

고효율의 리튬/공기 이차전지 공기전극용 $Mn_{1+x}Co_{2-x}O_4$ 고용체 촉매 합성 및 분석

박인영¹ · 장재용¹ · 임동욱¹ · 김태우¹ · 심상은¹ · 박석훈^{2*} · 백성현^{1*}

¹인하대학교, 화학 · 화학공학융합학과, 분자촉매 설계 및 응용연구 사업단

²안양대학교, 환경에너지공학과

(2015년 6월 20일 접수 : 2015년 8월 28일 채택)

Synthesis and Characterizations of $Mn_{1+x}Co_{2-x}O_4$ Solid Solution Catalysts for Highly Efficient Li/Air Secondary Battery

Inyeong Park¹, Jaeyong Jang¹, Dongwook Lim¹, Taewoo Kim¹, Sang Eun Shim¹,
Seok Hoon Park^{2*}, and Sung-Hyeon Baek^{1*}

¹Department of Chemistry and Chemical Engineering, Center for Design and Applications of Molecular Catalysts,
Inha University, Incheon 402-751, Korea

²Department of Environmental Engineerig, Anyang University, Anyang, 430-714, Korea

(Received June 20, 2015 : Accepted August 28, 2015)

Abstract : $Mn_{1+x}Co_{2-x}O_4$ solid solutions with various Mn/Co ratios were synthesized by a combustion method, and used as cathode catalysts for lithium/air secondary battery. Their electrochemical and physicochemical properties were investigated. The morphology was examined by transmission electron microscopy (TEM), and the crystallinity was confirmed by X-ray diffraction (XRD) analyses. For the measurement of electrochemical properties, charge and discharge measurements were carried out at a constant current density of 0.2 mA/cm², monitoring the voltage change. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analyses were also employed to examine the change in charge transfer resistance during charge-discharge process. $Mn_{1+x}Co_{2-x}O_4$ solid solutions showed enhanced cycleability as a cathode of Li/air secondary battery, and the performance was found to be strongly dependent on Mn/Co ratio. Among synthesized catalysts, $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ exhibited the best performance and cycleability, due to high charge transfer rate.

Keywords : Li/Air battery, $Mn_{1+x}Co_{2-x}O_4$ solid solution, Air Electrode

1. 서 론

현재 과도한 화석연료 사용으로 인한 환경적 문제가 세계적으로 대두되고 있으며 이를 해결하기 위한 연구가 활발하다. 이미 일부 자동차 업체에서는 가솔린 연료를 전혀 사용하지 않는 무공해 전기자동차(EV)의 생산 계획을 공표하고 상용화를 위한 시제품을 만

드는 등 전기자동차의 세계시장 확대가 가시화되고 있다. 그러나 현재 가장 널리 사용되고 있는 리튬 이온 이차전지는 낮은 에너지 밀도 때문에 전기자동차와 같은 수송 기구에 적용되기에는 한계가 있다.

리튬 이차전지는 기본적으로 양극, 전해질, 음극으로 구성된다. 그 중에서 양극과 음극은 전지의 용량(capacity)을 결정하는 역할을 하므로 대부분의 리튬 이차전지는 양극 및 음극의 물질적인 한계로 인해 용량의 제약을 받는다. 이와 같은 리튬 이차전지의 용량

*E-mail: shbaeck@inha.ac.kr

한계는 많은 노력에도 불구하고 구조 및 재료적인 제약으로 인해 완전한 해결이 어렵다. 따라서 이차전지의 용량 문제를 근본적으로 해결하기 위해서는 기존의 이차전지 개념을 뛰어 넘는 신개념의 이차전지 개발이 요구된다.

금속/공기 전지는 20세기 초부터 개발되어 왔으며, 이론적 에너지밀도가 리튬 이온 이차전지보다 훨씬 높아 전기자동차 등의 구동전원으로 크게 기대되고 있다. 금속/공기 전지는 아연, 알루미늄, 리튬 등을 공기 중 산소와 결합시켜 전기를 발생시키는 차세대 2차 전지로 기존의 2차 전지보다 에너지 밀도가 훨씬 높다.¹⁻³⁾

