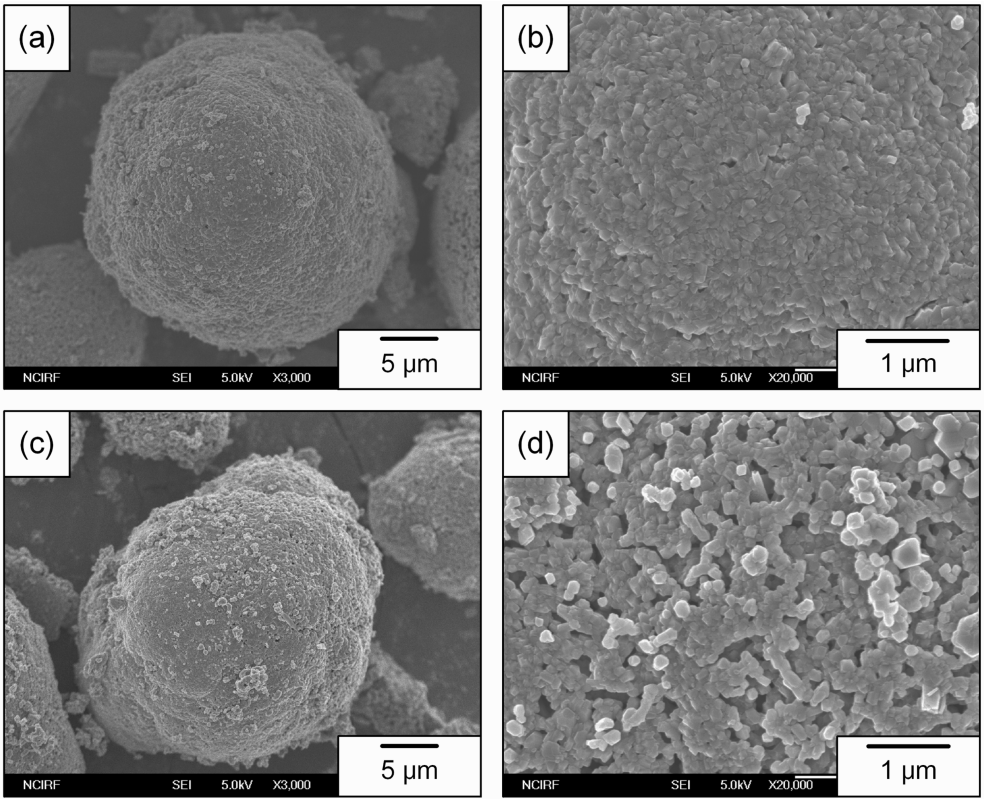

Fig. 2. FE-SEM images of the sample powders: (a) and (b); $LiMn_2O_4$, and (c) and (d); 2 mol% ITO-coated $LiMn_2O_4$.

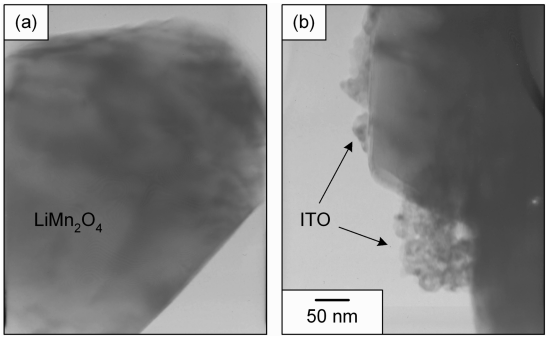

Fig. 3. TEM images of the sample powders: (a); $LiMn_2O_4$ and (b); 2 mol% ITO-coated $LiMn_2O_4$.

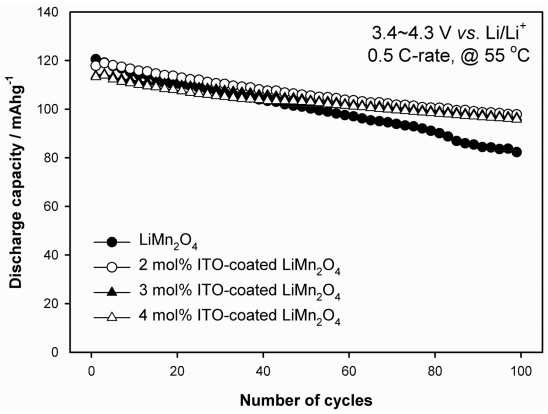

Fig. 4. Discharge capacity observed with $Li/LiMn_2O_4$ and Li/ITO-coated $LiMn_2O_4$ cells at 55°C with 0.5 *C*-rate according to the cycle number.

