

## 리튬이차전지용 정극활물질인 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 에서 금속원소(M)의 치환량에 따른 전기화학적특성

이진식 · 윤경석\* · 조병원\* · 이철태  
단국대학교 공과대학 화학공학과  
\*한국과학기술연구원 화공연구부

- The electrochemical properties for the amount of the doped metal elements of active material  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  as positive electrode for lithium secondary battery -

J.S. Lee, B.W. Cho\*, K.S. Yun\*, C.T. Lee

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea.

\*Div. of Chem. Eng., Korea Inst. of Sci. and Tech., Seoul 136-791, Korea

### Abstract

$\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4(0 \leq x \leq 0.2)$ 를 소성법을 이용하여  $850^\circ\text{C}$ , 12시간동안 반응시킨 후  $10^\circ\text{C/hr}$ 로 서냉하여 합성하였으며,  $\text{Li}/1\text{M LiClO}_4(\text{in PC})/\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  cell을 구성하여 금속원소(M=Mg, Mo,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ , Cr, W, V)의 첨가량에 따른 영향을 CV, Tafel plot, Charge-Discharge test를 통해 확인하였다. 이 가운데  $\text{LiMg}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 와  $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 의 방전용량이 각각 78 mAh/g과 80 mAh/g이었으며, 장기간 반복 측정시 cycle 횟수에 따른 안정성도 좋았다.

### 1. 서론

전자 산업의 발달로 수많은 전자기기가 소형화, 경량화, 휴대화 되어지고 일반 소비자들에게 널리 보급됨에 따라 전력원으로서 고성능 전지에 대한 요구가 높아졌으며, 특히 경제성의 측면에서 보다 효율성 있는 이차 전지에 대한 필요성이 더욱 증대되고 있다[1, 2]. 더욱이 종래 이차 전지로서 사용되어 오고 있는 납축전지와 Ni-Cd 및 Ni-MH 전지가 계속 보완되어 발전되고 있으나 이들 전지의 용량은 한계가 있으며, 이들의 원료 물질인 Cd이 중금속의 독성으로 인한 환경오염 문제가 대두됨에 따라 고용량, 무독성, 경량

성을 지닌 이차 전지의 개발에 대한 관심이 집중되고 있다[3]. 대개  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 의 전극 전위 보다 3~4.5 V 정도로 높은 전위를 나타내는 정극과 리튬 금속에 상당하는 재료( $\text{Li}_x\text{C}_6$ ,  $\text{Li-Al}$ ,  $\text{Li-Pb}$  등)로 된 부극 그리고 전해질로 구성되어 있는 리튬이차전지는 이러한 요건을 충족할 수 있는 이차 전지들 중 가장 가능성 있는 전지의 하나로 제안되었다[4, 5]. 그러나 리튬이차전지 가운데  $\text{LiC}_6$ 를 기준으로 하는 경우 음극의 이론 용량이 372 mAh/g임에 비해 정극물질의 경우 140~270 mAh/g로 상대적으로 낮고 또한 현재의 기술 수준으로 이 이론 용량의 20~30% 정도밖에 활용하지 못하고 있어 이 리튬이차전지의 실용화 및 상용 생산을 위해서는 보다 큰 용량을 갖는 새로운 정극 물질의 개발과 이론 용량에 가까운 성능을 갖는 정극 물질의 개발 및 물성개선 등이 시급히 이루어져야 한다. 이러한 정극활물질로 이용되는 것으로  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 와  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  등이 있으며, 층상 구조를 갖는 고용량의  $\text{LiCoO}_2$  계는 이미 SONY, TOSHIBA 등에서 정극활물질로 채택되어 실용화되었다[6~8]. 그러나  $\text{LiCoO}_2$  계는 무엇보다도 Co의 가격이 높고 간 및 신장에 유해한 독성을 갖고 있으며, 충전된 상태에서 열적 안정성이 떨어지고 제조 공정상 고온에서 처리해야 하는 등 많은 단점을 가지고 있다. 또한 층상 구조의  $\text{LiNiO}_2$  등은 합성이 어렵고 낮은 열적 안정성 등과 같은 문제점을 가지고 있으므로 층상구조의  $\text{LiCoO}_2$ 나  $\text{LiNiO}_2$  보다 전도성과 이론 용량은 다소 낮으나 제조가 용이하고 공기 중에서 안정하며, Co나 Ni보다 값이 싸고 풍부한 Spinel 상의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다[9]. 특히 최근에는  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 의 3성분계 산화물이 제안되어 연구되고 있으나 아직도 그 특성에 대한 연구가 확실히 이루어지지 않고 있다[10~12].

