

ANALISIS STRUKTUR KRISTAL DAN SIFAT MAGNETORESISTANCE SINGLE PHASE LiMn_2O_4 HASIL MECHANICAL MILLING SEBAGAI KATODA BATERAI LI-ION

Andon Insani dan Safei Purnama

Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju - BATAN
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang Selatan
Email : andon@batan.go.id

Diterima: 18 Mei 2016

Diperbaiki: 20 Juni 2016

Disetujui: 20 Juli 2016

ABSTRAK

ANALISIS STRUKTUR KRISTAL DAN SIFAT MAGNETORESISTANCE SINGLE PHASE LiMn_2O_4 HASIL MECHANICAL MILLING SEBAGAI KATODA BATERAI LI-ION Telah dilakukan sintesis dan karakterisasi struktur *spinel single phase* LiMn_2O_4 . Bahan sistem LiMn_2O_4 dibuat dengan metode reaksi padatan menggunakan proses *mechanical milling* dari oksida penyusun Li_2O dan MnO_2 . Campuran di *milling* selama 6 jam kemudian di *sintering* pada suhu $400\text{ }^\circ\text{C}$ selama 20 jam. Hasil *refinement* dari pola difraksi sinar-X menunjukkan bahwa telah terbentuk *single phase* struktur *spinel* LiMn_2O_4 dengan sistem kristal *cubic*, grup ruang $Fd-3m$ (227), parameter kisi $a = b = c = 8,173(4)\text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, volume unit sel $V = 546,0(9)\text{ \AA}^3$ dan kerapatan atomik $\rho = 4,246\text{ g.cm}^{-3}$. Hasil pengujian rasio *magnetoresistance* menunjukkan bahwa resistivitas sampel LiMn_2O_4 menurun sebesar 2% dengan bertambahnya medan magnet luar. Disimpulkan bahwa Lithium ini tampaknya memberikan dampak munculnya sifat antiferomagnetik bahan akibat adanya *exchange interaction* ion $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$. Fenomena ini kemudian dikenal dengan efek distorsi *Jahn-Teller*. Sehingga dengan munculnya distorsi *Jahn-Teller* ini pada akhirnya dapat mengganggu sistem transportasi konduktor ionik dari satu elektroda ke elektroda yang lain.

Kata kunci: LiMn_2O_4 , *Mechanical milling*, Struktur kristal, *Magnetoresistance*

ABSTRACT

ANALYSIS OF CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETORESISTANCE PROPERTIES ON THE SINGLE PHASE OF LiMn_2O_4 BY MECHANICAL MILLING PRODUCT AS A LI-ION BATTERY CATHODE. Synthesis and characterization of single phase on LiMn_2O_4 spinel structure have been performed. Synthesis of the LiMn_2O_4 material use solid state method from raw materials of Li_2O and MnO_2 . This mixture is milled during 6 hour and sintered at $400\text{ }^\circ\text{C}$ for 20 hours. The result of x ray diffraction measurement showed that the material is a single phase LiMn_2O_4 with a cubic crystal structure, the space group is $Fd-3m$ (I-227) and lattice parameters of $a = b = c = 8.173(4)\text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, volume unit sel $V = 546.0(9)\text{ \AA}^3$ and atomic density $\rho = 4.246\text{ g.cm}^{-3}$. The result of magnetoresistance test showed that the sample resistivity decreased by 2% with the increase of applied magnetic field. We conclude that the presence of Lithium ion induces the antiferromagnetic properties in the LiMn_2O_4 from the exchange interaction between $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ ion. The phenomenon is called the *Jahn-Teller* distortion, and may distort the transport of ionic conductor in the sample.

