

# STUDI CYCLIC VOLTAMOGRAM LAPISAN TIPIS $Mn_2O_3$ DAN $Li-Mn_2O_3$ PADA SUBSTRAT KACA DENGAN METODA DIP-COATING MELALUI PROSES SOL-GEL

Sherly Kasuma Warda Ningsih

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Padang

**ABSTRACT:** Penelitian pembuatan lapisan tipis mangan oksida dan litium-mangan oksida pada substrat kaca telah dilakukan dengan metoda *dip-coating* melalui proses sol – gel. Mangan nitrat tetrahidrat dan litium klorida digunakan sebagai prekursor, *diethanolamin* (DEA) sebagai aditif serta isopropanol sebagai pelarut. Proses *dip-coating* dilakukan sebanyak 6 kali pada substrat kaca dengan waktu pencelupan  $\pm 2$  menit untuk satu kali pelapisan dan dikeringkan pada suhu 110-120 °C selama  $\pm 15$  menit untuk masing-masing pelapisan serta dilanjutkan dengan pemanasan pada suhu 400-600 °C selama  $\pm 2$  jam. Mikrograf SEM memperlihatkan morfologi permukaan mangan oksida yang *smooth* dan merata dengan ukuran butiran sekitar 0,01  $\mu m$ . Lapisan tipis litium-mangan oksida yang terbentuk adalah  $LiMn_2O_4$  struktur spinel (JCPDS No. 35-0782) dengan ukuran kristal sekitar 16,86 nm. Morfologi permukaan lapisan pada suhu 400 dan 500 °C secara umum berbentuk serat (*fiber*) serta pada suhu 600 °C berbentuk bulat (*spheric*). Analisis *Cyclic Voltammetry* lapisan tipis litium-mangan oksida memiliki sifat kapasitan yang bagus pada suhu 500°C yang ditunjukkan dengan tingginya arus sekitar 110  $\mu A$ . *Cyclic Voltammogram* dari lapisan tipis litium-mangan oksida berbeda dengan data *Cyclic Voltammogram* lapisan tipis litium-mangan oksida pada suhu pemanasan 400 °C, arusnya sekitar 100  $\mu A$ , pada suhu 600 °C potensial puncak katodik pada -0,2 V dan puncak anodik pada + 0.5 V, arus sekitar 700 nA

**Keyword:** lithium-manganese oxide, *dip-coating*, sol-gel, fiber, cyclic voltamogram

## PENDAHULUAN

Mangan oksida memiliki aplikasi yang bervariasi diantaranya dapat digunakan sebagai material elektroda, kapasitor elektrokimia dan digunakan sebagai katalis dalam penanganan limbah gas, dapat juga digunakan untuk substrat pada pembuatan senyawa magnetik berupa *perovskite oxide* yang memiliki sifat listrik yang berbeda dan sifat magnetik yang bervariasi seperti halnya material *colossal magneto resistance* dan *metal-insulator transition*. (Dakhel et al., 2006).

Penggunaan mangan oksida yang sangat luas yaitu pada material elektroda Superkapasitor Elektrokimia (ES) (Wei et al., 2007), *hazardous waste remediation*, dan *rechargeable battery technology* telah dilakukan (Ching et al., 2004). Dengan berkembangnya ilmu pengetahuan dan teknologi digunakan dalam aplikasi computer berupa *laptop*, *cellular phone*, kamera digital dan kendaraan listrik, dan baterai sekunder Li-ion. Hal ini disebabkan karena litium mangan oksida memiliki karakteristik profil dengan tegangan (*voltage*) yang sangat bagus, harga

relatif murah dan aman bagi lingkungan dibandingkan dengan penggunaan material  $\text{LiCoO}_2$  dan  $\text{LiNiO}_2$  (Eriksson *et al.*, 2003) sehingga sangat banyak diaplikasikan sebagai katoda pada material baterai sekunder Li-ion (Zhanqiang *et al.*, 2003).

