

Zinc Air 이차전지의 구성요소

이정혜 · 김기택*

상명대학교 화학과

(2013년 1월 25일 접수 : 2013년 2월 25일 채택)

Components in Zn Air Secondary Batteries

Junghye Lee and Ketack Kim*

Department of Chemistry, Sangmyung University, Seoul 110-743, Korea

(Received January 25, 2013 : Accepted February 25, 2013)

초 록

Zinc air 전지의 구성요소와 전지의 특징을 설명하였다. 리튬 이온 전지에 비해 월등히 높은 에너지 밀도를 가지고 있지만, 충전의 비가역성으로 인한 낮은 용량 유지 특성 때문에 zinc air 이차전지는 아직 상용화되지 못하였다. Zinc air 전지는 충방전에 관여하는 반응들의 속도가 느려서 그 반응들의 속도를 촉진해야 하는 특징이 있는가 하면 동시에 부식과 수소발생 반응의 속도는 오히려 느리게 해야 하는 까다로운 조건을 만족해야 한다. 기존의 전지들과 비교하면, 기초 연구뿐 아니라, 전지의 기계적구조, 부식, 복합소재적인 요소의 적용이 더욱 필요한 연구분야라고 하겠다. 출력개전과 부식방지 그리고 공기의 공급에 대비한 물의 증발의 억제 등은 상충하는 성질을 동시에 만족해야 하는 복합소재의 특성이다.

Abstract : Components of zinc-air battery and their problems are explained. Energy density of zinc air battery is superior to other commercial ones including Li-ion batteries. Cycle life of the zinc air batteries is poor because of irreversible redox reactions on both electrodes. In order to improve the performance of the zinc air battery, catalysts, passivation, and the new structure of electrodes should be developed to optimize several reactions in an electrode. Multidisciplinary efforts, such as mechanics, corrosion science, composite materials are necessary from the beginning of the research to obtain a meaningful product.

Keywords : Metal air batteries, Zinc air batteries, Secondary batteries

1. 서 론

Zinc air 전지의 시작은 아연을 이용한 일차전지에 서부터 찾을 수 있는데, 아연뿐 아니라 일차전지에 적용된 소재들은 자연 중에서 쉽게 구할 수 있는 원소들로 구성되어 있으므로 소비자들에게 높은 경제성을 제공한다. Zinc air 전지는 음극으로 zinc를 사용하기 때문에 격렬한 반응에 의한 폭발의 위험성이 낮으며, 환경에 유해성이 낮다. 또한 무한대로 산소를 사용하

기 때문에 소재비용이 낮은 장점이 있다. 얇은 공기 전극과 대비되는 음극 zinc의 양을 많이 채울 수 있어 현재 상용되고 있는 알카라인 일차전지의 경우 다른 전지에 비해 전지의 단위질량당 에너지 밀도가 높다. 알카라인 일차전지의 에너지 밀도는¹⁾ 대략 100 Wh/L인 반면 zinc air 전지의 에너지 밀도는 370 Wh/Kg(1300 Wh/L)로 추산되며, 이는 Li ion 전지가 150 Wh/Kg(400 Wh/L), 납축전지의 에너지 밀도가 35 Wh/Kg(70 Wh/L), Ni-MH 전지의 에너지 밀도가 75 Wh/Kg(240 Wh/L)인 것에 비하여 매우 높은 에너지 밀도이다.^{2,3)} 본 연구총설에서는 zinc air 전지

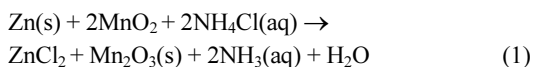
*E-mail: Ketack.kim@smu.ac.kr

의 종류에 대한 설명을 다루며, 특히 2차 전지의 구성 요소들에 대해서 설명하고자 한다.

2. 본 론

2.1. 배경

일상에서 흔히 접할 수 있는 일차전지는 1868년에 LeClanche가 발명한 음극으로 zinc를 양극으로 MnO_2 /carbon를 사용한 전지이며, 이것은 1.4 V의 전압을 낸다. LeClanche cell 양극의 반응식은 아래와 같다.^{4,5)}



전지가 방전될 때, 양극의 집전체로 사용되는 탄소 봉에 전자가 도달하면 MnO_2 를 Mn_2O_3 로 환원시키고 이와 함께 수산화이온을 발생시키는데 수산화이온은 암모늄과 반응하여 암모니아와 물을 형성한다. 이들은 보편적으로 carbon-zinc 전지라고 부르며, 전해액에 수용액이 많아 유동성이 높은 경우를 wet cell이라 하고 paste 전해질에 의해 유동성이 감소한 전지를 dry cell (건전지) 이라고 한다. 전해질의 구성에서 NH_4Cl 이 주를 이루고 미량의 $ZnCl_2$ 을 담고 있는 전지를 LeClanche 전지라고 하고, 전해질의 주 성분이 NH_4Cl 대신 $ZnCl_2$ 인 경우를 zinc chloride 전지라고 한다. Zinc의 양이 많은 zinc chloride 전지는 LeClanche 전지에 비해서 개선된 용량과 전압을 제공한다.

이와 다른 명칭으로 알카라인 전지(alkaline battery)가 있는데 이는 전해질에 $ZnCl_2$ 또는 NH_4Cl 대신 염기성인 KOH를 포함하고 있다. 오늘날의 대부분의 일차전지는 Zn-C 전지이며, 그중에서도 알카라인 전지가 많이 사용되는데, 그 이유는 높은 에너지 밀도와 긴 보존기간(shelf life) 때문이다.

Zinc air 전지는 기본적으로 알카라인 전지의 구성을 가지고 있으나, 양극에 사용되는 활물질로 공기 중의 산소가 사용되는 차이점이다. Fig. 1은 zinc air 전지의 기본적인 모식도이며, 음극, 양극, 전해질, 분리막 4가지 주요부품으로 구성되어 있다. 양극은 외부로부터 순서적으로 diffusion layer, current collecting layer, catalytically active layer 3개의 층으로 구성되는데, 그 중 diffusion layer를 통해 공기가 유입되며 전지내부에 있는 용매인 물이 배출되는 것을 막아준다. 가운데의 current collecting layer(집전체)는 전류가 공급되는 경로이며 외부로부터 유입된 공기 중에 포함된 산소와 전해질 내의 물이 catalytically active layer에서 만나 수산화이온을 형성하는 반응이 일어난다. 그

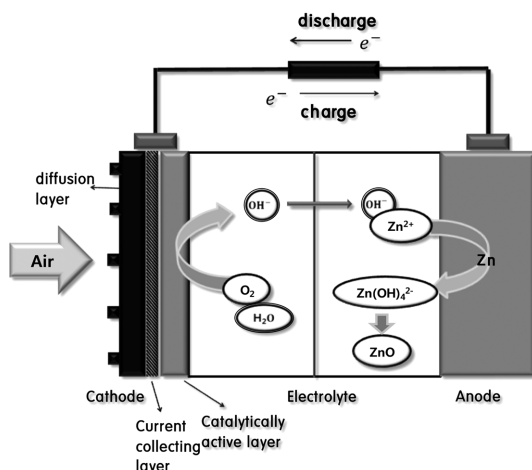
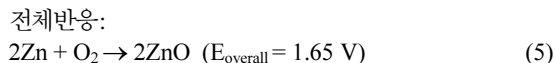
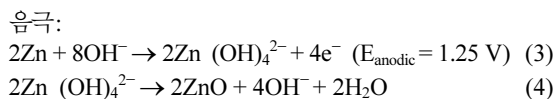
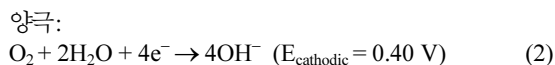


Fig. 1. Zinc air battery.