Keywords: LiMn_2O_4 , *Mechanical milling*, Crystal structure, *Magnetoresistance*

PENDAHULUAN

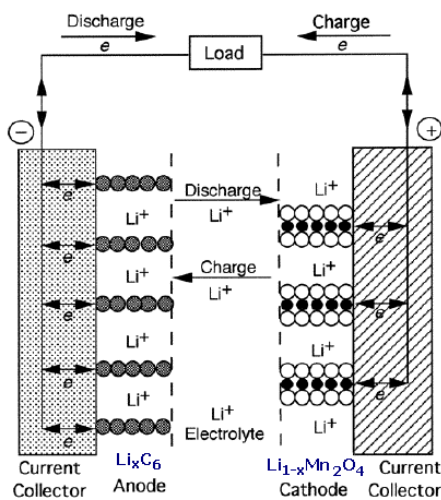
Dewasa ini kebutuhan pasar terhadap perangkat elektronik *portable* seperti telepon seluler (ponsel) dan komputer laptop semakin terus meningkat seiring berkembangnya teknologi bahan. Sebagian besar

produk-produk elektronik ini, sistem energinya menggunakan baterai [1-2]. Alasan utama pemanfaatan sistem energi baterai ini salah satunya adalah disamping sederhana, mudah, dan praktis, juga memberikan nuansa

yang lebih elegan. Secara umum, baterai merupakan sebuah perangkat yang dapat digunakan untuk mengubah energi kimia menjadi energi listrik dengan memanfaatkan proses reaksi elektrokimia reduksi-oksidasi (redoks) [3].

Namun kinerja baterai ini juga masih perlu banyak perbaikan. Disamping aspek sistem selnya, aspek lain yang tidak kalah penting adalah ancaman lingkungan yang ditimbulkan oleh logam-logam berat yang digunakan pada baterai ini. Dengan demikian terus diupayakan pengembangan bahan baterai yang ramah lingkungan.

Sebuah baterai terdiri dari tiga komponen utama, yaitu katoda, elektrolit dan anoda seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1. Katoda ini merupakan elektroda yang berfungsi sebagai wadah terjadinya reaksi reduksi. Sedangkan reaksi oksidasi terjadi pada anoda. Elektrolit sendiri merupakan konduktor elektronik yang fungsi utamanya adalah sebagai wadah untuk sistem transportasi ionik dari satu elektroda ke elektroda yang lain. Elektrolit ini juga bertindak sebagai penghalang fisik sehingga dapat mencegah terjadinya hubungan arus pendek antara elektroda, dan diantara elektrolit dan elektroda ini umumnya dibatasi dengan sebuah separator berupa polimer maupun cairan. Tegangan dan kapasitas yang dihasilkan dari sel ini sangat bergantung dari bahan elektroda yang digunakan.



Gambar 1. Proses discharge pada baterai Li-ion rechargeable [1].

Bahan elektroda yang ramah lingkungan dan sedang dikembangkan saat ini salah satunya adalah elektroda sistem LiMn_2O_4 . *Spinel* LiMn_2O_4 merupakan salah satu kandidat bahan katoda yang paling menarik untuk baterai lithium yang dapat diisi ulang karena harganya lebih murah dan tingkat toksiknya jauh lebih rendah dibandingkan bahan lain seperti oksida kobalt.

Sintesis merupakan bagian penting untuk mendapatkan material yang memiliki performa *recycling* dan kapasitas yang baik [4]. Berbagai cara sintesis LiMn_2O_4 yang banyak dilakukan diantaranya metode

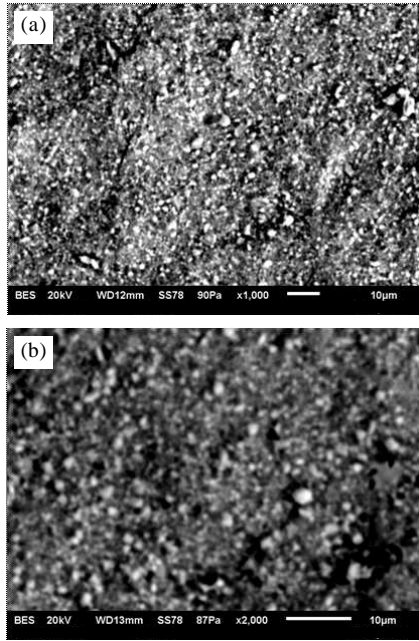
sol gel yang dimodifikasi [5-7], hidrotermal [8], kombinasi hidrotermal dan sol-gel [9], pembakaran [10-11] dan *mechanical milling* [12].

Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis paduan LiMn_2O_4 *spinel* kubik berbasis lithium dengan metode *mechanical alloying*. Keberadaan ion lithium ini sangat bergantung dari komposisi Lithium yang terbentuk. Apabila komposisi Lithium sama dengan 1 maka rasio $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ bernilai sama dengan 1. Namun apabila komposisi Lithium kurang dari 1, maka rasio $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ akan bernilai di bawah 1, akibatnya memberikan dampak munculnya *exchange interaction* antar muatan Mn. Fenomena ini lazim disebut dengan distorsi *Jahn-Teller* [13]. Akibatnya reversibilitas dari fase transisi ini menjadi berkurang karena adanya interaksi magnetik inilah yang pada akhirnya mengganggu sistem perlintasan ion Li. Namun di sisi lain bahwa distorsi *Jahn-Teller* ini merupakan salah satu fenomena *magnetoresistance*, dimana ketika bahan tersebut dikenakan medan magnet luar mengakibatkan terjadinya perubahan resistivitas listrik dari bahan tersebut. Dan bahan yang memiliki sifat *magnetoresistance* ini dapat diaplikasikan sebagai bahan sensor. Oleh sebab itu analisis struktur kristal pada bahan LiMn_2O_4 dan fenomena distorsi *Jahn-Teller* ini menjadi sangat menarik untuk dipahami.

Tujuan penelitian ini adalah untuk memahami struktur kristal bahan LiMn_2O_4 dan sifat magnetiknya akibat adanya distorsi *Jahn-Teller*, dengan demikian diharapkan dapat dipahami dan dilakukan rekayasa struktur pada bahan sistem LiMn_2O_4 tersebut untuk dikembangkan lebih lanjut.

METODE PERCOBAAN

Sintesis bahan LiMn_2O_4 dilakukan menggunakan proses *Mechanical Milling*, yang diawali dengan mencampurkan bahan dasar Lithium oksida (Li_2O), dan Mangan dioksida (MnO_2) dengan perbandingan stoikiometri unsur Li : Mn = 1 : 4. Bahan-bahan tersebut diperoleh dari produk Merck dengan kemurnian lebih dari 99 %. Kedua oksida tersebut kemudian dicampur dengan menggunakan alat *High Energy Milling (HEM)*. Alat *HEM* ini mempunyai spesifikasi *normal speed* 1400 rpm, *run time* 90 menit, *of time* 30 menit, dan *on of cycle* 1 kali. Dimensi *vial High Energy Milling (HEM)*, panjang = 7,6 cm dan diameter = 5,1 cm. Adapun bahan bolanya terbuat dari *stainless steel* dengan diameternya sebesar 10 mm. Tujuan dari proses *milling* ini adalah untuk memperoleh campuran yang homogen dan ukuran partikel yang relatif lebih kecil. Dengan demikian, diharapkan pada saat proses *sintering* akan memudahkan terjadinya difusi antar partikel sehingga akan terbentuk paduan yang *single phase*. Proses *mechanical milling* dari percampuran bahan dasar Lithium oksida (Li_2O), dan Mangan dioksida (MnO_2) diharapkan akan diperoleh paduan yang sesuai dengan reaksi kimia sebagai berikut :

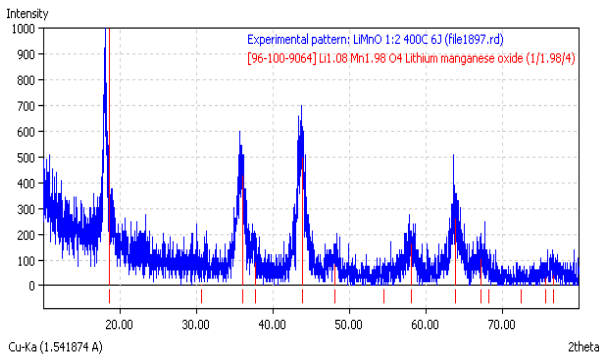


Gambar 4. Strukturmikro sampel LiMn_2O_4

baru ini mengakibatkan terjadi penurunan fraksi massa yang ditandai dengan menurunnya kurva TGA hingga 3,5%, sedangkan menurut hasil perhitungan teoritik diperoleh penurunan fraksi massa sebesar 4,2%. Proses pembentukan fasa ini berdekatan dengan proses peleburan fasa MnO_2 yang terjadi pada suhu 470 °C (*melting point* MnO_2 teoritik 535 °C). Dari hasil pengujian tersebut dapat diperoleh bahwa suhu *sintering* sampel dapat dilakukan pada suhu 400 °C.