Modifikasi permukaan mangan oksida dapat dilakukan dengan cara penambahan unsur tertentu ke dalam molekul mangan oksida yang lebih dikenal dengan *doping*. Bubuk litium-mangan oksida dapat disintesis dengan reaksi *Solid State* dengan menggunakan garam-garam litium dan mangan (Hwang *et al.*, 2001), tetapi metoda ini memiliki beberapa kekurangan yakni diantaranya tidak homogen, morfologi tidak teratur, ukuran partikel lebih besar, distribusi ukuran partikel melebar, kontrol stoikiometrinya tidak bagus dan waktu kalsinasi lama serta harus dilanjutkan dengan proses grinding. Untuk mengatasi kekurangan ini telah dikembangkan beberapa metoda *soft-chemistry* seperti metoda *hydrothermal*, *solvothermal*, *coprecipitation*, proses *Pechini*, sol-gel (Zhanqiang *et al.*, 2004) dan *microwave* (Nakayama *et al.*, 2003).

Mangan oksida dapat dibuat dalam bentuk *thin film* atau lapisan tipis yang sangat potensial dalam katoda baterai, kapasitor dan sensor kimia (Ching *et al.*, 2004). Lapisan tipis mangan oksida, seperti litium-mangan oksida ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) banyak dibuat dengan menggunakan metoda *Chemical Vapor Deposition* (CVD), *radiofrequency sputtering*, *spin coating*, *electrochemical deposition* (Nakayama *et al.*, 2002). Akan tetapi metoda elektrodeposisi memiliki kelemahan yakni susah menghasilkan permukaan lapisan tipis yang lembut (*smooth*) (Syukri *et al.*, 2002), serta melibatkan substrat konduksi sebagai elektroda. Proses CVD dan turunannya dapat digunakan sebagai metoda alternatif untuk deposit material lapisan tipis. Proses CVD membutuhkan peralatan yang lebih kompleks, material prekursor yang mahal dan toksik.

Pada penelitian ini dilakukan pembuatan lapisan tipis  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  dan  $\text{Li-Mn}_2\text{O}_3$  pada substrat kaca dengan metoda *dip-coating* melalui proses sol gel. Metoda *dip-coating* merupakan metoda alternatif untuk deposit lapisan tipis oksida mangan yang dapat dikontrol ketebalannya pada substrat insulator (substrat kaca) pada suhu rendah. Metoda ini sangat sederhana, tidak membutuhkan biaya yang mahal, prosesnya relatif mudah dan ramah lingkungan serta menghasilkan lapisan tipis dengan tingkat kehomogenan yang tinggi

*Cyclic Voltammetry* (CV) merupakan sebuah metoda yang digunakan untuk mengamati kinetika transfer elektron dan sifat transpor reaksi elektrolisis. Metoda CV merupakan bagian dari metoda voltametri, perbedaan potensial antara *reference electrode*, misalnya  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  dengan sebuah *microelectrode* yang dikenal dengan elektroda kerja (*working electrode*) pada reaksi elektrokimia. Elektroda ketiga disebut dengan elektroda pembantu (*counter/auxiliary electrode*) terbuat dari material yang *inert* atau karbon. Elektrolit digunakan sebagai medium pengkonduksi. Pada *voltammetry* dilakukan pengukuran arus dengan cara *scan* potensial, hasil yang didapatkan disebut voltamogram (Wang, 2006).

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi aktual tentang cyclic voltamogram lapisan tipis mangan oksida dan litium-mangan oksida yang dibuat dengan metoda *dip-coating* melalui proses sol-gel.

## **BAHAN DAN METODE**

### **Alat dan Bahan**

Peralatan yang digunakan dalam pembuatan larutan *dipping* adalah magnetik stirrer, stirrer bar dan peralatan gelas, *petridish*. Oven digunakan untuk pengeringan dan *furnace* untuk pemanasan, peralatan pelapisan (*Dip-Coater*), substrat kaca berupa *slide microscopy* dengan ketebalan 1 mm, panjang 75 mm dan lebar 12 mm, peralatan X-ray Diffraction (XRD) dan Scanning Electron Microscopy (SEM). *Cyclic Voltammeter* jenis 797 VA yang digunakan untuk menganalisis sifat kapasitan lapisan tipis.

Bahan-bahan yang digunakan antara lain mangan nitrat tetrahidrat ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) dari Merck sebagai prekursor, isopropanol (*pa*) sebagai pelarut, DEA *for synthesis* sebagai aditif dan litium klorida (*LiCl GR*) sebagai sumber litium, aseton serta aquades sebagai pembilas substrat.