따라서  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 특성을 개선하기 위하여 리튬이차전지의 실용화 및 상용화를 위한 연구의 일환으로 소성법을 이용하여 여러 가지 금속성분들을 첨가한 삼성분계 혼합산화물을 합성하고 금속원소(M)의 첨가량에 따른 전기 화학적 특성을 조사하여 고전압, 고에너지밀도, 충·방전시의 가역성 및 안정성을 갖는 정극활물질을 개발하기 위한 기초자료를 얻고자 하였다.

## 2. 이론적 고찰

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 를 정극활물질로 사용할 때 과방전을 하거나 장기간 사용할 경우 capacity loss가 발생한다. 그러나 이러한 문제점을 해결할 수 있다면  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 리튬이차전지의 정극활물질로 가장 유용할 것이다. 이러한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 를

사용할 때 capacity loss가 일어나는 원인은 다음의 몇 가지로 분류될 수 있다. 즉,

- ① 충·방전시 높은 전압에 도달할 때 유기 전해질의 분해가 일어난다.
- ② 다음과 같은 불균형 반응에 의한 ( $Mn^{2+}$  같은) 전해질로  $Li_xMn_2O_4$  전극에서 천천히 Mn의 용해가 일어난다.



- ③ 과방전된  $Li_xMn_2O_4$  전극에서 Jahn-Teller distortion이 발생된다.

이러한 유기 전해질의 분해를 막기 위해서 4V이상에서 안정한 고분자 전해질이 개발되고 있으나  $LiMn_2O_4$  전극의 과방전시 발생하는 Jahn-Teller distortion에 따른 문제점을 해결하기 위한 연구는 현재 진행 중이며, 이를 위한 새로운 방안이 모색되어야 할 것이다. 즉, Jahn teller distortion으로 인한 capacity loss는 Mn의 평균 원자가가 +3.5~+4.0인 경우 cubic 구조를 갖고 있으나 과방전시 Mn의 평균 원자가가 +3.0인 tetragonal 구조로 변화되기 때문에 발생되므로 이를 해결하기 위해서는  $Mn^{3+}$  이온 농도를 감소시켜서 3.5이상으로 Mn의 원자가를 증가시키는 것이 필요하다.

따라서 Mn의 원자가를 3.5 이상이 되게하고 이론 capacity를 높이기 위해서는 Mn 자리에 금속원소(M)을 일부 치환시키는 것이 가장 효율적일 것이며, 이를 위해  $LiMn_2O_4$ 에서 Mn 자리에 여러 가지 금속원소(M)를 치환시키면서 치환량에 따른 영향을 검토해 보고자 한다.

Table 1은  $LiMn_2O_4$ 와  $LiMn_2O_4$ 에 0.05M~0.2M의 금속원소(M)를 치환한  $LiM_xMn_{2-x}O_4$ (M=Mg, Mo,  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ , Cr, W, V)의 Mn의 원자가 및 이론적인 capacity를 나타낸 것이다. 0.05M을 치환한 경우 W를 제외한 Mg, Mo,  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ , Cr, V가 모두 Mn의 원자가가 3.5 이상이며,  $LiMn_2O_4$ 보다 큰 이론 capacity를 나타내고 있다. 또한 0.1M과 0.2M을 치환한 경우도 Mg와 Cr을 치환한 경우는 3.5 이상의 Mn의 원자가와 큰 이론 capacity를 갖고 있어서 좋은 특성을 기대할 수 있을 것이다.