ITO가 코팅되었음을 유추할 수 있다. 또한 ITO가 $LiMn_2O_4$ 입자표면의 대부분을 코팅하고 있음을 알 수 있다. 코팅된 층의 두께와 모양을 확인한 TEM 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 사진에서 보듯이, 다소 불규칙적이나 $LiMn_2O_4$ 입자 표면에 ITO가 50 nm정도로 코팅되어 있음을 확인할 수 있다.

Fig. 4에 코팅하지 않은 $LiMn_2O_4$와 ITO가 코팅된 $LiMn_2O_4$의 사이클 성능을 비교하였다. Fig. 4에 제시한 결과는 초기 두 사이클은 전극의 안정화를 위하여 0.2 *C* 조건에서 충방전한 후, 3번째 사이클부터 0.5 *C* 조건으로 100회 충방전을 수행하였을 때 사이클에 따른 방전용량을 비교한 그래프이다. 100회 충방전 하였을 때, 코팅되지 않은 경우는 초기용량의 68%를 유지한 반면, 2~4 mol% ITO로 코팅한 경우는 83%를 유지하고 있다. 즉, ITO로 표면을 코팅한 경우 가역성이 향상됨을 확인할 수 있다. 그러나 2 mol% 이상으로 코팅한 경우에 코팅 양에 따른 사이클 특성의 차이는 크지 않음을 알 수 있다.

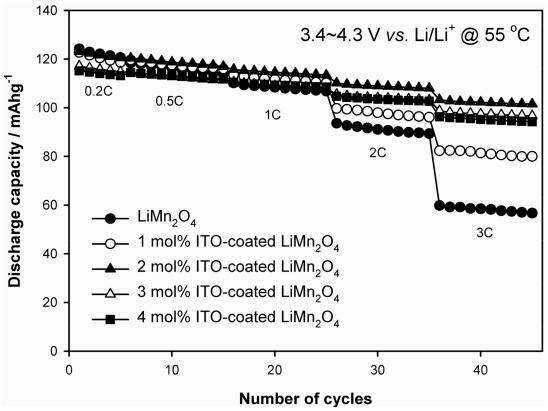

Fig. 5. Rate capability observed with $Li/LiMn_2O_4$ and Li/ITO-coated $LiMn_2O_4$ cells at 55°C. The *C*-rate is indicated in the inset.

$LiMn_2O_4$의 전기 전도도는 $10^{-4}Scm^{-1}$ 정도이나, ITO는 10^2~$10^4 Scm^{-1}$로 높은 전기전도도를 가지고 있다. ITO로 $LiMn_2O_4$를 코팅함으로써, 일반적인 금속산화물의 코팅 효과뿐만 아니라 전자전달이 유리해질 수 있기 때문에 전극의 속도특성에서도 좋은 효과를 기대할 수 있다. $LiMn_2O_4$와 ITO가 코팅된 $LiMn_2O_4$를 양극 활물질로 이용하여 정전류방식으로 고온(55°C)에서 충방전 속도를 변화하며 충방전 실험을 수행한 결과 (Fig. 5), 코팅하지 않은 $LiMn_2O_4$는 0.2 *C*에 비해 3 *C*일 경우 48%의 방전 용량을 보인 반면, 2 mol% ITO가 코팅된 경우는 84%의 성능을 유지하였다. 코팅된 ITO의 양에 따라 비교해보면, 1 mol%의 ITO가 코팅된 경우는 0.2 *C*에 비해 3 *C*일 때 66%의 성능만을 유지했지만 2~4 mol%의 경우는 모두 84% 이상의 성능을 유지하였다. 하지만, ITO의 코팅양이 증가하게 되면 전극의 무게당 용량이 감소하므로, 2 mol%의 ITO를 코팅하는 것이 최적이라 할 수 있다. 이와 같은 ITO의 코팅에 따른 속도특성의 향상은 먼저 ITO의 높은 전기 전도도에 기인한다고 설명할 수 있으나, 후에 제시할 저항이 큰 피막형성의 억제라는 측면에서도 설명이 가능하다.