### **Prosedur Kerja**

Isopropanol ditambahkan ke dalam aditif DEA sambil diaduk dengan stirer sampai DEA terlarut semuanya. Kemudian ditambahkan mangan nitrat tetrahidrat tetap sambil diaduk, larutan tetap diaduk selama  $\pm 8$  jam pada suhu kamar. Metoda yang digunakan untuk pembuatan lapisan tipis adalah metoda *dip-coating*. *Coating* dilakukan selama 2 menit dengan kecepatan 20 cm/menit. Lapisan yang telah melekat pada substrat diuapkan pelarutnya dengan pemanasan dalam oven pada suhu 110-120°C selama  $\pm 15$  menit. Untuk mendapatkan lapisan tipis maka substrat dikalsinasi pada suhu 400, 500 dan 600°C selama  $\pm 120$  menit. Sampel lapisan tipis dikarakterisasi dengan menggunakan SEM dan Cyclic Voltameter (CV).

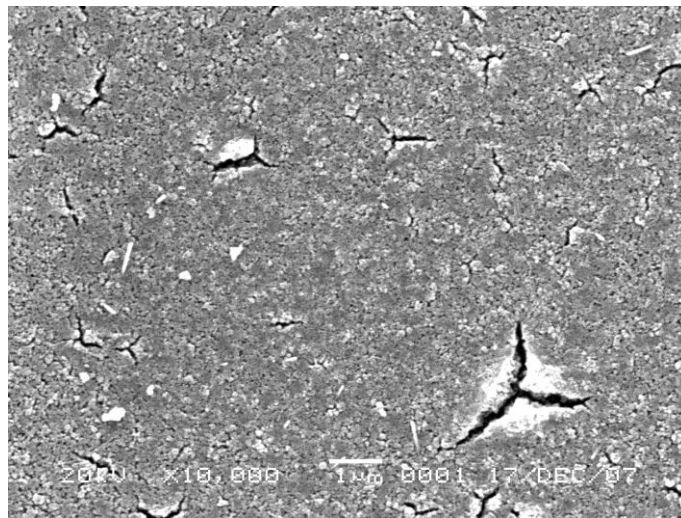
### **Cyclic Voltammetry (CV)**

Analisis *Cyclic Voltammetry* dilakukan dengan menggunakan peralatan potentiostat yang dikontrol dengan komputer menggunakan Model 797 *Computrace Powersuite Electrochemical Software*. Pengamatan *Cyclic Voltammogram* dilakukan pada rentangan potensial -1,0 V sampai dengan +1,0 V versus Ag/AgCl dengan *scan rate* 0,1 V/s. Analisa elektrokimia dari lapisan tipis menggunakan tiga elektroda standar dengan larutan litium klorida 0,1 M sebagai elektrolit. Larutan elektrolit dialiri dengan gas nitrogen (*purging*) selama 300 detik sebelum pengukuran CV.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Pembuatan lapisan tipis mangan oksida menggunakan mangan nitrat tetrahidrat sebagai prekursor, isopropanol sebagai pelarut, serta DEA sebagai aditif. Pengamatan dilakukan setelah pengadukan selama  $\pm 8$  jam. Pengeringan sampel dilakukan dengan menggunakan oven pada suhu  $110-120^{\circ}\text{C}$  selama  $\pm 15$  menit untuk setiap pelapisan. Pembuatan lapisan tipis litium-mangan oksida menggunakan mangan nitrat tetrahidrat sebagai prekursor dengan litium klorida sebagai sumber *doping* Li, isopropanol sebagai pelarut, serta DEA sebagai aditif. Pemanasan Lapisan tipis dilakukan dengan variasi suhu  $400, 500, 600^{\circ}\text{C}$ .

### *Scanning Electron Microscopy (SEM)*



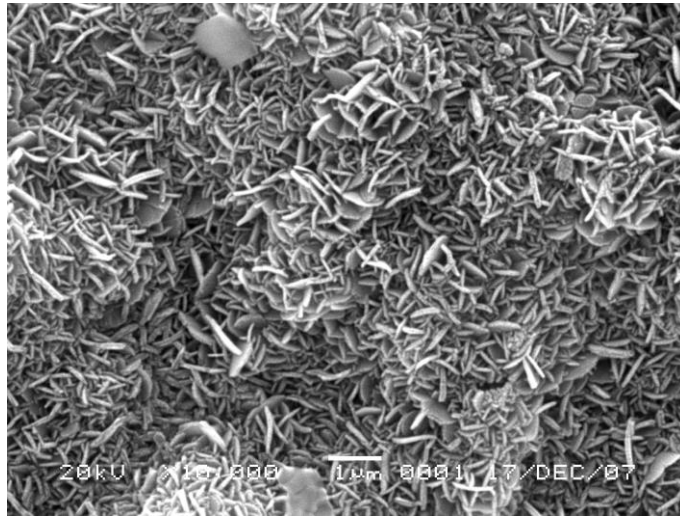
Gambar 1. Foto SEM lapisan tipis mangan oksida pada suhu  $500^{\circ}\text{C}$  dengan perbesaran 10.000 kali.