특히 음극으로 매우 가벼운 금속인 리튬을 사용하는 리튬/공기 전지는 리튬 코발트 산화물을 함유하지 않기 때문에 기존의 리튬 이온 배터리보다 무려 10배나 더 높은 에너지 밀도를 갖는다. 따라서 가솔린과 맞먹는 효율성을 발휘하고 전지 부피와 무게를 획기적으로 줄일 수 있으며, 전기자동차 보급의 최대 장애요소인 짧은 주행거리의 문제점을 해결할 수 있다.^{4,5)}

리튬/공기 전지는 방전시 공기 중의 산소가 공기전극으로 들어가, 전해질 중의 리튬 이온 및 외부회로의 전자들과 반응해 고형의 리튬 산화물 Li_2O_2 를 생성한다. 전지의 충전시, 리튬 산화물은 다시 분해되어 리튬 이온을 방출하며, 탄소 내부의 기공을 통해 산소는 대기 중으로 다시 방출된다.⁶⁻⁸⁾ 하지만 실제로는 방전 과정에서 생성된 고형의 리튬 산화물이 충전시에도 완전히 분해되지 않아 다공성의 탄소 전극에 축적되어 내부 기공을 막아 배터리 성능을 저하시키는 문제점이 있다.⁹⁻¹¹⁾ 이와 같은 문제를 해결하기 위해서는 충전 반응에서의 가역성을 향상시키기 위한 촉매의 개발이 매우 중요하다.

본 연구에서는 우수한 안정성과 높은 전기전도도를 가지는 스피넬 구조의 $\text{Mn}_{1+x}\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ 고용체를 글리신 나이트레이트 연소합성법을 통해 합성하고 이를 리튬/공기 전지의 양극 촉매로 사용하여 전지의 효율을 측정하였으며, 전기화학적 분석을 통해 촉매의 조성과 전지의 효율과의 상관관계를 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 Mn, Co 계 복합금속산화물 합성

질산망간 ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)와 질산코발트 ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)를 10~30 mM의 농도로 완전히 용해시킨다. 이 때, 질산망간과 질산코발트의 첨가량이 10mM 미만일 경우에는 전해질 용액을 가열할 때 용액 내 과량의 물을 증발시키기 어려운 문제가 있고, 질산망간과 질산코발트 첨가량이 30 mM을 초과할 경우에는 가열이 수행될 때 자연발화의 강도가 강해져

공정의 위험성이 증가한다. $\text{Mn}_{1.0}\text{Co}_{2.0}\text{O}_4$ ($x=0$)의 제조를 위해 1.7895 g의 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와 5.8206 g의 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ ($x=0.5$)의 제조를 위해 2.6843 g의 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와 4.3655 g의 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 그리고 $\text{Mn}_{2.0}\text{Co}_{1.0}\text{O}_4$ ($x=1$)의 제조를 위해 3.579 g의 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와 2.9103 g의 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 각각 사용하여 용액의 부피를 1000 mL가 되도록 증류수를 채운 후 교반을 통해 완전히 용해시켜 전해질 용액을 제조하였다.

준비된 전해질 용액에 존재하는 나이트레이트 이온에 대하여 0.5의 몰비로 글리신을 첨가한다. 이 때, 나이트레이트 이온은 자연발화 반응의 주 산화제로 작용하게 되고, 글리신/나이트레이트 이온의 몰비는 대기 중 산소의 자연발화 반응 참여와 관련 되므로, 글리신/나이트레이트 이온의 몰비는 자연발화의 반응성을 결정하는 중요한 요인이다.

질산망간, 질산코발트 및 글리신이 혼합된 전해질 용액을 300°C 온도까지 천천히 가열하여 물을 증발시키고, 300°C의 온도에서 자연발화가 일어나도록 하여 $\text{Mn}_{1+x}\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ 고용체를 포함하는 전구체 재(Precursor ash)를 제조하였으며, 제조된 전구체 재를 막자사발을 이용하여 분쇄하여 $\text{Mn}_{1+x}\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ 고용체 분말을 제조하였다.

제조된 $\text{Mn}_{1+x}\text{Co}_{2-x}\text{O}_4$ 고용체 분말은 공기 분위기에서 800°C의 온도로 5시간 동안 소결하여 고용체 분말에 포함된 불순물을 제거하고, 제조된 고용체를 균질화 (homogenization)하였다.