Fig. 1은 4.3~1.5V의 전위 범위에서 측정된  $LiMn_2O_4$ 와 Mn자리에 금속원소(M)이 치환된  $LiM_xMn_{2-x}O_4$ 의 open-circuit voltage를 나타낸 것이다.  $Li_xMn_2O_4$ 에서  $0 < x < 1$ 의 경우 4.2V와 4.0V에서 두개의 plateau를 나타내고 있으며,  $x > 1$ 에서 2.7V에서 또하나의 plateau를 나타내고 있다. 그러나  $LiM_xMn_{2-x}O_4$ 의 경우  $0 < x < 1$ 에서 한 개의 plateau만을 나타내는 것으로 보아  $LiMn_2O_4$ 에 금속원소(M)을 치환시킴으로 장기간 반복사용시 capacity loss를 줄일 수 있을 것이다.

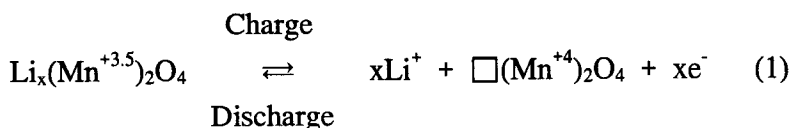
Table. 1 Theoretical Capacity and Average Valency of Mn for the Various Cathode Materials

Materials	Molecular Weight(g)	Valancy of M	Average Mn valency	Theoretical electrode capacity (mAh/g)
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	180.82	0	3.500	148.21
LiMg <sub>0.05</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	176.54	+2	3.362	151.81
LiMo <sub>0.05</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	180.12	+6	3.526	148.79
LiFe <sup>2+</sup> <sub>0.05</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	178.12	+2	3.632	150.48
LiFe <sup>3+</sup> <sub>0.05</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	178.12	+3	3.605	150.48
LiCr <sub>0.05</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	177.93	+3	3.605	150.62
LiW <sub>0.05</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	184.52	+6	3.526	145.24
LiV <sub>0.05</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	177.87	+5	3.553	150.67

LiMg <sub>0.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	177.76	+2	3.578	150.77
LiMo <sub>0.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	184.92	+6	3.368	144.93
LiFe <sup>2+</sup> <sub>0.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	180.91	+2	3.579	148.14
LiFe <sup>3+</sup> <sub>0.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	180.91	+3	3.526	148.14
LiCr <sub>0.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	180.53	+3	3.526	148.45
LiW <sub>0.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	193.72	+6	3.368	138.35
LiV <sub>0.1</sub> Mn <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub>	180.42	+5	3.420	148.54

LiMg <sub>0.2</sub> Mn <sub>1.8</sub> O <sub>4</sub>	174.70	+2	3.667	153.41
LiMo <sub>0.2</sub> Mn <sub>1.8</sub> O <sub>4</sub>	189.02	+6	3.223	141.78
LiFe <sup>2+</sup> <sub>0.2</sub> Mn <sub>1.8</sub> O <sub>4</sub>	181.00	+2	3.556	148.06
LiFe <sup>3+</sup> <sub>0.2</sub> Mn <sub>1.8</sub> O <sub>4</sub>	181.00	+3	3.667	148.06
LiCr <sub>0.2</sub> Mn <sub>1.8</sub> O <sub>4</sub>	180.23	+3	3.556	148.70
LiW <sub>0.2</sub> Mn <sub>1.8</sub> O <sub>4</sub>	206.61	+6	3.223	129.71
LiV <sub>0.2</sub> Mn <sub>1.8</sub> O <sub>4</sub>	180.02	+5	3.333	148.87

Fig. 2는 치환된 금속산화물의 원자반경을 나타낸 것이다. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에서 충·방전시 가역적으로 식 (1)과 같이 Mn의 원자가가 +3.5~+4에서 변하므로 이와 비슷한 원자반경을 갖는 0.6~0.65 Å의 금속산화물을 선택하여 치환하였다.