Hasil pengamatan sampel hasil *sintering* ini secara visual dengan menggunakan *Scanning Electron Microscope (SEM)* dapat dilihat pada Gambar 4. Pada Gambar 4 diperlihatkan foto strukturmikro dari sampel LiMn_2O_4 melalui metode *back electron scatter*.

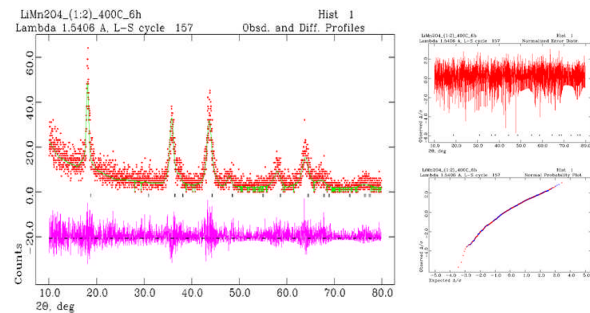
Berdasarkan hasil foto SEM tersebut tampak bahwa sampel tampak homogen yang diduga hanya memiliki 1 fasa (*single phase*). Ukuran partikel masih relatif besar berkisar 1-2 µm. Namun untuk dapat lebih memastikan diperlukan pengujian fasa dengan menggunakan alat difraksi sinar-X (*XRD*) seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Pola difraksi sinar-X sampel LiMn_2O_4 hasil proses *mechanical milling*.

Pada Gambar 5 diperlihatkan hasil pengukuran dan identifikasi pola difraksi sinar-X sampel LiMn_2O_4 . Pada Gambar 5 menunjukkan bahwa telah terbentuk puncak-puncak difraksi *Bragg* yang diduga merupakan fasa LiMn_2O_4 . Identifikasi fasa LiMn_2O_4 merujuk pada hasil penelitian Strobel (ICDD 96-100-9064) [14].

Berdasarkan Gambar 5 tersebut dapat diasumsikan bahwa hasil reaksi dari kedua campuran tersebut tidak menghadirkan fasa asing. Namun sejauh mana fraksi yang terkandung di dalam sampel, perlu dilakukan analisis struktur kristal bahan ini menggunakan perangkat lunak *GSAS* untuk mengetahui parameter-parameter struktur kristal bahan ini seperti yang ditunjukkan pada Gambar 6.



Gambar 6. Refinement pola difraksi sinar-X sampel LiMn_2O_4 .

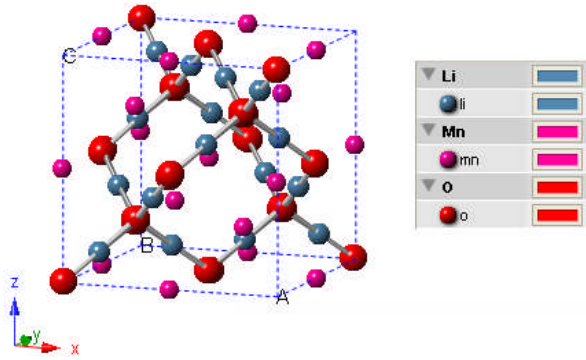
Pada Gambar 6 ditunjukkan hasil *refinement* pola difraksi sinar-X sampel LiMn_2O_4 . Hasil *refinement* ini menghasilkan kualitas *fitting* sangat baik dengan faktor R yang sangat kecil juga. Faktor R merupakan *criteria of fit* dan faktor S adalah *goodness of fit* yang bernilai sangat kecil seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Faktor R dan faktor S hasil *refinement*.