Gambar 1 Morfologi permukaan lapisan dengan perbesaran 10.000 kali. Mikrostruktur lapisan tipis memiliki butiran yang sangat halus, seragam dan permukaan yang lebih *smooth*. Morfologi permukaan lapisan tipis ini memiliki ukuran butiran yang sangat kecil ( $0,1 \mu\text{m}$ ), sehingga dapat digunakan sebagai katalis dan adsorben.

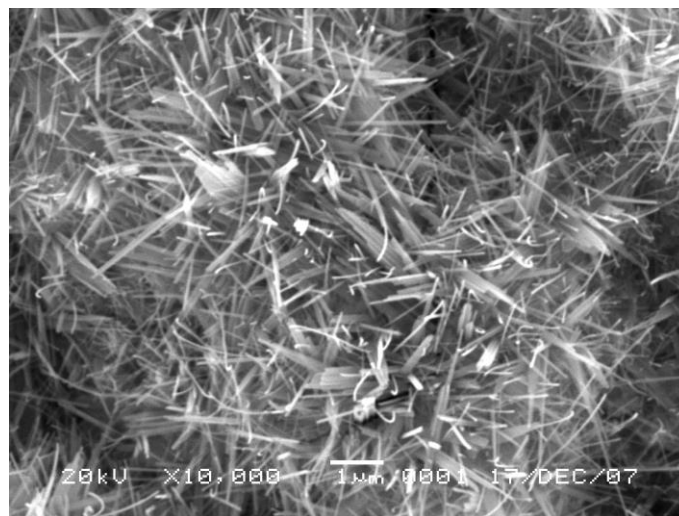
Morfologi permukaan lapisan tipis mangan oksida pada suhu  $500^{\circ}\text{C}$  memiliki bentuk yang seragam, merata dengan ukuran butiran yang halus. Pada permukaan lapisan tidak terdapat daerah *fracture*. Hal ini disebabkan karena larutan sol mangan oksida lebih homogen dan tidak terdapat endapan. Lapisan tipis mangan oksida ini dapat digunakan sebagai adsorben karena memiliki ukuran butiran yang sangat kecil.

Pada perbesaran 10.000 kali (Gambar 2) memperlihatkan morfologi permukaan dengan jelas adanya serpihan yang tersebar merata pada permukaan lapisan tipis litium-mangan oksida dengan ukuran yang bervariasi sekitar  $0,01 \mu\text{m}$ . Pada permukaan lapisan ini terdapat pori antara

serpihan. Dengan adanya pori maka material ini akan bermanfaat untuk *ion exchange* dan adsorben.



Gambar 2. Foto SEM lapisan tipis litium-mangan oksida pada suhu 400°C dengan perbesaran 10.000 kali.

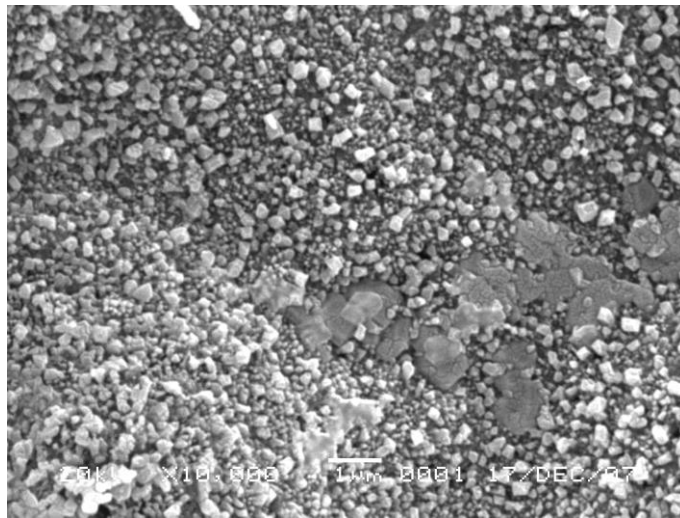


Gambar 3. Foto SEM lapisan tipis litium-mangan oksida pada suhu 500 °C dengan perbesaran 10.000 kali.