수산화이온이 분리막을 통해 이동하여 zinc 음극과 만나게 되어 산화아연을 형성하는 원리이다. 촉매층의 물질로서 일차전지에 사용되었던 MnO_2 또는 이들의 유사물질들이 사용된다.

양극인 air 전극과 음극인 zinc 전극에서는 다음과 같은 반응식으로 반응이 진행된다.²⁾



이 반응식에서 E_{overall} 는 이론적으로 1.65 V이지만, 개방회로전압에서 1.45 V로 떨어지며, 실제 방전 시에는 1.35 V 이하로 공급된다.

높은 에너지 밀도를 가진 일차 zinc air 전지의 상업적 생산을 위해 1932년에 국립 탄소 회사 George W. Heise와 Erwin A. Schumacher에 의해 전지 조립이 진행되었다. 이 전지는 평면형태의 zinc가 사용되고 종이나 cellulose 재질의 분리막을 사용하였으며 산소의 환원을 촉진하는 organic 촉매를 사용하였다.^{4,6)}

1960년대부터 1970년대 초반까지 metal air에 관련된 연구가 활발하게 진행되었으나, 그 시기가 지난 후 잠시 동안 양극으로 사용되는 air 전극과 음극으로 사용되는 금속의 재료적 문제와 기술적인 문제에서 한

계에 부딪혀 초반에 비해 연구가 줄어들었다. 1970년대 일차 zinc air 전지의 thin electrode가 개발되어 후에 소형 전지에 이용할 수 있게 되었다.⁷⁾ Zinc air 일차전지는 상용화 되어 보청기와 같이 수명이 긴 전지가 필요한 용도에 활용되고 있으며, 최근에는 에너지밀도가 높은 특징을 더욱 활용하기 위해 zinc air 2차 전지가 개발 중에 있으며, 각 요소에 따른 다양한 연구가 진행되고 있다. Zinc air 일차전지는 충전이 가능하지 않은 특수한 상황에서 많은 에너지가 소요되는 전투현장 및 레저활동 등 다소 고비용을 감수하더라도 에너지원으로서의 가치를 발휘하는 공간에도 적용이 가능하다.

2.2. 전지구조 및 응용분야

2.2.1. 1차 전지

1차 zinc air 전지는 크기가 작은 소형 버튼형 전지부터 크기가 큰 대형 전지까지 다양한 크기로 존재한다. 소형 전지로 사용되는 대표적인 예는 보청기이며,⁸⁾ 중형이나 대형 크기의 zinc air 전지는 원격 측정장치나 호출기 같은 장치에 사용되기도 한다.³⁾

Zinc air 전지의 일차전지는 zinc로 전지 대부분이 채워지기 때문에 에너지 저장 밀도가 크고, 수명이 길며, 상온에서 방전시 약 1.2 V의 평탄전압이 제공되고,⁹⁾ 넓은 범위의 온도에서 사용할 수 있으며 안전하고 친환경적이라는 장점을 가지고 있어 현재 상용화 되어 사용되고 있다.^{3,6)}

Zinc air 전지의 형태는 여러 가지가 존재하는데, 그 중 버튼형 전지의 경우 원형 셀의 형태로 그 내부에는 zinc, 분리막, 전해질 3가지가 존재하며 공기가 출입할 수 있는 외부 출입구가 존재하는 구조이다. 전지에 음극으로 전해질과 혼합하여 gelling화시킨 zinc를 사용하며, 양극으로 사용하는 산소를 얻기 위해 버튼형의 덮개에 촉매를 포함한 3층구조가 위치한다. 양극과 음극 사이에는 격리막이 존재하며 많은 에너지를 제공하기 위해 Zn가 큰 부피를 차지하고 있다(Fig. 2). 양극켄에 작은 직경의 구멍이 있으며 장시간 낮은 출력이 필요한 보청기용 전지는 1개의 구멍이 있다. 각

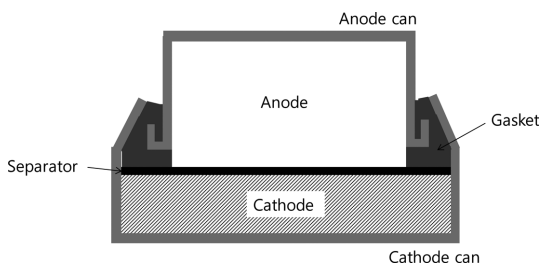


Fig. 2. Button type cell.

형의 구조도 있으며 이는 한 쪽 벽면을 양극으로 이용하여 공기가 통할 수 있게 만들고 양극이 존재하는 쪽을 분리막을 부착하여 분리한 후 음극으로 zinc를 사용하여 내부를 전부 채운 형태이다.^{3,10-12)} 일차전지는 자체부식을 억제하는 방식을 포함하고 있으며 전지의 작동을 방지하기 위해서 공기 통로를 봉합한 상태로 보관하고 사용시에 봉합을 제거한다. 작동 개시된 전지는 계속적이고 자발적인 활물질의 소모가 진행되므로 전류공급을 개시한 이후로의 사용시간은 제한되어 있다.

2.2.2. 기계적으로 충전 가능한 전지

이 전지는 기본적으로 일차전지와 동일하며 다만 전지의 연속적 사용을 위해서 전지를 신속하게 교체하는 방식을 이용하거나 연료에 해당하는 아연을 음극에 지속적으로 제공하는 방식이 이용된다. Fig. 3은 연료를 교체하는 전지의 단면이다. 전지의 가운데에 있는 방전된 음극을 제거하고 새로운 음극으로 교체하면 다시 사용할 수 있다. 전지의 구조가 단순하여 교체가 쉬운 구조가 특징이다. 1990년대에 대체 가능한 zinc 음극을 최적화 시키기 위한 방법이 연구되었지만, 수명이 짧고 작동성능이 좋지 않아 현재는 개발의 진척이 없다.^{3,13)} 현재 사용하고 있는 일반적인 전극의 구조는 zinc를 slurry 형태로 이용한다. 이는 일반적인 알카라인 전지에서도 볼 수 있는 보편적인 형태이다.^{13,14)}

기계적으로 충전되는 전지는 전해질을 주입하지 않고 보관하여 전지의 보존기간을 길게 할 수도 있다. 전지의 수명에 제한 받지 않는 방법으로 slurry 형태의 Zn를 음극에 지속적으로 공급하는 연료전지 형태도 가능한 방식이다.