### 3. 실험 방법

소성법으로  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 를 합성하기 위해서  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{MnO}_2$ 는 Li와 Mn의 몰비가 1:2가 되게 일정량 취하여 막자사발에서 10분간 건식 혼합한 후 다시 ethyl alcohol을 이용하여 30분간 습식혼합하였으며, 소성 온도를  $750\sim 900^\circ\text{C}$ 로 변화시키면서 소성하여  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 를 얻었다. 또한 이 합성조건으로 일정량의 금속원소(M)를 치환시켜서  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4(0 < x \leq 0.2)$ 를 합성하였으며, 제조된 분말은 입도를 -500 mesh로 분쇄한 후 XRD[Rigaku제, Japan]와 SEM을 통하여 확인하였다. 또한 합성된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 와  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 를 정극활물질로 이용하기 위하여 제조된 분말과 도전제로 사용된 KJ-Black 그리고 결합제로 사용된 J6-PTFE(polytetrafluorethylene)를 85 : 10 : 5의 비율로 혼합하여 paste를 만들고 기준전극 및 부극은 Li metal(99.99 %) foil을 사용하고 전해질로는 PC(propylene carbonate)에 1 몰의  $\text{LiClO}_4$ 를 용해시켜서 만든 고순도 유기 전해질을 사용하여 cell을 구성하여 전기화학적 특성을 살펴보았다.

### 4. 결과 및 고찰

소성법으로  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 를 합성하기 위하여 소성온도에 따른 영향을 먼저 살펴보고, 소성시 서냉속도의 변화에 따른 영향이 전기화학적 특성에 미치는 영향을 검토하였다.

#### 4.1 소성법에 의한 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 합성

Fig. 3은 Li/Mn의 몰비를 0.5로 하여 반응 온도를  $750\sim 900^\circ\text{C}$ 까지 변화시키면서 12시간 동안 소성하였을 경우 반응 온도에 따른 영향을 확인하기 위한 X-선 회절분석결과다.  $750^\circ\text{C}$ 와  $800^\circ\text{C}$ 로 소성하였을 경우  $\gamma\text{-MnO}_2$ 의 peak가 나타나고 있으며,  $850^\circ\text{C}$  이상에서  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 만의 회절선이 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 따라서  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는  $850^\circ\text{C}$  이상에서 12시간 동안 소성시켜서 제조하였으며, 시료 가운데  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가  $\text{Li}_2\text{O}$ 와  $\text{CO}_2$ 로 분해하면서  $\text{MnO}_2$ 와 반응이 일어나야 되기 때문에 온도를  $850^\circ\text{C}$ 까지  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 서서히 올리면서 소성하였으며, 소성 후 로냉 및 서냉을 통해서 냉각하였다.

#### 4.2 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 정극활물질의 정전류 충·방전 특성

소성법으로  $850\sim 900^\circ\text{C}$ 에서 합성한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 를 리튬이차전지용 정극활물질