Gambar 3 Dengan perbesaran 10.000 kali seperti terlihat pada Gambar 4, memberikan morfologi permukaan dengan bentuk *fiber* yang tersebar merata pada permukaan dengan ukuran sekitar 0,01  $\mu\text{m}$ . Lapisan tipis yang dihasilkan pada suhu ini memiliki morfologi permukaan yang merata dan terdapat pori. Dengan adanya pori maka material ini sangat berguna untuk adsorben dan *ion exchange*.

Foto SEM lapisan tipis litium-mangan oksida dengan perbesaran 10.000 kali dapat dilihat pada Gambar 4. Pada perbesaran ini memberikan morfologi permukaan dengan jelas terlihat

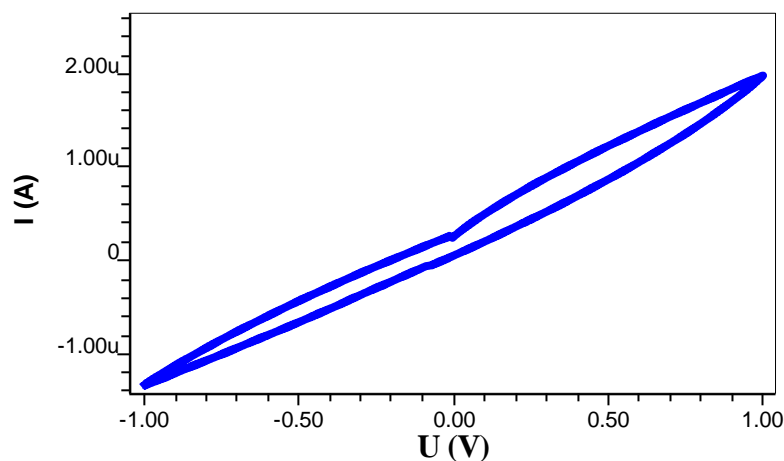
adanya bentuk *spheric*/bulat yang tersebar permukaan lapisan dengan ukuran sekitar  $0,03 \mu\text{m}$ . Pada permukaan lapisan masih terlihat adanya morfologi impuritas  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  berupa serpihan dengan ukuran yang bervariasi.



Gambar 4. Foto SEM lapisan tipis litium-mangan oksida pada suhu  $600^\circ\text{C}$  dengan perbesaran 10.000 kali.

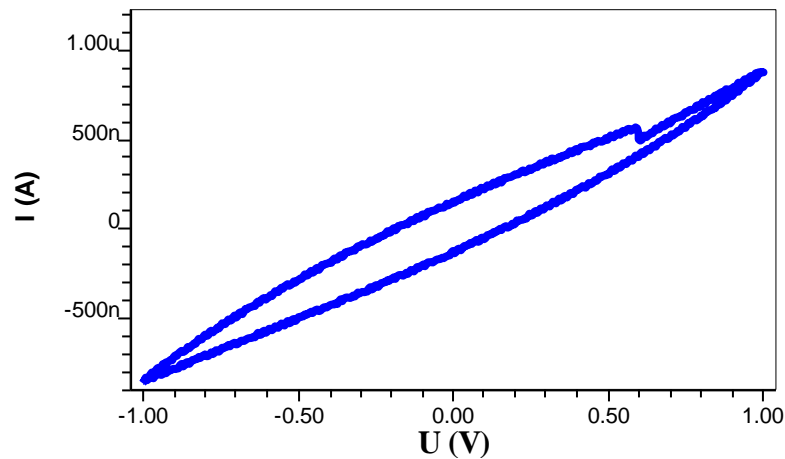
### Cyclic Voltamogram

*Cyclic voltammetry* (CV) merupakan suatu metoda digunakan untuk mengamati sifat kapasitas dari material. *Cyclic voltammetry* dari lapisan tipis diamati dengan menggunakan potentiostat yang dikontrol dengan komputer menggunakan Model 797 *Computrace Powersuite Electrochemical Software*. Analisa elektrokimia dari lapisan tipis menggunakan tiga elektroda standar dengan larutan litium klorida  $0,1 \text{ M}$  sebagai elektrolit. Larutan elektrolit dialiri dengan gas nitrogen (*purging*) selama 300 s sebelum pengukuran CV. Pengamatan CV dilakukan pada rentangan potensial  $-1 \text{ V}$  sampai dengan  $+1,0 \text{ V}$  vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  dengan *scan rate*  $0,1 \text{ V/s}$ .