$LiMn_2O_4$와 ITO가 코팅된 $LiMn_2O_4$ 양극에서 전해질 분해 정도를 비교하기 위해서, 정전류·정전압(constant current/constant voltage, CC/CV) 충방전 실험을 수행하였다. 정전류로 4.3 V까지 충전한 후, 4.3 V에 머무르는 시간을 0, 6, 12시간으로 변화시켜 전해질의 분해 정도를 조절하면서 충방전에 따른 용량감소를 관찰하였다. 이렇게 실험을 한 이유는 전해질 분해가 4.3 V에서 가장 심하다는 가정이 가능하기 때문이다. Fig. 6에서 보듯이, 코팅되지 않은 $LiMn_2O_4$는 정전압(4.3 V) 충전 시간이 길어질수록 용량감소가 크게 증가되었으나, ITO가 코팅된 $LiMn_2O_4$는 정전압 충전 시간이 길어져도 용량 저하가 거의 없었다. 전해질 분해와 피막형성, 그리고

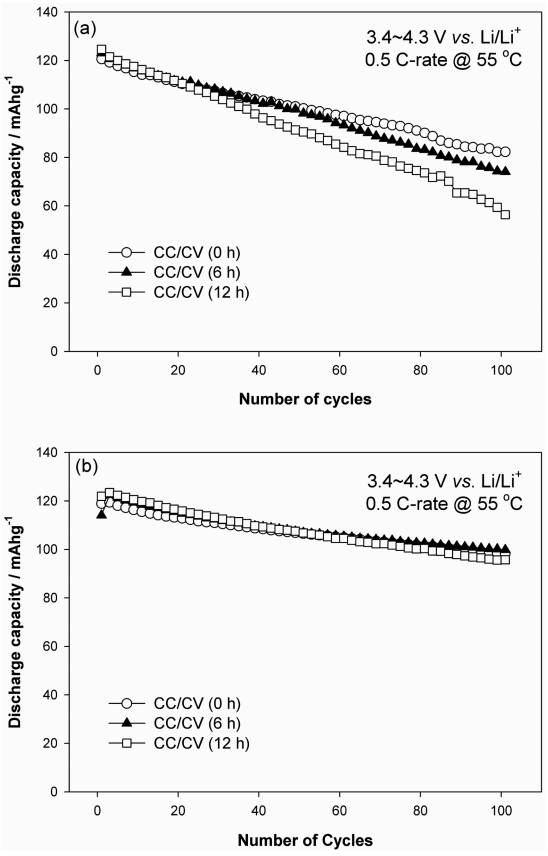

Fig. 6. Cycle performance observed at 55°C: (a); Li/$LiMn_2O_4$ and (b); Li/2 mol% ITO-coated $LiMn_2O_4$ cell. The charging was made at a constant current (*C*/2 rate) from 3.4 to 4.3 V and at constant voltage (4.3 V) for 0 h, 6 h and 12 h, whereas the discharging was made at a constant current (*C*/2 rate) from 4.3 to 3.4 V.