로 적용하여 충·방전 실험을 통해 장시간 충·방전시 정극활물질의 효율 및 안정성을 조사하였다. Fig. 4는 850°C로 12시간 동안 반응하여 합성한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 를 정극활물질로 사용해서 구성한  $\text{Li}/1\text{M LiClO}_4(\text{in PC})/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cell에  $0.25 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 전류를 인가하여 얻은 충·방전 시험의 첫 번째 cycle을 나타낸 것이다. 850°C에서 합성한 경우 충전 용량은  $109 \text{ mAh}/\text{g}$ 이고 방전 용량은  $101 \text{ mAh}/\text{g}$ 이었으며, 900°C에서 합성한 경우의 충전 용량은  $91 \text{ mAh}/\text{g}$ 이고 방전 용량은  $82 \text{ mAh}/\text{g}$ 이다. 따라서 첫 번째 cycle은 850°C에서 합성한 것이 900°C에서 합성한 것보다 더 높은 충·방전 용량을 나타냈으며, 충·방전 시의 효율[% Efficiency ( $Q_d/Q_c$ )]도 850°C의 경우(92.639 %)가 900°C의 경우(89.639 %)보다 10 % 더 높게 나타나고 있는 것을 볼 수 있으므로  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 합성 온도는 850°C가 적합함을 알 수 있다. 그러나 850°C에서 합성한 경우 15 cycle 후에  $102 \text{ mAh}/\text{g}$ 에서  $64 \text{ mAh}/\text{g}$ 으로 초기 방전용량의 37 %의 capacity loss가 발생되었으며, 900°C에서 합성한 경우  $82 \text{ mAh}/\text{g}$ 에서  $50 \text{ mAh}/\text{g}$ 으로 39 %의 capacity loss가 발생한 것을 볼 때 장기간 반복사용시 capacity loss를 감소시킬 수 있는 방향으로의 지속적인 연구가 필요할 것이며, 이를 위해  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 에 여러 금속원소들(M)을 미량 치환하여 그 치환량에 따른 영향을 살펴보았다.

#### 4.3 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 에서 여러 금속원소(M)의 치환량에 따른 영향

Fig. 5는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 에서 Mn자리에 금속원소(M)를 x를 0.05 만큼 치환하여 얻은  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 의 충·방전 곡선을 나타낸 것이다. Mg를 치환한 경우 방전 용량이  $78 \text{ mAh}/\text{g}$ 으로 가장 큰 방전용량을 나타내고 있으며, 바나듐을 치환한 경우가  $20 \text{ mAh}/\text{g}$ 으로 가장 낮은 방전용량을 나타내고 있다. 또한 0.1M의 금속원소(M)를 치환한 경우인 Fig. 6에서는 Cr을 치환한 경우가  $80 \text{ mAh}/\text{g}$ 으로 가장 큰 방전용량을 나타내고 있으며, 이 때의 방전용량은 바나듐을 제외하고는 모두 0.05M을 치환한 경우와 비슷한  $60\sim 80 \text{ mAh}/\text{g}$ 을 나타내고 있다. 그러나 0.2M의 금속원소(M)를 치환한 경우는 Fig. 7에 나타난 것처럼 방전용량이  $40\sim 70 \text{ mAh}/\text{g}$ 으로 0.05M과 0.1M을 치환한 경우보다 다소 낮은 방전용량을 나타내고 있다. 따라서 첨가량에 대한 영향은 0.05M과 0.1M의 금속원소(M)를 치환한 경우가 0.2M을 치환한 경우보다 상대적으로 큰 방전용량을 나타내는 것을 알 수 있으며,  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4(0 < x < 0.2)$ 의 수명을 조사해 본 결과 초기 방전용량은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 보다 다소 낮지만 cycle 횟수가 진행되면서 전체적으로 capacity loss가 약 10 %미만으로 낮은 capacity loss를 나타냈다.

Fig. 8은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  만을 사용할 경우로 첫 번째 cycle에 비해 30번째 cycle의

경우 65%의 capacity loss를 나타냈으나 치환량에 따른 영향을 조사해본 결과 비교적 좋은 특성을 나타냈던 0.05M의 Mg를 치환한 경우와 0.1M의 Cr을 치환한 경우의 cycle 횟수에 따른 방전용량을 나타낸 Fig. 9를 볼 때 첫 번째 cycle에 비해 30번째 cycle의 방전용량은 0.05M의 Mg를 첨가한 경우 8% 그리고 0.1M의 Cr을 첨가한 경우 9%의 capacity loss가 일어났으며, cycle 횟수에 따른 방전용량도 균일하게 나타나는 것으로 보아 금속성분의 첨가로 인해 구조적인 안정성이 향상된 것을 알 수 있다.