2.2 리튬/공기전지 제조

리튬/공기전지의 공기 전극으로는 앞에서 합성한 금속산화물을 양극활물질로 사용하고 다공성의 탄소골격은 Ketjen black carbon을 사용하였다. 또한 금속산화물과 Ketjen black carbon의 접착력을 높이기 위하여 PVDF (Polyvinylidene fluoride)를 사용하였다. 이 때 합성한 고용체, Ketjenblack carbon 그리고 PVDF를 30 : 65 : 5의 질량비로 물리적으로 혼합하여 제조하였다. 혼합된 분말은 NMP (N-Methyl-2-pyrrolidone)에 넣어 고르게 분산시켜 주었으며, 기판으로는 Ni-foam을 사용하여 혼합된 물질을 그 위에 도포하여 100°C에서 건조시켜주었다.

리튬/공기 전지의 음극으로는 직경 10 mm의 리튬금속을 사용하였고, 전해질은 1 M의 LiPF_6 이 녹아 있는 유기용매 (propylene carbonate, ethylene carbonate, diethyl carbonate 1 : 1 : 2) 일정량을 직경 11 mm의 glass fiber에 적셔 분리막 및 전해질로 사용하였다. Swagelok type의 cell이 사용되었으며 이것의 조립과 정은 Ar분위기의 Glove box 내에서 시행하였다.

2.3 물리적 특성 분석

합성된 촉매의 결정성은 X선 회절(X-ray Diffraction; Philips, X'pert XRD)분석을 통해 확인하였고, 촉매의 조성과 구조를 분석하기 위해 TEM(Transmission Electron Microscopy; Philips, CM200) 분석을 수행하였다.

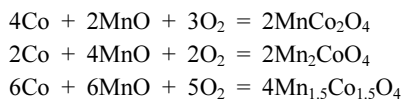
2.4 전기화학적 분석

전기화학적 분석을 위해 Galvanostat (EG&G VSP, Princeton Applied Research)를 사용하고, 작동 소프트웨어는 EC Lab V9.25를 사용하였다. 합성된 촉매의 양극활물질로서의 활성을 평가하기 위해 조립한 리튬/공기 전지를 2.0V~4.5V의 범위로 충방전 평가를 수행하였다. 또한, EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) 분석을 통하여 리튬/공기 전지의 공기전극과 전해질간의 전자이동에 대한 저항을 측정하였다.

결과 및 고찰

3.1 합성한 촉매의 특성 분석

리튬/공기전지 공기전극의 양극활물질로 합성한 다양한 Mn/Co 조성을 갖는 $Mn_{1+x}Co_{2-x}O_4$ ($x = 0, 0.5, 1.0$) 고용체는 공기 중에서 800°C로 소결하는 과정에서 MnO와 Co가 산소와 재결합하여 스피넬 구조를 갖게 된다. 이 과정은 아래의 화학 반응과 같다.¹²⁾



합성된 고용체의 결정구조 및 화학적 결합상태를 알아보기 위하여 각 조성별 XRD 분석을 시행하였고, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 분석 결과, $Mn_{1.0}Co_{2.0}O_4$ 촉매는 Cubic spinel, $Mn_{2.0}Co_{1.0}O_4$ 촉매는 Tetragonal spinel 그리고 $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ 촉매는 Cubic spinel와 Tetragonal spinel 두 가지 구조의 특성피크를 가지는 것을 확인하였다. 이 결과는 $Mn_{1+x}Co_{2-x}O_4$ 고용체가 $0.3 \leq x \leq 0.9$ 조성일 경우, Cubic spinel 구조와 Tetragonal spinel 구조가 공존하고, $x < 0.3$ 일 경우, Cubic spinel 단일 구조를 가지며, $x > 0.9$ 일 경우, Tetragonal spinel 단일 구조를 갖는다는 선행연구와 일치한다.¹³⁾ $Mn_{1+x}Co_{2-x}O_4$ 고용체의 경우, 가열과 냉각이 반복되면서 cubic spinel 구조에서 tetragonal spinel 구조로의 가역적인 구조 변화가 일어나게 된다. 예를 들어 고온 XRD 분석을 통하여 약 400°C의 온도에서 구조의 변화가 보고되었

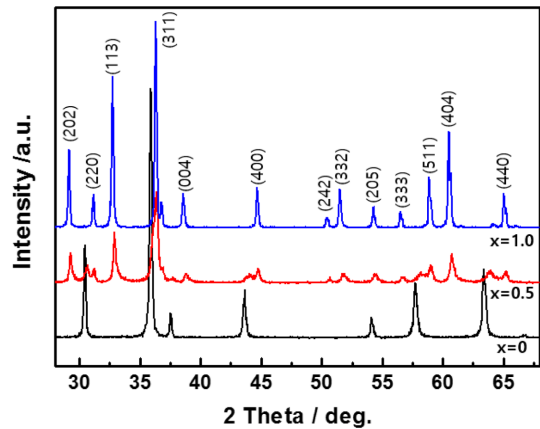


Fig. 1. XRD(X-ray diffraction) patterns of $Mn_{1+x}Co_{2-x}O_4$ ($x = 0, 0.5, 1.0$) solid solution with respect to x .