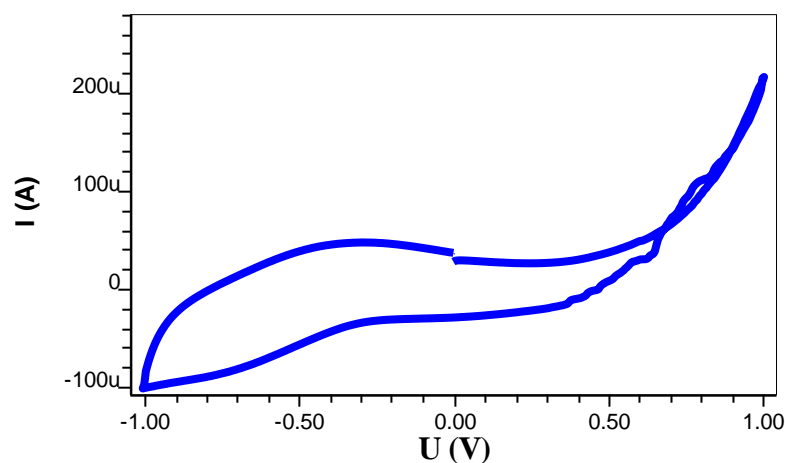
Gambar 5. *Cyclic Voltammogram* lapisan tipis mangan oksida dengan suhu pemanasan  $500^\circ\text{C}$  (*scan rate*  $0,1 \text{ V/s}$ )  $U$  (V) vs ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ).

Gambar 5 menunjukkan tipe *Cyclic Voltammogram* untuk sampel lapisan tipis mangan oksida. Dari Gambar ini terlihat puncak redoks pada rentangan voltase -1,0 V sampai dengan + 1,0 V. Potensial puncak katodik pada + 0.5 V dan puncak anodik pada -0,1 V. Makin besar arus maka semakin banyak yang tereduksi.



Gambar 6. *Cyclic Voltammogram* lapisan tipis litium-mangan oksida dengan suhu pemanasan 400°C (scan rate 0,1 V/s) U(V) vs (Ag/AgCl).

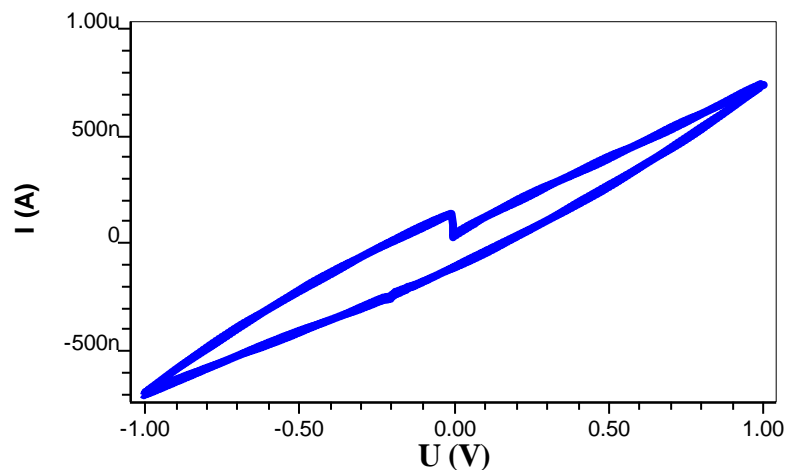
Data *Cyclic Voltammogram* dari lapisan tipis litium-mangan oksida dengan waktu *purging* selama 300 s (Gambar 6) memiliki puncak katodik pada potensial + 0.5 V dan puncak anodik pada -0,2 V. *Cyclic Voltammogram* dari lapisan tipis litium-mangan oksida berbeda dengan lapisan tipis mangan oksida (tanpa litium) yakni memberikan dua puncak spesifik akibat adanya interkalasi ion litium pada mangan oksida, arus sekitar 900 nA.