Electric fuel사에서 기계적 충전방식의 전지를 이

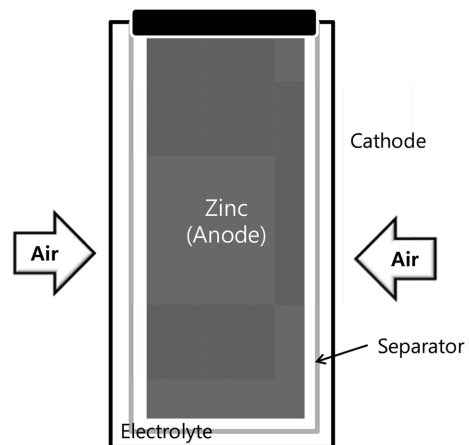


Fig. 3. Mechanically rechargeable zinc air battery.



Fig. 4. Cells of electric fuel battery corporation.¹⁴⁾

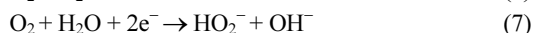
용하여 자동차에 적용연구를 하였는데, Fig. 4와¹⁴⁾ 같은 단위셀로 이루어진 모듈로 이루어진 전지를 장착하는 구조이다. Fig. 4는 다수의 다수의 모듈로 구성된 전지를 버스에 단시간에 장착하는 모습을 보여주고 있다. 단순한 구조의 전지를 만들어서 주유소에서 주유를 하는 정도의 시간 동안 전지를 장착하는 기계적 충전을 하는 편리성을 제공한다. 전지교환소(station)에서 수거된 전지 속에는 방전된 아연인 ZnO가 있는데 지속적인 전지의 교환장착이 가능하게 하려면 ZnO의 Zn로의 재생이 필수적인 요소이다. 이와 같은 ZnO 재생과정에서 전력이 사용되어 다시 Zn이 형성되므로 전기적인 충전과 결론적으로는 같은 모습을 보여주고 있으나, 전지의 외부에서 전해채취(electrowinning)을 통해서 얻게 되는 점이 다르다. Zn은 전기적 절연체이므로 이차전지에서와 같이 전지내부에서 충전하여 Zn을 얻기는 효율이 낮아서 여러 사이클을 지속할 수 없다. 현재로는 방전된 ZnO를 회수하여 화학적으로 용해하여 전기화학적으로 석출시키는 방법이 훨씬 효율적이고 비용적으로 유리하다. 중국의 Power zinc사도¹⁵⁾ 기계적 충전전지를 상업화한 회사 중 하나이다.

기계적 충전 가능한 전지는 전기적 충전을 해야 하는 전지의 기술적 문제를 완전히 배제하여 전지개발의 장벽을 많이 제거할 수 있다는 데에 의의가 있다. 이 전지의 효율은 방전 효율, ZnO 회수 및 전해채취 효율에 의해서 좌우된다. 아울러 전기적 충전에 필요한 시간의 절약과 인프라 설치문제에서 자유로운 장점이 있다.^{6,13,16)}

2.1.3. 2차 전지

일차전지의 높은 에너지 용량을 연속적으로 활용하고, 기계적-충전 전지에서의 탈착에 대한 번거로움은 전기적 충전이 가능한 2차 전지의 개발로서 해결

할 수 있다. 다만 2차 전지는 zinc의 부식으로 인해 발생하는 문제점이나 반응식 (2)로부터 (4)의 방전반응 및 (4)로부터 (2)인 충전반응의 비가역성, 자발적으로 생성되는 전해질 내의 carbonate, 용매인 물의 감소, 저항증가 등 문제점들에 기인한 방해요인이 있어서 사이클 수명이 긴 전지를 만드는 데에 아직 제약이 있다. 특히 충방전에 관여하는 산소환원반응인 oxygen reduction reaction(ORR)과 부식반응에 해당하는 수소생성반응인 hydrogen evolution reaction(HER)이 성능에 영향을 많이 주므로 이 두 가지 반응의 특징을 개선하는 방향으로 노력이 집중된다. ORR은 염기성 전해질에서는 다음과 같이 반응이 진행된다.^{2,17)}



이 반응에서 발생하는 OH가 음극인 zinc와 반응하여 zinc hydroxide를 형성하며 연속하여 금속산화물로 변이한다(반응 4). HER은 zinc의 부식에 의해 발생하는 잉여전자가 물과 반응하여 발생하며 이 반응은 전지용량을 줄이며 전지의 보존기간을 단축한다.

양극 분야에서 진행되는 연구는 catalytically active layer에서 일어나는 산소환원반응인 ORR을 개선시키기 위한 촉매 관련 연구와¹⁸⁾ 다공성 막을 통해 물이 아닌 공기만 투과시키는 diffusion layer의 효율적 다공성에 관한 연구가¹⁹⁾ 진행되고 있다. 음극에서는 다양한 합금을^{20,21)} 이용하여 부식을 늦춰 zinc의 용량을 향상시키는 것뿐만 아니라 zinc powder를 gelling화하여 제조 시 첨가제를 사용하는 방법으로^{22,23)} 성능을 향상시키는 방안이 연구되고 있다. 분리막의 경우 zinc 이온의 투과를 막을 수 있으며 알칼리 용액에서 안정하며 이온 전도성이 높은 분리막 개발하기 위한 연구

가 진행되고 있다.²⁴⁾ 전지구조의 개선을 위해, 버튼형 중에서 음극으로 사용하는 zinc를 가운데 두고 양극용 공기전극을 음극의 양쪽에 두어서 2개의 양극이 존재하는 전지의 형태도 존재한다.²⁵⁾

2.2. 구성요소

2.2.1. 양극

Zinc air 전지에서 사용하는 양극은 공기 중에 존재하는 산소를 이용한다. 산소는 공기로부터 일정한 농도가 공급되므로 전지의 성능에 양극물질의 공급이 미치는 영향은 제한적이다. 양극에서는 산소가 외부로부터 유입되면서 물과 만나 전자를 얻는 환원반응이 일어나고 OH⁻ 이온이 생성되며 생성된 이온은 전해질을 통해 음극 쪽으로 이동한다.