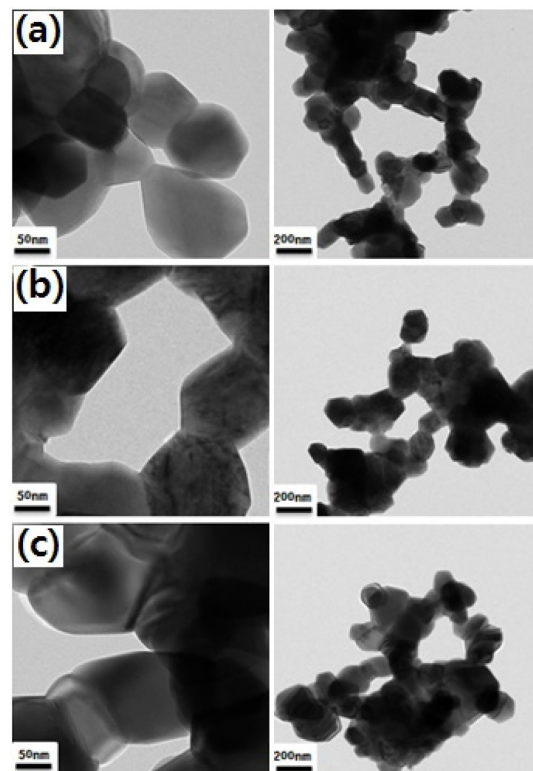


Fig 2. TEM(Transmission electron microscopy) images of (a) $Mn_{1.0}Co_{2.0}O_4$ (b) $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$, and (c) $Mn_{2.0}Co_{1.0}O_4$ Solid solution.

다. 그러나 이런 구조 변화는 물질의 열적 팽창 거동에 거의 영향을 미치지 않는다.¹⁴⁾

합성된 고용체의 입자형상을 조사하기 위해 TEM 분석을 수행하여 Fig. 2에 나타내었다. $Mn_{1+x}Co_{2-x}O_4$

(x = 0, 0.5, 1.0)고용체의 Mn/Co 조성별로 입자 형상이 유사하고, 50~100 nm의 지름을 갖는 다각형의 입자 형상을 가짐을 확인하였다.

3.2 합성한 촉매의 전기화학적 특성 조사

리튬/공기전지 공기전극의 양극활물질로 합성한 다양한 Mn/Co 조성을 갖는 $Mn_{1+x}Co_{2-x}O_4$ (x = 0, 0.5, 1.0) 고용체의 전기화학적 특성과 최적의 조성을 확인하기 위하여 각 조성별 고용체를 공기전극으로 제조하여 충방전 테스트, EIS 테스트를 시행하였다.

충방전 테스트는 이차전지의 충방전시 용량과 과전압 특성을 조사하는데 이용된다. 합성한 고용체를 사용한 리튬/공기 전지를 0.2 mA/cm², 0.5 mA/cm²의 전류속도로 충방전 테스트를 수행하였다. Fig. 3는 0.2 mA/cm²의 전류속도로 충방전 테스트를 한 결과로서, 초기 충방전 특성과 과전압을 비교한 그래프이

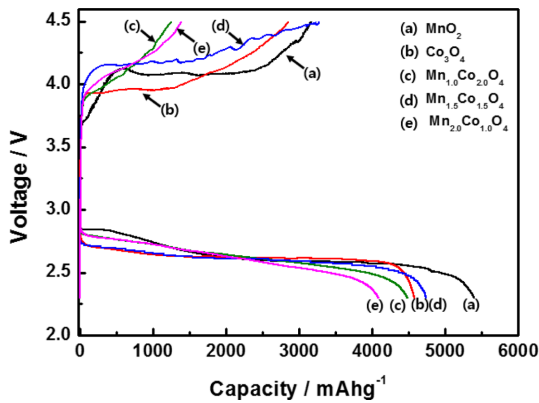


Fig. 3. Charge-discharge behavior of various catalysts at a current density of 0.2 mA/cm².