## 5. 결 론

경제적으로 유용한 소성법을 이용하여  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 를 합성하였으며, 구조적인 안정성을 향상시키기 위하여 각종 금속원소(M)를 치환하여 첨가량에 따른 영향을 조사하였다.

1.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 를 합성하기 위한 소성온도는  $850^\circ\text{C}$ , 소성시간은 12시간이 적절하였으며, 0.5 mA의 정전류로 충·방전하였을 경우 첫 번째 cycle에 비해 30번째 cycle의 경우 65%의 capacity loss를 나타냈다.
2.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 Mn자리에 각종 금속원소(M=Cr,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ , Mg, Mo, V, W)를 0.05M 만큼 치환한 경우 Mg의 방전용량이 78 mAh/g으로 가장 크게 나타났으며, 30 cycle 후에 8%의 capacity loss가 발생되었으며, Mn자리에 각종 금속원소(M)를 0.1M 만큼 치환한 경우 Cr의 방전용량이 80 mAh/g으로 가장 크게 나타났으며, 30 cycle 후에 9%의 capacity loss가 일어난 것으로 보아 그 구조적인 안정성이 향상된 것을 알 수 있었다.
3. Mn자리에 각종 금속원소(M)를 0.2M 만큼 치환한 경우는 0.05M과 0.1M을 치환한 경우 보다 다소 낮은 capacity를 나타냈으나 cycle 횟수에 따른 안정성은 좋았다.

## 참고문헌

1. K.M.Abraham, *Electrochimia Acta*, 38(9), 1233 (1993).
2. K.Sawai, A.Ueda, M.Nagayama, Y.Iwakoshi, and T.Ohzuku, *DENKI KAGAKU, Jap.*, 61(7), 715 (1993).
3. Y.Asami, K.Tsuchiya, H.Nose, S.Suzuki, and K.Mizushima, *J. Power Sources*, 54, 146 (1995).

4. N.Imanishi, H.Kashiwagi, T.Ichikawa, Y.Takeda, and O.Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, 140(2), 315 (1993).
5. Z.X.Shu, R.S.McMillan, and J.J.Murray, *J. Electrochem. Soc.*, 140(4), 922 (1993).
6. J.M.Tarascon, D.Guyomard, and G.L.Baker, *J. Power Sources*, 43, 689 (1993).
7. M.Yoshio, H.Tanaka, K.Tominaga, and H.Noguchi, *J. Power Sources*, 40, 347 (1992).
8. M.Broussely, F.Perton, P.Biensan, J.M.Bodet, J.Labat, A.Lecerf, C.Delmas, A.Rougier, and J.P.Peres, *J. Power Sources*, 54, 109 (1995).
9. R.J.Gummow, A de Kock, and M.M.Thackeray, *Solid State Ionics*, 69, 59 (1994).
10. J.M.Tarascon, E.Wang, F.K.Shokoohi, W.R.Mckinnon, and S.Colson, *J.Electrochem. Soc.*, 138(10), 2859 (1991).
11. G.Pistoia and G.Wang, *Solid State Ionics*, 66, 135 (1993).
12. I.J.Davidson, R.S.McMillan, J.J.Murray, *J. Power Sources*, 54, 205 (1995).



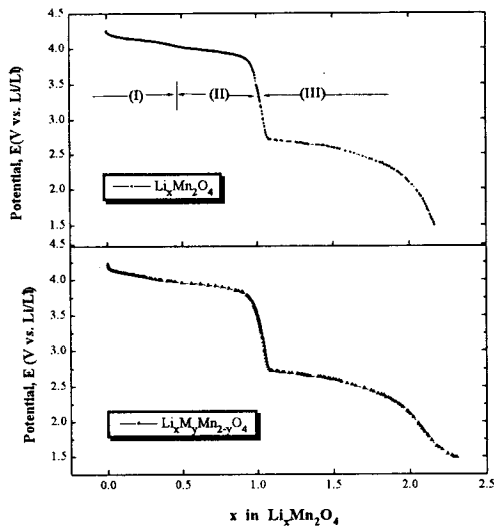


Fig. 1. Open-circuit voltage of  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  and  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  as a function of  $x$ ; (I) cubic  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , (II) cubic  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ , and (III) tetragonal  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$  and cubic  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