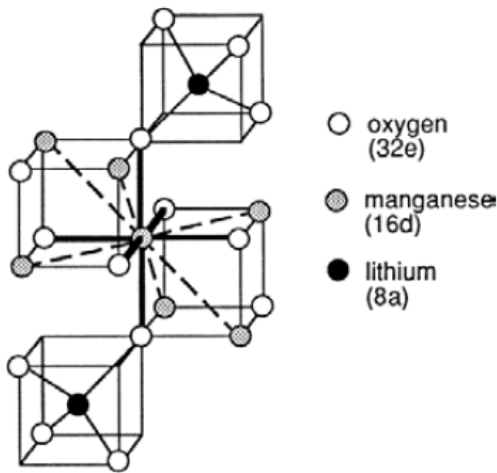
Fasa LiMn_2O_4 (referensi Strobel P. [14])							
Grup ruang (space group) : F d -3 m (227)							
Sistem kristal : Cubic							
Parameter kisi :							
$a = b = c = 8,173(4) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$							
$V = 546,0(9) \text{ \AA}^3$ dan $\rho = 4,246 \text{ gr.cm}^{-3}$							
		Faktor R		$\frac{wRp = 16.17}{Rp = 7.59}$		Faktor S = 1.076	
Atom	neq	Occ	n	x	y	z	B
Li	8	1	8	0,125	0,125	0,125	0,025
Mn	16	1	16	0,5	0,5	0,5	0,025
O	32	1	32	0,245(5)	0,245(5)	0,245(5)	0,025

Sedangkan ilustrasi dari struktur kristal sampel LiMn_2O_4 diperlihatkan pada Gambar 7. Berdasarkan hasil *refinement* tersebut menunjukkan bahwa sampel tersebut merupakan fasa LiMn_2O_4 .

Struktur kristal LiMn_2O_4 (space group Fd-3m) dapat digambarkan sebagai susunan *Cubic Close-Packed (CCP)* seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8. Atom oksigen menempati posisi *Wyckoff 32e*,



Gambar 7. Ilustrasi hasil *refinement* dari struktur kristal sampel *spinel* LiMn_2O_4 .



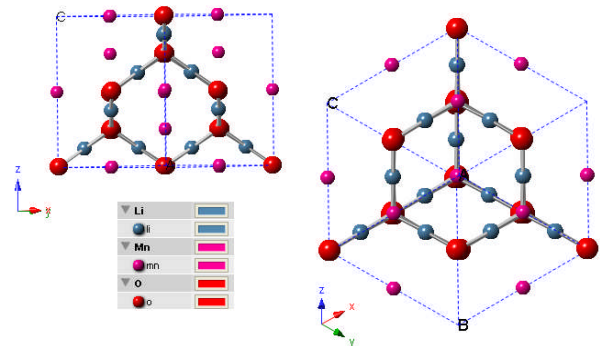
Gambar 8. Bagian unit sel kristal *spinel* LiMn_2O_4 ideal yang menggambarkan struktur tetrahedral atom Li dan oktahedral atom Mn [1].

dan atom Mn terletak di *site* 16d, sedangkan atom Li terletak dalam *site* 8a.

Atom lithium menduduki posisi tetrahedral 8a dengan jaringan atom-atom oksigen dan atom mangan memiliki koordinasi secara oktahedral pada posisi 16d dengan jaringan atom-atom oksigen. Susunan atom mangan dan oksigen secara tiga dimensi dapat dilihat membentuk jaringan yang saling terkait dari kisi tetrahedral (8a) dan oktahedral (16c), yang dapat berfungsi sebagai lintasan untuk menghantarkan ion-ion lithium. Semakin tinggi *crystallinity* LiMn_2O_4 maka akan semakin tinggi pergerakan ion-ion lithium [15]. Selain itu pergerakan ion lithium juga dipengaruhi oleh batas butir [16].

Komposisi dari LiMn_2O_4 memberikan gambaran bahwa Mn akan memiliki bilangan oksidasi (valensi) yang tidak tetap karena bila Mn memiliki bilangan oksidasi III atau IV, maka kesetimbangan reaksi tidak tercapai. Dengan demikian Mn pada struktur *spinel* ini memiliki valensi tercampur. Umumnya bentuk valensi tercampur dari Mn ini merupakan rasio dari $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ [17]. Apabila komposisi Lithium sama dengan 1 maka rasio $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ bernilai sama dengan 1. Namun apabila komposisi Lithium kurang dari 1, maka rasio $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ akan bernilai di bawah 1.