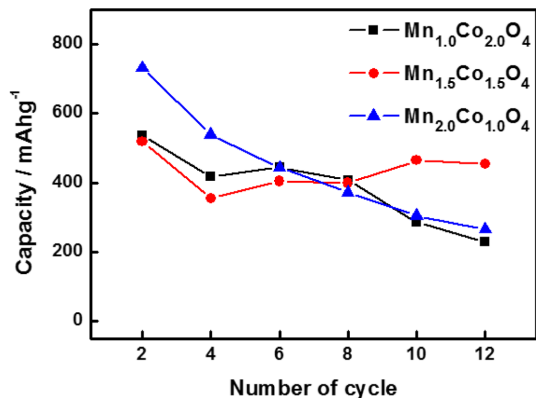


Fig. 4. Cycleability of Mn1+XC02-xO4 solid solution at a current density of 0.5 mA/cm² with respect to Mn/Co ratio.

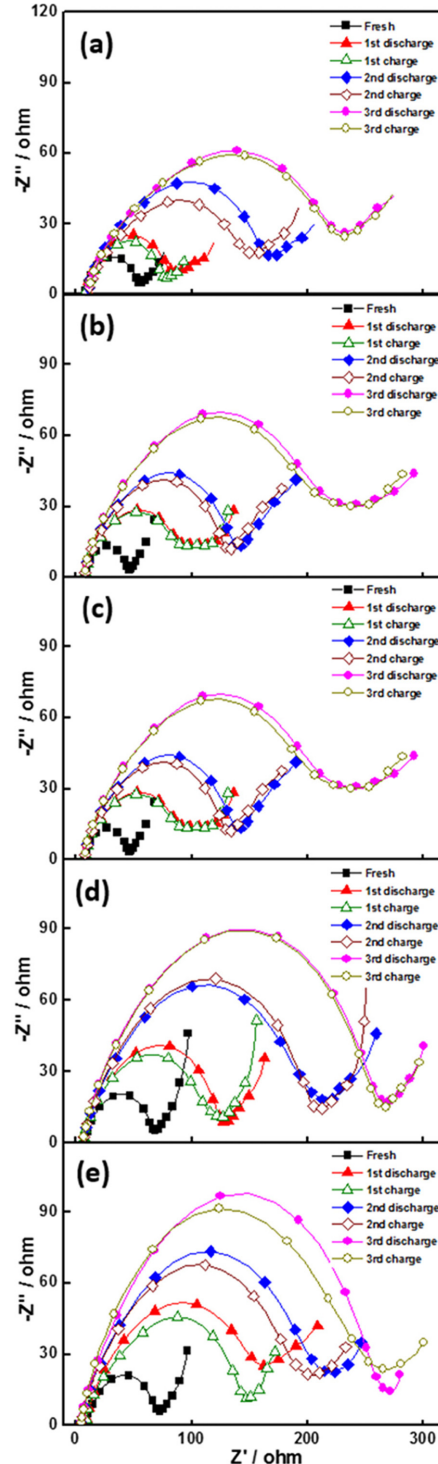


Fig. 5. EIS(Electrochemical impedance spectroscopy) of (a)MnO₂ (b)Co₃O₄ (c) Mn_{1.0}Co_{2.0}O₄ (d) Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ and (e) Mm_{2.0}Co_{1.0}O₄.

다. 합성된 다양한 조성의 고용체 중 $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ 고용체의 경우, 방전시 MnO_2 보다 작지만, Co_3O_4 보다 큰 방전 용량을 보임을 확인하였으며 충전시 MnO_2 에 필적하는 과전압 특성을 보이는 것을 확인하였다. 이는 합성한 고용체가 리튬/공기전지 공기전극용 촉매로 기존에 활발히 연구가 진행되고 있었던 MnO_2 나 Co_3O_4 에 필적하는 촉매적 활성을 나타냄을 알 수 있다. 또한 충방전이 반복됨에 따른 리튬/공기전지의 충방전 가역성을 조사하기 위하여 0.5 mA/cm^2 의 전류속도로 충방전 테스트를 한 결과를 종합하여 Fig. 4에 나타내었다. 실험한 모든 조성중 $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ 고용체가 $Mn_{1.0}Co_{2.0}O_4$ 나 $Mn_{2.0}Co_{1.0}O_4$ 고용체에 비해서 충방전이 반복됨에 따른 가역성이 우수한 것을 확인하였다. 이에 따라 합성한 다양한 조성의 고용체중 Mn/Co의 몰비가 1인 고용체가 가장 우수한 촉매적 활성을 보이는 것을 알 수 있다.