양극의 구조는^{2,4,24)} 앞서 Fig. 1에서 설명한 대로 3개의 층으로 이루어져 있다. Current collecting layer는 diffusion layer과 catalytically active layer 사이에 존재하는 기판과 같은 역할을 하는 금속 격자로 산소에 의한 부식이 일어나지 않고 높은 도전성을 가지는 금속이어야 한다. 일반적으로 Ni mesh를 사용하며 Ni로 코팅한 Cu mesh를 사용하기도 한다. Ni foam도 사용하는데 Ni foam은 높은 표면적을 가져 전극의 성능을 향상시킬 수 있으나 값이 비싼 단점이 존재한다. Diffusion layer를 통하여 공기만이 이동해야 하며 탄소입자와 polytetrafluoroethylene(PTFE)나 fluorinated ethylene propylene(FEP)와 같은 소수성 binder로 구성되어있다. 소수성 binder는 물의 통과를 막아서 용매의 소실을 방지한다.

Catalytically active layer는 산소의 환원 반응이 일어나는 부분으로 반응에 직접적으로 영향을 주는 중요한 부분이다. 이 층은 촉매, 탄소물질, 그리고 binder로 구성되어있다. 탄소물질의 경우 높은 표면적을 가지는 경우 친수성이 강해지며, 낮은 표면적을 가지는 경우 충전이 진행될 때 일어나는 산소가 발생하는 반응인 oxygen evolution reaction(OER)을 개선시키는 경향이 있다.

2004년 Zhang²⁶⁾은 산소환원반응의 촉매로 nano-structured MnO₂/mesocarbon microbeads(MCMB)를 사용하였다. MnO₂/MCMB는 4:1의 무게비율로 구성되어 있으며, 이 촉매를 γ -MnO₂촉매와 비교하여 실험을 진행하였다. MnO₂/MCMB가 γ -MnO₂ 보다 작동 전압이 더 높고, 2배 더 긴 방전시간을 가지므로 MnO₂/MCMB가 더 좋은 촉매로서의 역할을 한다는 것을 밝혀냈다. 2006년 Eom¹⁹⁾은 zinc air 전지에 사용되는 다양한 activated carbon을 실험을 해 본 결과 Darco G-60N의 사용이 가장 좋은 성능을 나타냈음을 알아냈으며, 이 결과로 activation carbon의 microporous

구조가 양극의 성능에 영향을 미치는 것이 아니라 pore가 차지하는 표면적의 양이 양극의 성능에 영향을 미치는 것을 알아냈다. 2010년 Wang²⁷⁾은 Ag nanoparticles가 존재하는 single-walled carbon nanotubes로 구성된 gas diffusion electrode의 성능을 알아보는 실험을 진행한 결과 ORR을 강화시키는 역할을 하는 AgNPs의 입자가 작을수록 더 좋은 전류밀도를 나타내고, 방전성능도 더 좋은 것으로 관찰되었다. 2011년 Chen¹⁸⁾은 iron, cobalt와 ethylenediamine(EDA)을 고온에서 열분해 시켜 얻은 FeCo-EDA 촉매와 Pt/C 촉매를 비교하여 accelerated degradation test 실험을 하였다. FeCo-EDA 촉매가 안정적 구조 유지에 더 도움이 되기 때문에 Pt/C촉매보다 높은 전류밀도를 나타내며 ORR반응 저하를 방지함을 알아내었다. 2011년 Zhu²⁸⁾는 산성과 염기성 용액에서 ORR 반응을 촉진시키는 역할을 하는 것으로 알려진 nitrogen doped carbon nanotubes(N-CNTs)를 양극 촉매로 이용하여 실험을 진행하였다. 이 실험에서 N-CNTs가 ORR을 촉진시키는 것을 확인할 수 있었으며 촉매를 만드는데 사용되는 질소의 양이 zinc air 전지의 성능에 영향을 미치며 KOH의 농도와 촉매량에 따라 성능에 다른 영향을 미치는 것을 알아내었으며, 실험의 결과로 촉매량 0.2 mg/cm²가 6 M KOH에서 가장 좋은 성능을 나타내는 것을 알아내었다. 그 밖에 양극의 촉매로서 효소,²⁹⁾ Poly(bis-2,6-diaminopyridinesulfonate),³⁰⁾ 금속산화물,³¹⁻³³⁾ perovskite³⁴⁻³⁶⁾ 등의 소재들이 적용되고 있다.

양극에서의 가장 큰 문제점은 높은 과전압이다. 이는 전지가 제공할 수 있는 전압(에너지) 및 출력 등 전반적인 작동성능의 저하를 가져온다. 전극물질인 산소가 기체인데 고체/액체 계면에서 반응 생성된 OH⁻의 반응저항, 확산저항, 전극저항 등이 통합된 큰 과전압을 형성한다. 새로운 촉매 및 전극구조의 개선을 통해서 의미 있는 개선이 가능할 것으로 본다. 이러한 과전압을 개선하기 위해서 도전재의 개발은 전도성을 개선하며, 산소가 포함된 금속산화물 촉매 및 나노 금속 등은 반응의 활성화 에너지를 개선할 것으로 판단된다. Diffusion layer의 기공과 바인더의 재질 등은 확산저항에 영향을 준다. 아울러 양극은 전해질의 용매인 물과 접촉이 있는 전극인데 diffusion layer를 통해서 물이 증발 소실될 수 있다. 소실률이 높을수록 전지의 수명은 빨리 단축되므로 양극을 통해서 물의 소실률을 최소화하는 것도 중요한 성능개선 요인이다.

2.2.2. 음극

Zinc air 전지의 음극에서 방전 과정이 진행될 때 zinc가 전자를 잃게 되고 그 과정에서 Zn²⁺가 형성

되며, 분리막을 통해 양극으로부터 이동해 온 OH^- 이온과 반응하여 zinc hydroxide를 형성하는 반응이 일어난다.

음극으로 사용되는 zinc에 관한 연구는 대부분 zinc의 부식을 늦추는 방향으로 연구가 진행되며, zinc 부식을 측정하는 방법은 Tafel plot, impedance spectra, scanning electron microscope(SEM), 무게측정법 등이 존재한다. Zinc의 부식의 전반적인 반응은 다음과 같다.³⁷⁾

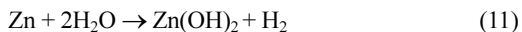
산화반응:



환원반응:



위의 산화와 환원반응식을 통합한 부식반응의 알짜반응은 다음과 같다.²⁴⁾



이러한 반응식과 같이 부식 과정은 수소기체를 발생시키며, 부식 반응이 일어나게 되면 방전에 사용할 수 있는 zinc의 양이 줄어들기 때문에 용량 감소가 발생하게 된다. 반응(2)과 반응(10)은 경쟁반응으로서 전지의 소재, 온도, 전압 등의 조건에 따라서 경쟁반응의 상대적 속도는 가변적이다. 또한, 수소발생으로 인하여 비가역적으로 물이 감소하므로 전해액의 점도를 증가시키고 전도도를 감소시킨다. 최종적으로 물이 고갈되면 전지의 작동을 멈추게 하기도 한다.