Gambar 7. *Cyclic Voltammogram* lapisan tipis litium-mangan oksida dengan suhu pemanasan 500°C (scan rate 0,1 V/s) U (V) vs (Ag/AgCl).

Gambar 7 memperlihatkan data *Cyclic Voltammogram* dari lapisan tipis litium-mangan oksida dengan suhu pemanasan 500°C *purging* selama 300 s. Potensial puncak katodik pada 0,2 V dan puncak anodik pada + 0.5 V. *Cyclic Voltammogram* dari lapisan tipis litium-mangan

oksida berbeda dengan data *Cyclic Voltammogram* lapisan tipis litium-mangan oksida pada suhu pemanasan 400°C, arusnya sekitar 100  $\mu A$ . Dengan besarnya arus maka lapisan tipis memiliki sifat kapasitan yang lebih bagus dibandingkan dengan lapisan litium-mangan oksida pada suhu 400°C.



Gambar 8. *Cyclic Voltammogram* lapisan tipis litium-mangan oksida dengan suhu pemanasan 600°C (scan rate 0,1 V/s) U (V) vs (Ag/AgCl).

Data *Cyclic Voltammogram* dari lapisan tipis litium-mangan oksida pada suhu pemanasan 600 °C dengan waktu *purging* selama 300 s dapat dilihat pada Gambar 8. Dari gambar terlihat potensial puncak katodik pada -0,2 V dan puncak anodik pada + 0.5 V, arus sekitar 700 nA.

## SIMPULAN

Dari hasil penelitian ini didapat kesimpulan bahwa pembuatan lapisan tipis mangan oksida dan litium-mangan oksida dapat dilakukan dengan metoda *dip-coating* melalui proses sol-gel dengan mangan nitrat tetrahidrat dan litium klorida sebagai prekursor, isopropanol sebagai pelarut serta DEA sebagai aditif. Lapisan tipis mangan oksida yang terbentuk adalah  $Mn_2O_3$  dengan struktur ortorombik, ukuran kristal sekitar 13 nm serta mikrostruktur permukaan yang lembut (*smooth*) dan *uniform*. Lapisan tipis litium-mangan oksida yang terbentuk adalah  $Li-Mn_2O_4$  dengan ukuran kristalin sekitar 16,86 nm. Morfologi lapisan tipis litium-mangan oksida secara umum memiliki bentuk *fiber* dengan ukuran partikel sekitar 0,01  $\mu m$ . Data *Cyclic Voltammogram* lapisan tipis mangan oksida dan litium-mangan oksida memiliki perbedaan, yakni dengan adanya litium memiliki daerah anodik yang lebih besar pada suhu 500°C sehingga mempunyai sifat kapasitan yang tinggi.



## SARAN

Bagi peneliti selanjutnya, maka disarankan mempelajari pengaruh temperatur dan waktu pemanasan dalam pembuatan lapisan tipis mangan oksida serta variasi penggunaan substrat untuk pembuatan lapisan tipis.