임피던스 측정을 통해 사이클의 진행에 따른 공기전극과 전해질 사이의 전자 이동에 대한 저항값의 변화를 측정하였다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 비슷한 모양이지만 다른 크기의 Nyquist plot을 보이는 것을 알 수 있다. 이는 공기전극으로 사용되는 촉매에 따라 저항 특성이 변하는 것을 나타낸다. 그래프에서 관찰되는 반원의 지름은 공기전극과 전해질 간의 화학적 반응에 대한 전자 이동 저항을 나타낸다. 충방전이 반복될수록 저항이 증가하는 이유는 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫째는 충방전이 반복됨에 따른 절연체인 Li_2O_2 방전 생성물이 공기전극에 축적되어 공기전극의 공극이 막힘에 따라 반응물인 산소의 확산이 저하되고, 공기전극의 촉매 물질의 활성점을 막기 때문이다. 충전시에는 쌓인 방전생성물이 분해되어 저항이 작아지게 되지만 완전히 분해되지 않아 전극에 축적되기 때문에 사이클이 반복될수록 저항이 큰 폭으로 증가

하게 된다. 둘째는 충방전이 반복됨에 따른 전극과 current collector 사이의 저항 증가, 전해질과 전극 사이의 계면 저항 증가에 의한 것으로 충방전이 진행됨에 따른 전해질의 분해, 절연체인 방전 생성물의 축적 때문에 발생한다. 촉매별로 충방전이 반복됨에 따른 저항값을 종합하여 Fig. 6에 나타내었다. $Mn_{1+x}Co_{2-x}O_4$ ($x = 0, 0.5, 1.0$) 고용체는 MnO_2 와 Co_3O_4 와 비교하여 초기 저항은 높지만, 4번째 충방전 이후부터는 더 낮은 수치를 보임을 확인할 수 있었다. 이는 $Mn_{1+x}Co_{2-x}O_4$ 고용체의 경우, 충방전이 반복됨에 따라 MnO_2 와 Co_3O_4 보다 전해질과 공기전극 간의 전자의 이동이 원활하게 진행된다는 것을 의미하는 것으로 촉매적 활성의 저하폭이 작다는 것을 알 수 있다. 리튬/공기전지의 성능향상을 위해서는 충전과정에서 방전 생성물 분해반응의 활성화 에너지를 효과적으로 낮춰 반응의 가역성을 높여주는 촉매를 개발하는 것이 가장 중요하다. 따라서 본 연구에서 합성한 Mn, Co계 고용체는 리튬/공기전지의 가역성을 높이는데 필요한 우수한 촉매로서의 가능성을 보임을 알 수 있다.

결론

본 연구에서는 고효율의 리튬/공기 이차전지를 구현하기 위하여 Glycine-nitrate 연소 합성법을 이용하여 다양한 Mn/Co 몰비를 갖는 $(Mn,Co)_3O_4$ 고용체를 합성하였다. XRD 분석을 통하여 합성한 다양한 조성의 고용체가 조성별로 Cubic spinel, Tetragonal spinel 구조 등을 가짐을 확인했다. 또한 TEM 분석을 통하여 합성한 고용체의 입자형상을 확인했다.

충방전 테스트를 통하여 합성된 다양한 조성의 고용체 중 $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ 고용체의 경우, 방전시 MnO_2 보다 작지만, Co_3O_4 보다 큰 용량을 보임을 확인하였으며 충전시 MnO_2 에 필적하는 과전압 특성을 나타내었다. 이를 통해 합성한 고용체가 MnO_2 나 Co_3O_4 에 필적하는 촉매적 활성을 나타냄을 알 수 있다. 또한 EIS 테스트를 통하여 고용체가 MnO_2 와 Co_3O_4 와 비교하여 초기 저항은 높지만, 4번째 충방전 이후부터는 더 낮은 저항값을 가짐을 확인하였다. 이는 충방전이 반복될 때, $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ 고용체가 MnO_2 와 Co_3O_4 보다 전해질과 공기전극 간의 전자의 이동이 원활하다는 것을 의미하는 것으로 촉매적 활성이 저하되지 않고 사이클 안정성이 있다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