순수한 zinc는 전지가 사용되는 전압과 pH영역에서는 열역학적으로 부식이 자발적이다.³⁸⁾ 합금화된 zinc는 수소를 발생시키는 열역학적 안전성(전압)이 달라지므로 부식반응을 억제시켜 용량을 증가시키기 위하여 여러 금속과의 합금을 사용하기도 하며 zinc 분말을 gelling화 하여 만들 때 첨가물을 넣어 반응속도적인 부식속도를 억제하는 방법을 사용하기도 한다.

합금을 이용하여 HER이나 dendrite형성을 억제시켜 zinc의 활용도를 높이는 방법이 연구되고 있으며, 이러한 다양한 금속과 다양한 조합을 통한 여러 가지 종류의 합금을 이용한 실험이 진행되고 있다. 1997년 Huot²⁰⁾은 indium, bismuth, lead의 비율을 달리하는 합금으로 방전곡선을 관찰하여 비교한 결과 가장 많은 영향을 미치는 금속은 bismuth로 나타났으며, 다른 합금을 이룬 금속 성분은 약간의 영향을 미치는 것을 밝혀냈다. 이 합금 원소 중 bismuth는 음극에 존재하는 zinc oxide와 hydroxide 두 물질과 반응하여 전기

전도성에 영향을 주는 것을 밝혀냈다. 2006년 Lee²¹⁾는 3가지 합금을 이용하여 zinc의 성능을 향상시키기 위한 연구를 진행하였다. Zinc, nickel, indium을 각각 다른 무게 퍼센트로 조합하여 부식의 정도가 기존 zinc보다 낮은 조성을 발견하였다.

합금은 아니지만 특정 물질을 coating하여 HER을 억제시켜 부식을 방지할 수 있다. 2008년 Cho³⁹⁾는 zinc 음극에 용액 형태로 lithium boron oxide (LBO)를 coating하여 전지의 성능을 측정하였는데, LBO가 coating되었을 경우 zinc판에 film이 형성되어 부식을 억제하여 전지의 용량을 증가시킬 수 있다.

Zinc powder 형태에 다른 물질을 혼합시켜 gel 형태로 만들거나 plate에 casting하는 형식으로 음극으로 사용되는 zinc를 만드는데, 이 음극에 첨가되는 물질은 대부분 zinc의 부식을 방지하는 부식방지제 역할을 하며 음극의 용량을 향상시킨다. Zinc gel을 제조할 때 기본적으로 zinc 분말에 ZnO로 포화된 용액을 사용하거나 ZnO가 특정 양이 존재하는 전해액을 사용하며 gel화 시키기 위해 carbopol940나 poly-acrylic acid와 같은 gelling agent를 첨가한다. 이 외의 도전재로서 카본블랙이 사용되는데 zinc air 전지의 전기화학적 및 기계적 성능을 향상시키는 효과가 존재한다. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 는 calcium zincate를 형성시켜 전도도를 낮추는 경향이 존재하지만 음극표면에 막을 생기게 하여 부식을 방지하는 내식성을 높여준다. Bi_2O_3 는 전도도를 높이기 위해 첨가되는 물질이다. 또 다른 물질로는 PbO가 존재하는데, PbO는 HER을 억제시켜 부식을 방지하는 역할을 하기 위해 첨가되며, cellulose는 전해질에 존재하는 물질 이동의 속도를 높이기 위해 전해질 내에 채널을 형성한다.^{19,20,40,41)}

2002년 Yang⁴²⁾은 일반적으로 사용하는 zinc 분말과 dendritic-zinc 분말을 각각 준비한 뒤 dendritic-zinc powder의 성능을 관찰한 결과 dendritic-zinc powder는 zinc의 활용도를 높게 만들며, 방전 성능을 좋게 하기 때문에 20%의 dendritic-zinc powder를 함유하고 있는 음극이 가장 좋은 효율을 나타냈다. 또한 indium acetate의 첨가에 따른 성능을 조사한 결과 indium acetate가 부식을 방지하여 수소기체를 생성하는 것을 방지하는 역할을 하기 때문에 zinc의 활용도가 높게 관찰되었다. 2004년 Yang²²⁾은 sodium dodecyl benzene sulfonate(SDBS)를 첨가하여 zinc gelling agent를 제조하였다. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 의 경우 낮은 농도의 알칼리성 전해질에 잘 녹지 않으며 방전 용량에 영향을 미친다. 2% SDBS는 zinc의 passivation을 증가시키는 효과가 높아 방전 용량을 향상시킬 수 있다. 2006년 Tzipi²³⁾은 부식방지를 위한 inhibitor로서 작용하는 poly(ethylene glycol)인 PEG600과 poly(ethylene

glycol) bis(carboxymethyl) ether인 PEG DiAcid의 성능을 비교하였으며 전지 용량을 측정한 결과 PEG DiAcid가 더 좋은 inhibitor로서 작용하여 zinc의 부식을 더 효과적으로 억제하였다.

음극의 측면에서 부식을 억제하는 가장 효과적인 방법은 합당한 합금구조 및 성분을 개발하는 것이다. 반응(3)는 전지의 방전 반응이며 자발적인 부식과 경쟁반응이기도 하다. 방전된 음극은 zincate형태 또는 ZnO로 존재하다가 충전 시에는 다시 금속의 형태로 복원된다. 하지만 이 때 ZnO와 zincate이온이 다시 고체 금속으로 되는 과정의 비가역성이³⁹⁾ 높아서 충방전 효율이 낮은 요인이 된다. 전기적 절연체인 ZnO 개별입자들에 전류를 공급하는 방법을 개선하는 것이 이차전지에서의 중요한 성공의 변수가 된다. 또한 zincate 형태로 전극으로부터 확산되어 전해질로 확산되어 떨어진 Zn 이온들은 가까운 거리에 머물게 해야 신속하고 효율 높은 이차전지를 만들 수 있다.