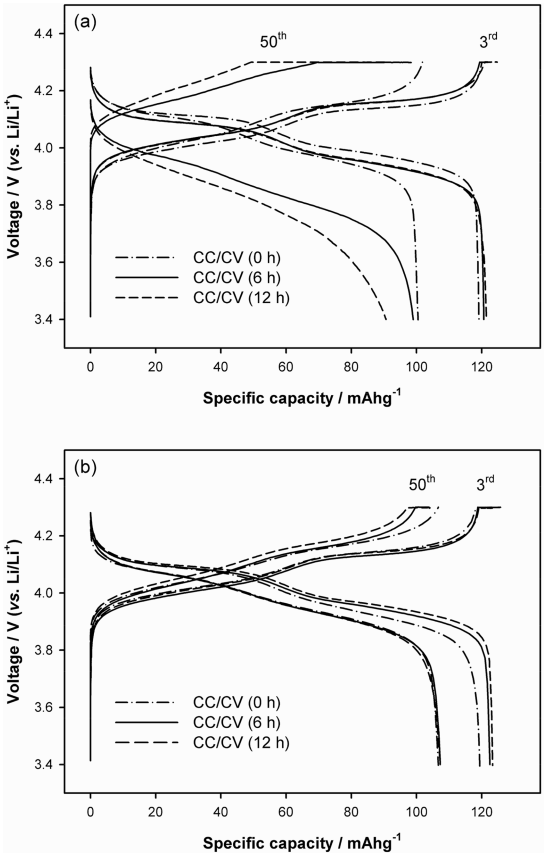

Fig. 7. The charge/discharge voltage profiles observed at 55°C: (a); Li/$LiMn_2O_4$ and (b); Li/2 mol% ITO-coated $LiMn_2O_4$ cell. The charge-discharge condition was the same as for Fig. 6. The 3rd and 50th cycles are represented. Note the large electrode polarization at 50th cycle for the Li/$LiMn_2O_4$ cell (a).

양극의 분극 현상과의 상관관계를 보다 명확히 확인하기 위해서 Fig. 7에 두 전극의 3번째와 50번째 충방전 곡선을 나타내었다. 코팅되지 않은 $LiMn_2O_4$ 전극에서는 4.3 V 정전압 충전시간이 길어짐에 따라 분극 현상이 크게 증가하였다. Fig. 7(a)에서 3번째에 비해 50번째 싸이클에서 충전과 방전 곡선 사이의 전압 차이가 매우 큼을 볼 수 있다. 그러나, ITO가 코팅된 $LiMn_2O_4$ 전극에서는 50번째 싸이클에서도 분극 현상이 심하지 않음을 알 수 있다. 이러한 결과로부터, $LiMn_2O_4$ 전극이 고온에서 용량이 감소하는 원인으로, 기존에 잘 알려진 Mn의 용해 현상 이외에 분극 현상도 중요한 역할을 함을 알 수 있다. 즉, Fig. 7에서 보듯이, 50번째 싸이클에서 분극 증가에 의해 $LiMn_2O_4$로부터 Li의 탈리가 완전히 끝나지 않은 상태에서 cut-off 전압에 도달하므로 충전이 완전히 진행되지 못하게 된다. 따라서 다음 방전 용량은 감소할 수 밖에 없으며, 이러한 불충분한 충방전이 연속적으로 진행되면 전극의 용량이 연속적으로 감소하게 된다. 그러나, ITO로 코팅한 $LiMn_2O_4$ 전극의 경우, 분극이 억제되므로 용량감소 현상 또한 현저히 감소하게 된다.

전극의 내부저항 증가에 의한 분극 현상이 전해질 분해에 의한 피막 형성에 기인함을 확인하기 위하여, 충방전 전후 전극의 표면 상태를 적외선 분광기로 분석하였다 (Fig. 8). Aurbach 등은 700, 850, 900, 1200, 1300 그리고 1400 cm^{-1} 에서 적외선 흡수는 결합재로 사용되는 PVdF에 의한 것임을 보고하였다.[18] Fig. 8에 제시한 스펙트럼에서도 동일한 주파수 영역에서 PVdF에 의한 적외선 흡수를 확인할 수 있다. 또한 100회 충방전 후 얻은 스펙트럼에, O-H stretching (3200~3600 cm^{-1}), C-H stretching