## DAFTAR PUSTAKA

- Dakhel, A.A. 2006. Correlated Structural and Electrical Properties of Thin Manganese Oxide Films. *J. Thin Solid Films.*, **496** : 353-359.
- Wei, J., N. Nagarajan, and I. Zhitomirsky. 2007. Manganese oxide films for Electrochemical Supercapacitors. *J. Material Proc. Tech.* **186**: 356-361.
- Dislich, H. 1988. Sol – Gel Technology for Thin Film. Ed. L.C. Klein, Noyes Publication. New Jersey.
- Brinker, C.J and G.W. Schreiner.1996. Sol-Gel Science the Physics and Chemistry of Sol – Gel Processing, Academic Press, New York, pp: 1008-1013.
- Ching, S., Steven M. H., Timothy P. G, and J. W. Eric. 2004. Manganese Oxide Thin Films Prepared by Nonaqueous Sol-Gel processing: Preferential Formation of Binnite. *J. Micromeso. Mater.*,**6** : 41-49.
- Cotton and Wilkinson. 1989. Kimia Anorganik Dasar I, Penerbit Universitas Indonesia, Jakarta, pp: 445-446.
- Eriksson, T. A and M. D. Marca. 2003. A Study of Layered Lithium Manganese Oxide Cathode Materials, *J. Of Power Sources.* **119-121** ; 145-149.
- Fu, L.J., H.Liu., C.Li, and Y.P. Wu. 2005. Electrode Materials for Lithium Secondary Batteries Prepared by Sol-Gel Methods. *Progress in Material Science.*, **50** : 881-928.
- Guiglielmi, M and G. Carturan. 1998. Precursor for Sol –Gel Preparation, *J. Non. Cryst. Solids.*, **100** : 16-30.
- Hwang, B.J., Santhanam, R, and D.G Liu. 2001. Characterization of Nanoparticles of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Synthesized by Citric Acid Sol-Gel Method. *J. Power Sources.*, **97-98** : 443-446.
- Mackenzie, J.D. 1982. Glasses from Metal and Glasses from Gel a Comparison, *J. Non. Cryst Solids* : 1-10.
- Mackenzie J.D and D.R. Ulrich,. 1984. Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics. Willey, New York, pp: 15-17.
- Mackay, K.M., R.A. Mackay, and W. Handerson. 2000. Introduction to Modern Inorganic Chemistry, 6 th Edition, Neson Thomas Ltd, London.
- Nakayama, M., K. Watanabe., H.Ikuta., H. Uchimato and M. Wakihara. 2003. Grain Size Control of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Cathode Material Using Microwave Synthesis method. *J. Solid State Ionic.* **164** : 35-42.
- Nakayama, M., C. Matsushima. and K. Ogura. 2002. Formation of a Thin  $\text{Mn}^{\text{III}}$  Oxide Film on Noble Metal Electrodes from a Manganese Solution. *J. Electroanal. Chem.* **536** : 47-53.
- Post, J.E. 1999. Manganese Oxide Mineral : Crystal Structures and Economic and Enviromental Significance. *Proc. Natl. Acad. Sci, USA*, **96** :3447-3456.
- Pulker, H.K. 1984. Coating on Glass. Elsevier New York.

- Sakka. 1994. The Current State of Sol – Gel Technology, *J. of Sol-Gel Science and Technology* : 3, 69-81.
- Schmidt, H. 1998. Chemistry of Material Preparation by the Sol-Gel Process, *J. Non-Cryst. Solids*. 100 : 51-64.
- Sibilia, P. 1996. A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis I, 2nd ed. Wiley-VCH, USA, pp:143-174.
- Syukri, A., Yasuke Ito., Takayuki Ban., Yutaka Ohya and Yasutaka Takahashi. 2002. Use of 2-Hydroxylhydrazine as a New Modifier in Dip-Coating Nickel Films. *J. Thin Solid Films*. **422**: 48-54.
- Ulman, A. 1991. An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly. Academic Press, Inc., pp: 237.
- Ullmans. 1987. Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A.16, Cambridge, New York, USA. pp: 124-131.
- Ullmans. 1987. Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol A.10, Cambridge, New York, USA. pp: 3-6.
- Wang, J. 2006. Analytical Electrochemistry, 3ed. A John Wiley & Son, Inc., Publication; pp: 29-32
- Weller, M.T. 1994. Inorganic Materials Chemistry. Oxford University Press, Tokyo, pp: 15-25.
- Wenzel, J. 2000. *Trends in Sol – Gel Processing*, FMIPA, Universitas Andalas, Padang, pp:1-40.
- West, A.R. 1988. Solid State Chemistry and Its Applications. John Wiley and Ltd, New York. pp: 65-75.
- Yi, G and M. Sayer. 1991. Sol – Gel Processing of Complex Oxide Films, *Ceramic Bulletin*., **70** : 1281-1287.
- Yuan, Z.Y., T.Z. Ren., G. Du, and B.L. Su. 2004. A Facile Preparation of Single Crystalline  $\alpha$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  Nanorods by Ammonia-Hydrothermal Treatment of  $\text{MnO}_2$ , *Chem. Phys. Lett.* **389** : 3-86.
- Xi. G., Y. Peng., Y. Zhu., L. Xu., W. Zhang., W.C. Yu, and Y. Qian. 2004. Preparation of  $\beta$ - $\text{MnO}_2$  Nanorods through a  $\gamma$ - $\text{MnOOH}$  Precursor Route, *Materials Research Bulletin*, **39** :1641-1648.
- Zhanqiang, L., L.W. Wen., Xianming, L., W. Minchang, and Z. Z. Li. 2004. Hydrothermal Synthesis of Nanostructured Spinel Lithium Manganese Oxide. *J. Solid State Chem.* **177**: 1585-1591.