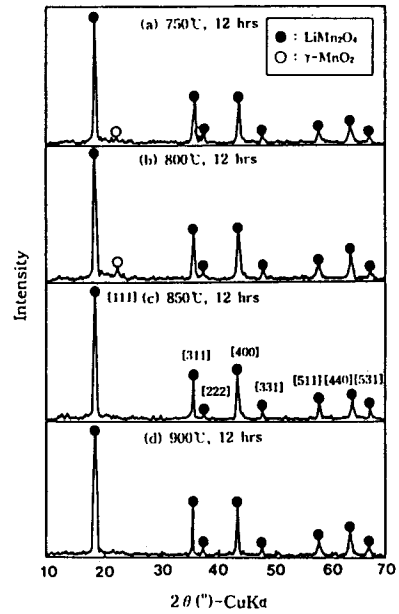


Fig. 3. X-ray diffraction diagrams of products obtained at various temperature condition.

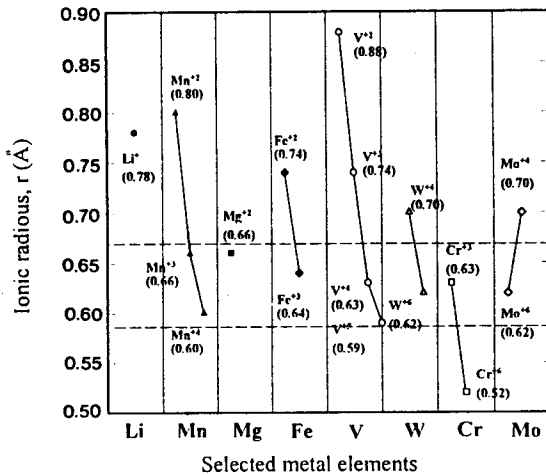


Fig. 2. Ionic radii for selected transition metal elements.

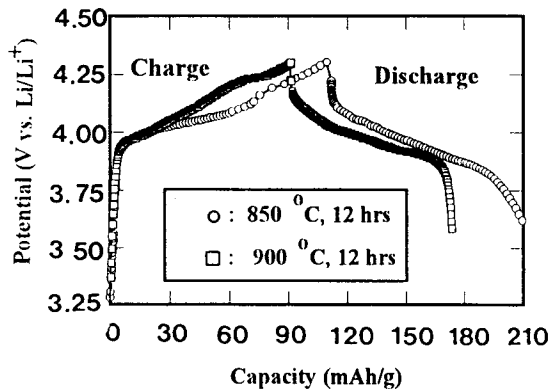


Fig. 4. Charge-discharge characteristics of products obtained at various temperature condition. (Current density :  $0.25 \text{ mA/cm}^2$ , Potential range :  $3.6 \sim 4.3 \text{ V}_{\text{Li/Li}^+}$ )

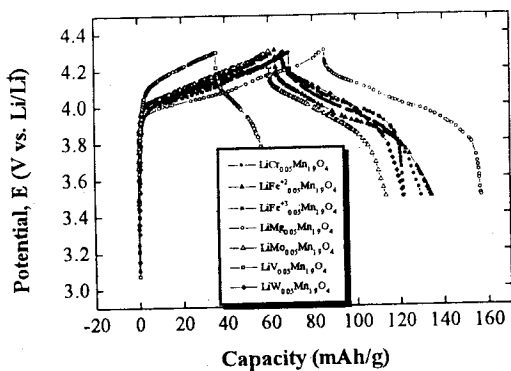


Fig. 5. Charge-discharge curves of  $\text{LiM}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  electrode doped various metal elements. (Current density :  $0.25 \text{ mA/cm}^2$ , Potential range :  $3.6 \sim 4.3 \text{ V}_{\text{Li/Li}^+}$ )