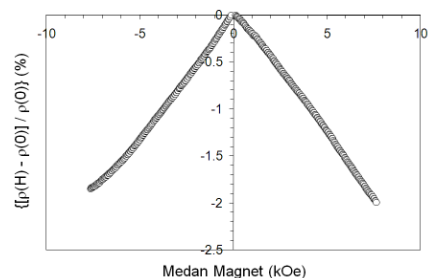
Ketika Mn^{3+} konsentrasinya meningkat, menyebabkan distorsi *Jahn-Teller* (JT) juga akan terjadi seperti yang ditunjukkan pada Gambar 9.



Gambar 9. Fenomena distorsi *Jahn-Teller* (MnO_6) pada kristal LiMn_2O_4 .

Pada Gambar 9 diperlihatkan terjadinya ikatan antara Mn dan O membentuk MnO_6 yang merupakan karakteristik struktur distorsi *Jahn-Teller*. Akibatnya simetri kristal jadi menurun dari sistem kubik ($c/a = 1.0$) menuju tetragonal ($c/a \sim 1.16$). Hal ini terjadi akibat adanya strain yang begitu besar pada partikel *spinel*, yang pada akhirnya berdampak pada reversibilitas dari fase transisi ini menjadi berkurang. Sebaliknya dengan bertambahnya konsentrasi Mn^{4+} akan mengurangi distorsi *Jahn-Teller* sehingga meningkatkan kapasitas *charging*-nya [18]. Umumnya untuk mendapatkan komposisi bentuk *spinel* ini diperlukan *doping* unsur tertentu ke dalam atom Lithium, sehingga diharapkan dapat menstabilkan struktur *spinel* kubik ini dan dapat mengurangi munculnya distorsi *Jahn-Teller* tersebut.

Fenomena distorsi *Jahn-Teller* ini merupakan fenomena bahan *magnetoresistance* yang memiliki sifat magnetik yang sangat menarik untuk dipahami. Ketika bahan tersebut dikenakan medan magnet luar mengakibatkan terjadinya perubahan resistivitas listrik dari bahan tersebut. Perubahan resistivitas listrik ini seiring dengan meningkatnya medan magnet yang diterapkan. Adapun hasil pengujian *magnetoresistance* (MR) dapat diperlihatkan pada Gambar 10.



Gambar 10. Kurva MR sampel *spinel* LiMn_2O_4 .

Sifat *magnetoresistance* (MR) terdiri dari dua karakteristik, yaitu *positif magnetoresistance* (PMR) dan *negative magnetoresistance* (NMR). PMR dicirikan apabila suatu bahan dikenakan medan magnet luar, maka resistivitas bahan tersebut semakin meningkat.

Sedangkan *NMR* dicirikan resistivitas bahan semakin menurun ketika bahan tersebut dikenakan medan magnet luar. Dengan kata lain bahwa sifat resistivitas listriknya secara signifikan berkurang atau meningkat ketika medan magnet luar mengimbas secara paralel dengan arah magnetisasi bahan. Sifat *MR* ini diukur berdasarkan nilai rasio *magneto-resistance*, yaitu $D\rho/\rho$, dengan $D\rho$ adalah selisih harga tahanan listrik (resistivitas) ketika dikenakan medan magnet. Dan ρ disini diukur pada kondisi searah medan magnetisasi.

Pada Gambar 10, terlihat bahwa rasio *magneto-resistance* semakin menurun dengan bertambahnya medan magnet luar walaupun perubahannya relatif kecil hanya berkisar 2%. Hal ini disebabkan adanya transisi fasa metamagnetik dimana momen atom Mn yang tersusun secara antiferromagnetik akan berubah menyusun dirinya menjadi ferromagnetik ketika dikenakan medan magnet luar. Kehadiran Lithium ini memberikan dampak munculnya sifat antiferromagnetik bahan akibat adanya interaksi pertukaran ion Mn^{4+}/Mn^{3+} [19]. Sifat antiferromagnetik bergantung pada meningkatnya konsentrasi ion Mn^{3+} yang dapat dibentuk dengan hadirnya ion-ion bervalensi I, II atau III seperti lithium, sehingga dapat mengubah susunan orbital ion Mn^{4+} menjadi valensi tercampur antara Mn^{4+} dan Mn^{3+} .