“이 논문은 2012년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-

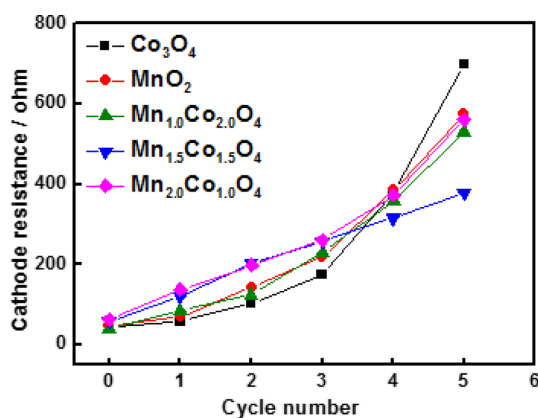


Fig. 6. Charge transfer resistance of various catalysts.

2009-0094231) 또한 2013년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (NRF-2013R1A2A2A04013913).”

References

1. J. Read, ‘Characterization of the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery’ *J. Electrochem. Soc.* **149**, 1190 (2002).
2. K. Kinoshita, ‘*Electrochemical Oxygen Technology*’ 259, Ed.; John Wiley & Sons, Inc., New York (1992).
3. E. K. Kim, B. H. Choi, M. J. Ji, S. H. Jung, and K. B. Kim, ‘Effect of Oleic Acid Coating on Electrochemical Properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Nanofiber for Anode Materials’ *Korean J. Met. Mater.* **51**, 227 (2013).
4. A. Debart, J. Bao, G. Armstrong, P. G. Bruce, ‘An O_2 cathode for rechargeable lithium batteries: The effect of a catalyst’ *J. Power Sources*, **174**, 1177 (2007).
5. H. R. Bak, J. H. Lee, B. K. Kim, and W. Y. Yoon, ‘Electrochemical behavior of $\text{Li}/\text{LiV}_3\text{O}_8$ secondary cells’ *Electron. Mater. Lett.* **9**, 195 (2013).
6. B. Kumar, J. Kumar, R. Leese, J. P. Fellner, S. J. Rodrigues, K. M. Abraham, ‘A Solid-State, Rechargeable, Long Cycle Life Lithium–Air Battery’ *J. Electrochem. Soc.* **157**, A50, (2010).
7. A. Debart, A. J. Paterson, J. Bao, P. G. Bruce, ‘ α - MnO_2 Nanowires: A Catalyst for the O_2 Electrode in Rechargeable Lithium Batteries’ *Angew. Chem.* **120**, 4597 (2008).
8. B. Richter, D. Goldston, G. Crabtree, L. Glicksman, D. Goldstein, D. Greene, D. Kammen, M. Levine, M. Lubell, M. Savitz, D. Sperling, ‘*Energy Future: Think Efficiency*’, American Physical Society, College park, MD’, (2008).
9. J. Read, K. Mutolo, M. Ervin, W. Behl, J. Wolfenstine, A. Driedger, and D. Foster, ‘Oxygen Transport Properties of Organic Electrolytes and Performance of Lithium/Oxygen Battery’ *J. Electrochem. Soc.* **150**, 1351, (2003).
10. J. Read, ‘Ether-Based Electrolytes for the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery’ *J. Electrochem. Soc.* **153**, 96, (2006).
11. G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke, ‘LithiumAir Battery: Promise and Challenges’ *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2193, (2010).
12. Zhenguang Yang, Guan-Guang Xia, Steve P. Simner, Jeffrey W. Stevenson, ‘Thermal Growth and Performance of Manganese Cobaltite Spinel Protection Layers on Ferritic Stainless Steel SOFC Interconnects’ *J. Electrochem. Soc.* **152**, 9, 1896, (2005).
13. Shigeharu Naka, Michio Inagaki, Tatsuo Tanaka, ‘On the formation of solid solution in $\text{Co}_{3x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ system’ *J. Mater. Sci.* **7**, 441, (1972).
14. Zhenguang Yang, Guan-Guang Xia, Xiao-Hong Li, Jeffrey W. Stevenson, ‘ $(\text{Mn},\text{Co})_3\text{O}_4$ spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications’ *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 3648, (2007).