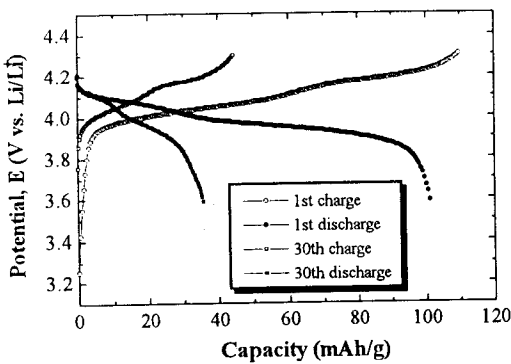


Fig. 8. Charge-discharge characteristics of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  electrode prepared at  $850^\circ\text{C}$ . (Current density :  $0.25 \text{ mA/cm}^2$ , Potential range :  $3.6 \sim 4.3 \text{ V}_{\text{Li/Li}^+}$ )

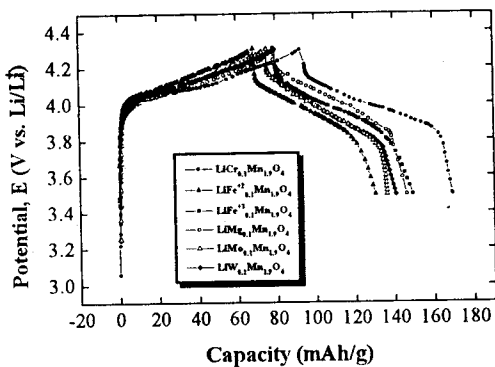


Fig. 6. Charge-discharge curves of  $\text{LiM}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  electrode doped various metal elements. (Current density :  $0.25 \text{ mA/cm}^2$ , Potential range :  $3.6 \sim 4.3 \text{ V}_{\text{Li/Li}^+}$ )

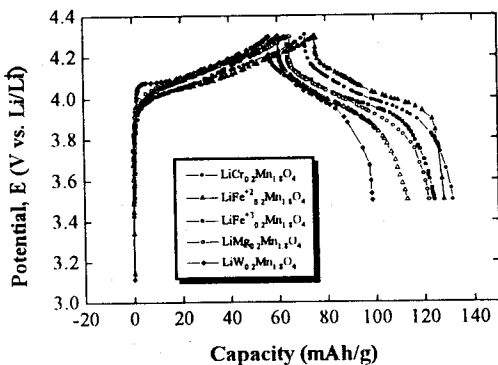


Fig. 7. Charge-discharge curves of  $\text{LiM}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$  electrode doped various metal elements. (Current density :  $0.25 \text{ mA/cm}^2$ , Potential range :  $3.6 \sim 4.3 \text{ V}_{\text{Li/Li}^+}$ )

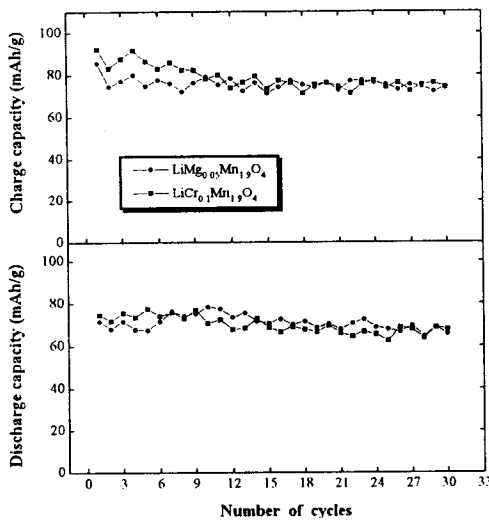


Fig. 9. Charge-discharge capacity of  $\text{LiMg}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  and  $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  electrode.