Dalam sistem $LiMn_2O_4$, hadirnya elektron pada orbital terluar Li akan menarik satu ion Mn^{4+} . Sehingga jumlah Mn^{3+} yang ada dalam sistem ini akan menjadi sama dengan jumlah Li^{1+} . Dengan demikian sistem $LiMn_2O_4$ dapat dituliskan kembali menjadi $Li_x^{1+}Mn_{1-x}^{4+}Mn_x^{3+}O_4^{2-}$. Jadi dengan munculnya distorsi *Jahn-Teller* ini pada akhirnya dapat mengganggu sistem transportasi konduktor ionik dari satu elektroda ke elektroda yang lain [20].

KESIMPULAN

Pada penelitian ini telah berhasil dilakukan pembuatan sampel bahan magnet $LiMn_2O_4$ dengan struktur kristal simetri kubik *spinel* (*space group* $Fd\bar{3}m$ (No. 227)) dengan parameter kisi sebesar $a = b = c = 8.180(3) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Volume unit sel sebesar $V = 547,3(5) \text{ \AA}^3$ dan kerapatan atomik sebesar $\rho = 4,261 \text{ g.cm}^{-3}$. Struktur kristal $LiMn_2O_4$ dapat digambarkan sebagai susunan *Cubic Close-Packed (CCP)*. Atom oksigen menempati posisi Wyckoff 32e, dan atom Mn terletak di site 16d, sedangkan atom Li terletak dalam site 8a. Atom lithium menduduki posisi tetrahedral 8a dengan jaringan atom-atom oksigen dan atom mangan memiliki koordinasi secara oktahedral pada posisi 16d dengan jaringan atom-atom oksigen. Susunan atom mangan dan oksigen secara tiga dimensi dapat dilihat membentuk jaringan yang saling terkait dari kisi tetrahedral (8a) dan oktahedral (16c), yang dapat berfungsi sebagai lintasan untuk menghantarkan ion-ion lithium. Kehadiran Lithium ini memberikan dampak

munculnya sifat antiferromagnetic bahan akibat adanya *interaction exchange* ion Mn^{4+}/Mn^{3+} . Sehingga dengan munculnya distorsi *Jahn-Teller* ini pada akhirnya dapat mengganggu sistem transportasi konduktor ionik dari satu elektroda ke elektroda yang lain.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih disampaikan kepada PSTBM yang telah memberikan dukungan dana dalam penelitian ini dan kepada Dr. Wisnu Ari Adi yang telah memberikan masukan pada penulisan makalah ini.

DAFTAR ACUAN

- [1]. T. Erikson. "LiMn₂O₄ as a Li-ion Battery Cathode". Dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy in Inorganic Chemistry presented at Uppsala University in 2001
- [2]. Y. Wang, B. Liu, Q. Li, S. S. Ferrara, Z. D. Deng, J. Xiao. "Lithium and Lithium Ion Batteries for Applications in Microelectronic Devices: A Review". *J. of Power Sources*, vol. 286, pp. 330-345, 2015.
- [3]. Y. Matsuo, R. Kostecki, and F. Mc Larnon. "Surface Layer Formation on Thin-Film LiMn₂O₄ Electrodes at Elevated Temperatures". *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, pp. A687-A692, 2001.
- [4]. S.T. Myung, K. Amine, Y.K. Sun. "Review: Nanostructured Cathode Materials for Rechargeable Lithium Batteries". *J. of Power Sources*, vol. 283, pp. 219-236, 2015.
- [5]. Z. Yang, Y. Jiang, H.H. Xu, Y.H. Huang. "High-Performance Porous Nanoscaled LiMn₂O₄ Prepared by Polymer-assisted Sol-gel Method". *Electrochimica Acta*, vol. 106, pp. 63-68, 2013.
- [6]. B. Hamankiewicz, M. Michalska, M. Krajewski, D. Ziolkowska, L. Lipinska, K. Korona, M. Kaminska, A. Czerwinski. "The Effect of Electrode Thickness on Electrochemical Performance of LiMn₂O₄ Cathode Synthesized by Modified Sol-gel Method". *Solid State Ionic*, vol. 262, pp. 9-13, 2014.
- [7]. H.Q. Wang, F.Y. Lai, Y. Li, X.H. Zhang, Y.G. Huang, S.J. Hu, Q.Y. Li. "Excellent Stability of Spinel LiMn₂O₄-based Cathode Materials for Lithium-ion Batteries". *Electrochimica Acta*, vol. 177, pp. 290-297, 2015.
- [8]. F.X. Wang a, S.Y. Xiao a, X.W. Gao a, Y.S. Zhu a, H.P. Zhang b, Y.P. Wu, R. Holze. "Nanoporous LiMn₂O₄ Spinel Prepared at Low Temperature as Cathode Material for Aqueous Supercapacitors". *J. of Power Sources*, vol. 242, pp. 560-565, 2013.
- [9]. G. Jin, H. Qiao, H. Xie, H. Wang, K. He, P. Liu, J. Chen, Y. Tang, S. Liu, C. Huang. "Synthesis of Single-crystalline Octahedral LiMn₂O₄ as High Performance Cathode for Li-ion Battery". *Electrochimica Acta*, vol. 150, pp 1-7, 2014.