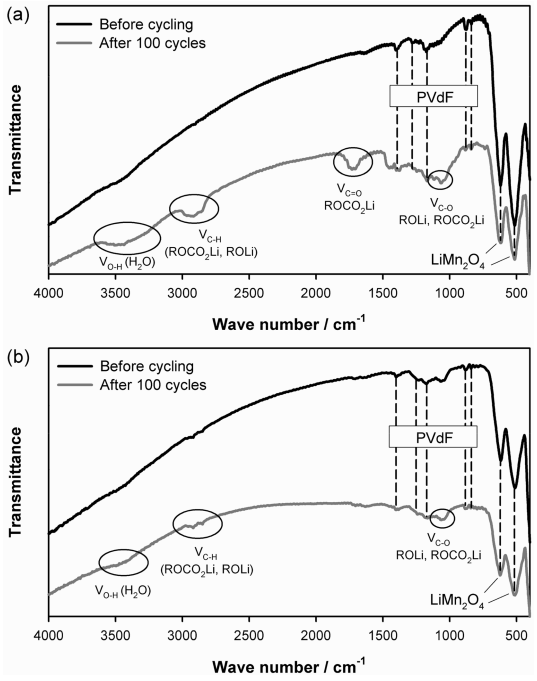

Fig. 8. FT-IR spectra recorded before cycling and after 100 cycles: (a); uncoated $LiMn_2O_4$ and (b); 2 mol% ITO-coated $LiMn_2O_4$ cathode.

(2850~2970 cm^{-1}), C=O stretching (1690~1760 cm^{-1}), C-O bending (1050~1300 cm^{-1}) 영역에서 적외선 흡수가 관찰되고 있는데, 이는 Yazami 등이 보고한 carbonates계 유기용매가 산화분해(oxidative decomposition)되며 생성되는 폴리카보네이트 (polycarbonates)에 기인하는 것으로 판단된다.[19,20] 본 실험결과에서도 1821, 1516, 1414, 1136, 1100, 853, 796 cm^{-1} 에서 적외선 흡수 피크가 관찰되었는데, 코팅되지 않은 전극을 100회 충방전한 후 얻은 스펙트럼에서는 이들 피크들이 비교적 큰데 비해, ITO가 코팅된 $LiMn_2O_4$ 전극에서는 충방전 전과 후의 스펙트럼에 변화가 거의 없었고, C-H stretching (2850~2970 cm^{-1}) 영역에서 아주 약한 피크만이 나타났다. 이로부터, 코팅되지 않은 전극에서는 전해질의 용매인 EC나 DMC가 산화분해되면서 $ROCO_2Li$ 또는 ROLi 같은 물질을 포함하는 피막을 형성하며, 이러한 피막은 저항이 커서 분극을 야기하며, 이에 따라 용량감소가 발생한다고 할 수 있다. 그러나 ITO가 코팅된 전극에서는 전해질 분해와 피막형성이 억제되어 양극의 분극 증가가 없고, 이에 사이클 성능이 우수해 진다고 판단할 수 있다. 한편, ITO를 코팅함에 따라 속도특성이 향상되는 결과(Fig. 5)도, ITO의 높은 전도도 이외에 저항이 큰 피막의 형성이 억제된다는 사실로부터도 설명이 가능하다.