2.2.3. 전해질

Zinc air 전지에 사용되는 전해질은 중성 또는 알칼리성 전해질을 사용하지만, 주로 알칼리성 전해질인 hydroxide 용액을 많이 사용한다. 알칼리성 전해질을 사용하는 이유는 hydroxide 용액이 zinc의 부식 반응을 느리게 하며, 반응이 진행되는 표면에서 알칼리성 전해질이 산소의 환원을 촉진하기 때문이다. 대표적으로 사용하는 알칼리성 전해질 3가지는 KOH, LiOH 및 NaOH의 용액이다. 같은 농도에서 실험을 실시하였을 경우 KOH의 이온전도도가 NaOH용액 보다 높아 일반적으로 많이 사용되며 농도가 진할수록 이온 전도도가 더 높아진다. 그러나 농도가 너무 높아지게 되면 점도가 커지게 된다. 점도는 반응식 (4)에 의해서도 증가한다.^{3,24)} 반응에 의해서 ZnO가 증가함에 따라 점도가 증가하고 이러한 점도가 OH⁻ 이온의 움직임 방해하기 때문에 농도가 높을수록 좋은 전해질이라고 말할 수는 없다.³²⁾ 점도를 증가시키는 요인은 공기 속에 포함되어 있는 이산화탄소의 전지에서의 유입도 포함된다. Zinc air 전지의 경우 공기를 양극으로 사용하는데, 이 공기 내부에는 반응에 필요한 산소만 존재하는 것이 아니라 점도를 증가시키는 이산화탄소 역시 존재한다. 이산화탄소는 전해질 내부에서 carbonate를 형성시키며 점도를 증가시킨다. 앞서 말한 것처럼 이러한 점도가 이온의 이동을 막아 이온 전도도가 낮아져 전지의 성능에 영향을 미친다.²⁾

한 가지 용액만 사용한 전해질과는 달리 기존 단일 물질보다 이온 전도도를 더 높이기 위해 KOH, NaOH, LiOH 3가지 용액을 특정 비율로 섞어서 사용하기도 한다.⁴⁰⁾ 또 다른 전해질의 종류로는 gel 전해

질이 존재하는데, 2006년 Mohamad⁴³⁾는 gel 전해질을 이용하여 실험을 하였으며, 이 전해질은 액체 전해질과 매우 근접한 이온도를 가지며 수경화법으로 만들 수 있고, 6M KOH에서 가장 좋은 이온 전도성을 가진다.

전해질에서의 또 하나의 문제점은 용매 그 자체에서 기인한다. 전해질 내부에 존재하는 물은 반응식 (2)에 의하여 이론적으로는 양극에서 소모되고 음극에서 생성되는 원리로 항상 일정하여야 하지만, 실제로는 완전한 가역성이 아니기에 전체적으로 소모된 양만큼 생성이 되지 않기 때문에 수분의 손실로 인한 성능 저하의 문제를 일으키므로 물의 공급이 필요한 경우가 생길 수 있다. Zinc air 전지에서 수용액에서 수소발생전압은 전지의 작동전압 바깥에 있으므로 전지의 작동에 직접영향은 없으나 zinc의 환원 조건에 따라서 충전 시에 수소가 발생할 수 있으므로 수소발생을 촉진하는 음극의 합금소재는 피해야 한다. 오히려 산소발생과 산소의 환원반응은 높은 과전압 때문에 공기전극에서의 느린 반응이 전지의 출력 및 수명에 영향을 주기도 한다. 이에 필요한 반응속도의 증대를 위한 촉매의 역할은 앞에서 설명한 바 있다.

전해질 첨가제로서 음극의 부식을 억제할 수도 있는데 부식의 억제는 잘못 적용되면 출력의 감소를 유발할 수도 있다. 이와같이 부식방지(방식)와 전지출력은 반대방향의 상충적인 특징이 있으므로 적극적인 방식은 신중하게 고려되어야 한다.

2.2.4. 분리막

분리막은 OH⁻ 이온 이외의 다른 물질이 통과하지 못하게 막아주는 역할을 하는 것으로 알칼리 용액과 반응하여 손상되지 않기 위해 알칼리 용액에서 안정성을 가져야 한다. 또한 이온 전도성이 좋아야 하며 전기적으로 부도체여야 한다. 이차 전지의 경우 충방전이 반복되기 때문에 충전과 방전이 일어나는 전압과 전류의 자극에 대하여 안정한 상태를 유지해야 한다.²⁴⁾

분리막으로 사용되는 것에는 polypropylene과 부직포형태의 분리막이 있으며, polypropylene외에 Zn²⁺의 침투를 막는 성능이 좋은 cationic polysulfonium membrane과 dendritic shorting을 막을 수 있는 층이 추가된 3중 layer 형태의 분리막도 사용된다.^{41,44)}

또 다른 분리막 형태는 음극으로 사용되는 zinc에 직접 입혀 만들 수 있는 분리막으로 2011년 Saputra⁴⁵⁾가 CTAB (C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr), HCl, H₂O₂, C₂H₅OH, tetraethylorthosilicate(TEOS)를 mixing하고 dipping하여 만든 MCM-41이 분리막으로 실험되었다. MCM-41은 용액에 zinc 음극을 dipping 시켜 만드는 것으로

친수성이며 넓은 표면적을 가지고 있으며, 열적 안정성이 매우 높은 특성을 가진다. 처음 MCM-41은 dipping 후 열처리 과정을 거쳤지만, 열처리 과정이 아연을 산화시킬 우려가 있기 때문에 용매추출 방법을 사용하여 생성하였다.⁴⁶⁾ 연료전지의 예에서 볼 수 있듯이, 이온 선택성 분리막의 연구는 복잡한 반응들이 혼재되어 있는 문제를 해결해야 하는 복합소재로서 분리막의 성능 개선이 수명과 성능에 큰 영향을 줄 것으로 판단된다. 이차전지의 분리막에 대해서 보고된 연구결과가 제한적인 만큼 앞으로의 개선의 여지는 아주 많다고 할 수 있다.

2.2.5. 그 외 구성요소

이차전지의 성능에 영향을 주는 그 외 구성요소는 집전체, 바인더 및 전지구조 등이다. 바인더는 촉매 및 활물질들을 결합시키는 역할을 하여 전극의 내구성을 제공할 뿐더러 이온의 흐름에 방해를 주지 않는 역할이 요구된다. 집전체는 전류를 공급하는 미세구조로서 Zn air 전지와 같이 높은 과전압을 갖는 전지에는 중요한 개선요소에 해당한다. 이는 전극소재 및 촉매에서 개선할 수 있는 부분 못지 않는 성능개선의 여지를 내포하고 있다고 판단된다. 아울러 Zn air 이차전지는 현재 연구의 초기단계이므로 전지의 구조에 대한 개선도 걸음마 단계이다. 전지의 주요 구성요소의 근본적인 전기화학적 반응의 측면만큼 물리적, 기계적 개선노력도 많이 필요하다고 하겠다.