- [10]. C. Zhu, A. Nobuta, G. Saito, I. Nakatsugawa, T. Akiyama. "Solution Combustion Synthesis of LiMn_2O_4 Fine Powders for Lithium Ion Batteries". *Advanced Powder Technology*, vol. 25, pp. 342-347, 2014.
- [11]. Q. Li, C. Peng, J. Huang, W. Xu, F. Yang, H. Bai, C. Su, J. Guo. "Preparation and Electrochemical Properties of LiMn_2O_4 by Solid-State Combustion Synthesis Method Using Starch as a Fuel". *Int. J. of Electrochemical Science*, vol. 10, pp. 7513-7520, 2015.
- [12]. T.Y.S. Panca Putra, M. Yonemura, S. Torii, T. Ishigaki, T. Kamiyama. "Structure and Electrochemical Performance of The Spinel- LiMn_2O_4 Synthesized by Mechanical Alloying". *Solid State Ionic*, vol. 262, pp 83-87, 2014.
- [13]. A. Yamada, M. Tanaka, K. Tanaka, K. Sekai,. "Jahn-Teller Instability in Spinel Li-Mn-O". *J. of Power Sources*, vol. 81-82, pp. 73-78, 1999.
- [14]. P. Strobel, F. Le Cras, L. Seguin, M. Anne, J.M. Tarascon. "Oxygen Nonstoichiometry in Li-Mn-O Spinel Oxides: a Powder Neutron Diffraction Study". *J. of Solid State Chemistry*, vol. 135, pp. 132-139, 1998.
- [15]. X. Gao, Y. Sha, Q. Lin, R. Cai, M. O. Tade, Z. Shao. "Combustion-derived Nanocrystalline LiMn_2O_4 as a Promising Cathode Material for Lithium-ion Batteries". *J. of Power Sources*, vol. 275, pp. 38-44, 2015.
- [16]. S. Han, J. Park, W. Lu, A. M. Sastry. "Numerical Study of Grain Boundary Effect on Li^+ Effective Diffusivity and Intercalation-induced Stresses in Li-ion Battery Active Materials". *J. of Power Sources*, vol. 240, pp. 155-167, 2013.
- [17]. S. Chen, Z. Chen, C. Cao. "Mesoporous Spinel LiMn_2O_4 Cathode Material by a Soft-templating Route". *Electrochimica Acta*, vol. 199, pp. 51-58, May 2016.
- [18]. X. Li, Y. Xu and C. Wang. "Suppression of Jahn-Teller Distortion of Spinel LiMn_2O_4 Cathode". *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 479, pp. 310-313, 2009.
- [19]. K. Mukai, Y. Kishida, H. Nozaki, K. Dohmae. "Thermal Expansion in Lithium Manganese Oxide Spinel $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}]\text{O}_4$ with $0 \leq x \leq 1/3$ ". *J. of Power Sources*, vol. 224, pp. 230-235, 2013.
- [20]. J. Lu, Y.L. Chang, B. Song, H. Xia, J.R. Yang, K.S. Lee, L. Lu. "High Energy Spinel-structured Cathode Stabilized by Layered Materials for Advanced Lithium-ion Batteries". *J. of Power Sources*, vol. 271, pp. 604-613, 2014.