5. 결 론

$LiMn_2O_4$ 입자에 ITO를 코팅한 후 고온에서 전극성능을 평가하였다. 코팅되지 않은 $LiMn_2O_4$ 전극에서는 고온 및 고전압 조건에서 전해질의 산화분해에 의해 전극 표면에 저항이 큰 피막이 생성되고, 분극이 증가하여 지속적으로 용량이 감소하였다. ITO를 코팅하면 $LiMn_2O_4$ 표면과 전해액과의 직접적인 접촉면적이 줄어들어 전해질 분해가 억제되고, 피막형성이 감소하여 분극 현상도 감소하였다. 이러한 분극 현상의 감소로 ITO가 코팅된 $LiMn_2O_4$ 전극의 싸이클 특성과 속도특성이 향상되었다. 그러나, 속도특성의 향상에는 ITO의 높은 전기전도도도 일부분 기여하는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 에너지 변환저장 연구센터를 통한 한국과학재단의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. J. Desilvestro and O. Haas, 'Metal Oxide Cathode Materials for Electrochemical Energy Storage: A Review' *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 5C (1990).
2. S. Megahed and B. Scrosati, 'Lithium-ion Rechargeable Batteries' *J. Power Sources*, **51**, 79 (1994).
3. C. Sigala, D. Guyomard, A. Vebaere, Y. Piffard, and M. Tournous, 'Positive Electrode Materials with High Operating Voltage for Lithium Batteries: $LiCr_yMn_{2-y}O_4$ ($0 \leq y \leq 1$)' *Solid State Ionics*, **81**, 167 (1995).
4. R. J. Gummow, A. de Kock, and M. M. Thackeray, 'Improved Capacity Retention in Rechargeable 4 V lithium/lithium manganese oxide (spinel) cells' *Solid State Ionics*, **69**, 59 (1994).
5. Y. Y. Xia, Y. H. Zhou, and M. Yoshio, 'Capacity Fading on Cycling of 4 V Li/$LiMn_2O_4$ Cells' *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2593 (1997).
6. J. M. Tarascon, W. R. Mckinnon, F. Coowar, T. N. Bowmer, G. Amatucci, and D. Guyomard, 'Synthesis Conditions and Oxygen Stoichiometry Effects on Li Insertion into the Spinel $LiMn_2O_4$' *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1421 (1994).
7. D. Guyomard and J. M. Tarascon, 'The carbon/$Li_{1+x}Mn_2O_4$ system' *Solid State Ionics*, **69**, 222 (1994).
8. Y. Gao and J. R. Dahn, 'Correlation between the growth of the 3.3 V Discharge Plateau and Capacity Fading in $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ Materials' *Solid State Ionics*, **84**, 33 (1996).
9. Y. Gao and J. R. Dahn, 'Synthesis and Characterization of $Li_{1+x}Mn_2O_4$ for Li-Ion Battery Applications' *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 100 (1996).
10. Y. Xia and M. Yoshio, 'An Investigation of Lithium Ion Insertion into Spinel Structure Li-Mn-O compounds' *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 825 (1996).

11. D. H. Jang, Y. J. Shin, and S. M. Oh, 'Dissolution of Spinel Oxides and Capacity Losses in 4 V $Li/Li_xMn_2O_4$ cells' *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2204 (1996).
12. G. H. Li, H. Ikuta, and T. Uchida, 'The Spinel Phases $LiM_yMn_{2-y}O_4$ (M = Co, Cr, Ni) as the Cathode for Rechargeable Lithium Batteries' *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 178 (1996).
13. S. T. Myung, S. Komaba, and N. Kumagai, 'Enhanced Structural Stability and Cyclability of Al-Doped $LiMn_2O_4$ Spinel synthesized by the Emulsion Drying Method' *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A482 (2001).
14. A. M. Kannan, L. Rabenberg, and A. Manthiram, 'Surface/Chemically Modified $LiMn_2O_4$ Cathodes for Lithium-Ion Batteries' *Electrochem. Solid-State Lett.*, **5**, A167 (2002).
15. M. M. Thackeray, C. S. Johnson, J.-S. Kim, K. C. Lauzze, J. T. Vaughey, N. Dietz, D. Abraham, S. A. Hackney, W. A. Zeltner, and M. A. Anderson, 'ZrO_2- and Li_2ZrO_3-stabilized Spinel and Layered Electrodes for Lithium Batteries' *Electrochem. Commun.*, **5**, 752 (2003)
16. Y. K. Sun, K. J. Hong, and J. Prakash, 'The Effect of ZnO Coating on Electrochemical Cycling Behavior of Spinel $LiMn_2O_4$ Cathode Materials at Elevated Temperature' *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A970 (2003).
17. J. P. Cho, T. J. Kim, Y. J. Kim, and B.W. Park, 'Complete Blocking of Mn^{3+} ion Dissolution from a $LiMn_2O_4$ Spinel Intercalation Compound by Co_3O_4 Coating' *Chem. Commun.*, **12**, 1074 (2001)
18. D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, G. Salitra, and Y. Gofer, 'The Study of Surface Phenomena Related to Electrochemical Lithium Intercalation into Li_xMO_y Host Materials (M = Ni, Mn)' *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1322 (2000).
19. A. Douglas and F. Skoog, James Holler and Timothy A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5th edition, pp. 410, Harcourt Brace College Publishers, USA (1998).
20. R. Yazami, 'Surface Chemistry and Lithium Storage Capability of the Graphite-Lithium Electrode' *Electrochim. Acta*, **45**, 87 (1999).