2.3. 다른 종류의 metal air 전지

다른 종류의 metal air 전지는 zinc air 전지와 유사성이 많고 문제점도 비슷하여 zinc air전지를 이해하고 문제점을 이해하는 데에 도움이 되고자 비교를 하였다. Metal air 전지 중에 Li, Al, Mg, Fe, Cd 및 Zn air 전지의 기전력과 반응식을 Table 1에 비교하였다. 이중에 Li 금속은 수용액에서 격렬한 반응성을 가지므로 물을 이용한 전해질과의 직접적인 접촉은 불가하며, 유기용매가 Li 금속과 접촉하는 용매로

Table 1. Reaction equations and cell voltage of metal-air battery

Metal air cells	Reaction	Cell voltage, V
Zn air ²⁾	$2\text{Zn} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{ZnO}$	1.65 V
Li air ⁴⁷⁾	$2\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$	2.96 V
Al air ⁴⁸⁾	$4\text{Al} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{OH}^- \rightarrow 4\text{Al}(\text{OH})_3$	2.75 V
Mg air ⁴⁹⁾	$2\text{Mg} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Mg}(\text{OH})_2$	3.09 V
Fe air ⁵⁰⁾	$2\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_2$	1.25 V

Table 2. Ratio of gravimetric energy density of metal air battery(Comparison with Zn air battery)⁷⁾

Zn	Li	Al	Mg	Fe	Cd
1	8.4	6.1	5.1	1.4	0.4

사용된다. 수용액은 Li 이온이 이동하는 구간만 격리막으로 분리하여 사용할 수 있다. Al 및 Mg도 수용액에서 빠르고 자발적인 부식반응이 진행되면서 반응의 제어 및 가역성을 얻기가 쉽지 않다. Li, Al, Mg의 높은 반응성은 Table 1에서 표기된 이들 전지의 높은 기전력에서도 알 수 있다. 비록 Al, Mg air 전지들이 수용액을 이용해서 연구가 되어지기도 하지만 Li air 전지처럼 비수용액을 사용하면 금속들의 반응성 제어가 좀 더 쉬워질 것으로 판단된다. 높은 전압을 제공하면 반응성이 높은 반면에 높은 에너지를 기대할 수 있다. Table. 2는 metal air전지의 상대적 에너지 밀도를 zinc air 전지를 기준으로 표기하였다. 반응성이 높은 금속들은 전지개발에 더 많은 어려움이 있지만 매력적인 에너지 밀도를 가지고 있어서 높은 관심을 가지게 하는 반면, Zn과 Fe을 이용한 전지는 상대적으로 쉬운 난이도와 낮은 에너지밀도를 가지는 대칭적인 모습을 보여준다.

3. 결 론

Zinc air 전지는 1차 전지의 경우 보청기나 휴대용 전화나 원격 측정 장치 등에서 상업화가 되어 현재 사용되고 있으며 이차전지는 2가지 방법으로 개발이 진행되고 있다. 첫째, 기계적으로 충전 가능한 전지는 1차 전지와 구조가 비슷하지만 ZnO의 회수 및 재생을 쉽게 하는 것이 가장 중요한 개발방향이며 전지의 장착 및 전지 구성요소의 재생 등 전지의 외적 요인이 전지의 효율에 큰 영향을 미친다. 기계적 충전전지는 전기적 충전에서 경험할 수 있는 기술적 장벽을 모두 우회할 수 있으므로 적절한 사용용도가 선정되면 상업화는 아주 신속히 진행이 될 수 있다. 둘째, 전기적 충전 가능한 전지는 기계적 충전전지보다 편리한 장점을 가지고 있으나 기술적 장벽은 아직도 많이 존재하다. 양극에서의 과전압, 음극의 높은 비가역성, 전해액의 소실 등 중요한 문제들의 해결노력은 이제 시작단계라고 할 수 있다. 그러나, zinc air 전지의 기술적 문제는 다른 metal air 전지보다 비교적 접근하기 수월하다. 또한 소재가 반응성이 낮고 다른 전지보다 환경친화적인 소재가 사용되므로 환경 유해성이 낮다. Zinc air 전지는 버스 등과 같은 자동차에 적용 시험되었고, 전기시설이 없는 야외나 군작전 용도의

대형 일차전지에도 적용 시험되고 있다. 전기적 충전식 전지가 개발되면 유기용매의 발화성 및 환경유해성과 대비되는 에너지원으로 유용하게 이용되리라 믿는다.

감사의 글

이 논문은 1012년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 지원을 받아 수행된 연구임 (한국연구재단-2012-M1A2A2-029534).

참고문헌

1. <http://www.energizer.com>.
2. P. Sapkota and H. Kim, 'Zinc-air fuel cell, a potential candidate for alternative energy', *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 445-450 (2009).
3. D. Linden and T. B. Reddy, 'Handbook of Batteries 3th', *McGraw-Hill Companies, Inc.*, 1454 (2001).
4. V. Neburchilov, H. Wang, J. J. Martin, and W. Qu, 'A review on air cathodes for zinc-air fuel cells', *J. Power Sources*, **195**, 1271-1291 (2010).
5. G. W. Heise, 'Air depolarized primary battery', No. 49404 (1925).
6. C. Chakkarabharthy, A. K. Abdul Waheed, and H. V. K. Udupa, 'Zinc air alkaline battery-a review', *J. Power Sources*, **6**, 203-228 (1981).
7. K. R. Blurton and A. F. Sammells, 'Metal/air battery: Their status and potential-a riveiw', *J. Power Sources*, **4**, 263-279 (1979).
8. <http://www.powerone-batteries.com>.
9. <http://www.durecell.com>.
10. <http://www.button-battery.com>.
11. B. H. Ryou, US 2009/0142667 A1 (2009).
12. <http://www.energizer.com>, 'Zinc air prismatic handbook'
13. J. Goldstein, I. Brown and B. Koretz, 'New developments in the Electric Fuel Ltd. zinc/air system', *J. Power Sources*, **80**, 171-179 (1999).
14. <http://www.electric-fuel.com>.
15. <http://www.powerzinc.com>.
16. S. Stuart I. and Z. X. Gregory, 'A regenerative zinc-air fuel cell', *J. Power Sources*, **165**, 897-904 (2007).
17. C. Song and J. Zhang, 'Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction', *Springer*, 89-129 (2008).
18. Z. Chen, J. Y. Choi, H. Wang, H. Li, and Z. Chen, 'Highly durable and active non-precious air cathode catalyst for zinc air battery', *J. Power Sources*, **196**, 3673-3677 (2011).
19. S. W. Eom, C. W. Lee, M. S. Yun, and Y. K. Sun, 'The roles and electrochemical characterizations of activated carbon in zinc air battery cathodes', *Electrochim. Acta*, **52**, 1592-1595 (2006).
20. J. Huot and E. Boubour, 'Electrochemical performance of gelled zinc alloy powders in alkaline solutions', *J. Power Sources*, **65**, 81-85 (1997).
21. C. W. Lee, K. Sathiyarayanan, S. W. Eom, and M. S. Yun, 'Novel alloys to improve the electrochemical behavior of zinc anodes for zinc/air battery', *J. Power Sources*, **160**, 1436-1441 (2006).
22. H. Yang, Y. Cao, X. Ai. and L. Xiao, 'Improved discharge capacity and suppressed surface passivation of zinc anode in dilute alkaline solution using surfactant additives', *J. Power Sources*, **128**, 97-101 (2004).
23. C. H. Tzipi, Z. Yuli, and E. E. Yair, 'In situ STM studies of zinc in aqueous solutions containing PEG DiAcid inhibitor: Correlation with electrochemical performances of zinc-air fuel cells', *J. Power Sources*, **157**, 584-591 (2006).
24. J. S. Lee, S. T. Kim, R. Cao, N. S. Choi, M. Liu, K. T. Lee, and J. Cho, 'Metal-Air Batteries with High Energy Density: Li-Air versus Zn-Air', *Adv. Energy Mater.*, **1**, 34-50 (2011).
25. E. Deiss, F. Holzer, and O. Haas, 'Modeling of an electrically rechargeable alkaline Zn-air battery', *Electrochim. Acta*, **47**, 3995-4010 (2002).
26. G. Q. Zhang and X. G. Zhang, 'MnO₂/MCMB electrocatalyst for all solid-state alkaline zinc-air cells', *Electrochim. Acta*, **49**, 873-877 (2004).
27. T. Wang, M. Kaempgen, P. Nopphawan, G. Wee, S. Mhaisalkar, and M. Srinivasan, 'Silver nanoparticle-decorated carbon nanotubes as bifunctional gas-diffusion electrodes for zinc-air batteries', *J. Power Sources*, **195**, 4350-4355 (2010).
28. S. Zhu, Z. Chen, B. Li, H. Drew, H. Wang, H. Li, and Z. Chen, 'Nitrogen-doped carbon nanotubes as air cathode catalysts in zinc-air battery', *Electrochim. Acta*, **56**, 5080-5084 (2011).
29. Z. Adrianna and J.-N. Martin, 'Efficient air-breathing biocathodes for zinc/oxygen batteries', *J. Power Sources*, **228**, 104-111 (2013).
30. Y. Zhao, K. Watanabe, and K. Hashimoto, 'Poly(bis-2,6-diaminopyridinesulfoxide) as an active and stable electrocatalyst for oxygen reduction reaction', *J. Mater. Chem.*, **22**, 12263 (2012).
31. X. Li, A. L. Zhu, W. Qu, H. Wang, R. Hui, L. Zhang, and J. Zhang, 'Magneli phase Ti₄O₇ electrode for oxygen reduction reaction and its implication for zinc-air rechargeable batteries', *Electrochim. Acta*, **55**, 5891-5898 (2010).
32. P. Sapkota and H. Kim, 'An experimental study on the performance of a zinc air fuel cell with inexpensive metal oxide catalysts and porous organic polymer separators', *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 39-44 (2010).
33. H. Zhang, J. Xiao, Z. Yang, H. Wang, G. Ma, and Z. Zhou, 'Ionic conduction in Zn 2+-doped ZrP 2O 7 ceramics at intermediate temperatures', *Solid State Ionics*, **218**, 1-6 (2012).
34. J. Tulloch and S. W. Donne, 'Activity of perovskite La_{1-x}Sr_xMnO₃ catalysts towards oxygen reduction in alkaline electrolytes', *J. Power Sources*, **188**, 359-366 (2012).

- (2009).
35. S.-W. Eom, S.-Y. Ahn, I.-J. Kim, Y.-K. Sun, and H.-S. Kim, 'Electrochemical evaluation of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$ cathode material for zinc air batteries application', *J. Electroceram.*, **23**, 382-386 (2009).
 36. X. Li, W. Qu, J. Zhang, and H. Wang, 'Electrocatalytic Activities of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ -Carbon Composites Toward the Oxygen Reduction Reaction in Concentrated Alkaline Electrolytes', *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A597 (2011).
 37. J. Dobryszychi and S. Bialozor, 'On some organic inhibitors of zinc corrosion in alkaline media', *Corros. Sci.*, **43**, 1309-1319 (2001).
 38. M. Pourbaix, 'Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions', *National Association of Corrosion Engineers* (1974).
 39. Y. D. Cho and G. T. K. Fey, 'Surface treatment of zinc anodes to improve discharge capacity and suppress hydrogen gas evolution', *J. Power Sources*, **184**, 610-616 (2008).
 40. S. H. Lee, Y. J. Jeong, S. H. Lim, E. A. Lee, C. W. Yi, and K. Kim, 'The Stable Rechargeability of Secondary Zn-Air Batteries: Is It possible to recharge a Zn-air battery?', *J. Korean Electrochem. Soc.*, **13**, 45-49 (2010).
 41. S. Muller, F. Holzer, and O. Haas, 'Optimized zinc electrode for the rechargeable zinc-air battery', *J. Appl. Electrochem.*, **28**, 895-898 (1998).
 42. C. C. Yang and S. J. Lin, 'Improvement of high-rate capability of alkaline Zn-MnO₂ battery', *J. Power Sources*, **112**, 174-183 (2002).
 43. A. A. Mohamad, 'Zn/gelled 6M KOH/O₂ zinc-air battery', *J. Power Sources*, **159**, 752-757 (2006).
 44. P. Arora and Z. Zhang, 'Battery Separators', *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4419-4462 (2004).
 45. H. Saputra, R. Othman, A. G. E. Sutjipto, and R. Muhida, 'MCM-41 as a new separator material for electrochemical cell: Application in zinc-air system', *J. Membr. Sci.*, **367**, 152-157 (2011).
 46. M. Hanisah, O. Raihan, N. N. Anis, H. A. Mohd, and S. Hens, 'Observation On Responsive Ocv Variation Of Zinc-air Cell With Relative Humidity Content', *IJUM Engineering Journal*, **5** (2011).
 47. G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, and W. Wilcke, 'Lithium-Air Battery: Promise and Challenges', *J. Phys. Chem.*, **1**, 2193-2203 (2010).
 48. A. A. Mohamad, 'Electrochemical properties of aluminum anodes in gel electrolyte-based aluminum-air batteries', *Corros. Sci.*, **50**, 3475-3479 (2008).
 49. W. Li, C. Li, C. Zhou, H. Ma, and J. Chen, 'Metallic magnesium nano/mesoscale structures: their shape-controlled preparation and mg/air battery applications', *Angewandte Chemie*, **45**, 6009-12 (2006).
 50. S. R. Narayanan, P. G. K. Surya, A. Manohar, Y. Bo, S. Malkhandi, and K. Andrew, 'Materials challenges and technical approaches for realizing inexpensive and robust iron - air batteries for large-scale energy storage', *Solid State Ionics*, **216**, 105-109 (2012).