

단시간 정격 아연-산화은 2차전지 개발에 관한 연구

공영경 · 김세웅

국방과학연구소

A Study on the Development of the Short Rate Zinc-Silver Oxide Secondary Battery

Yeong-Kyung Kong and Se-Woong Kim

Agency for Defense Development

요 약

아연-산화은 2차전지는 높은 에너지 밀도의 이점을 가진 반면, 짧은 사이클수명(설계 및 사용방법에 따라 10~200 사이클)을 가진 단점이 있다. 산화은 전극의 비싼 가격 때문에 높은 에너지 밀도가 요구되는 분야에서 제한적으로 사용되고 있다. 본 논문은 수중운동체계의 추진용으로 사용하기 위한 신뢰성이 높은 아연-산화은 전지의 개발을 다루었다. 고율방전에서 양극 활물질의 양에 따른 전압 특성과 음극활물질의 첨가제에 따른 사이클 수명 비교 시험을 실시하였다. 본 연구결과 우수한 전압 특성과 고율방전에서 10회 이상의 사이클 수명을 갖는 아연-산화은 2차전지를 개발하였다.

Abstract – The advantage of zinc-silver oxide secondary battery is its high energy density. Its disadvantage is low cycle life (ranging from 10 to 200 deep cycles depending on design and use). The high cost of the silver electrode, however, has limited its use to applications demanding high energy density. This paper described the development of reliable high performance zinc-silver oxide batteries used to propel the submersible maneuvering platform. In high rate discharge, voltage characteristic test by the change of the amount of cathode active materials and cycle life comparison test by the additives of anode active material were carried out. From this study, it was developed zinc-silver oxide secondary battery which was exhibited a good voltage and a good cycle life over 10 times at high rate discharge.

1. 서 론

아연-산화은 2차전지는 단위 중량당 에너지 밀도는 70~120 Wh/kg, 단위 체적당 에너지 밀도는 120~250 Wh/dm³으로 현재 상업적으로 이용되는 어떤 2차전지 보다 3~6배 정도 높다. 이 전지는 방전 중 전압이 거의 일정하며 높은 방전율에서 좋은 효율과 신뢰성을 가지며, 자기방전이 적은 장점을 가지나, 산화은을 양극 활물질로 이용하기 때문에 가격이 고가이므로 우주항공, 무기체계, 소형전자장비 등 중량과 공간의 활용성이 중요시되는 특수분야에서 주로 사용되고 있다. 특히 아연-산화은 전지는 정격용량의 20배 이상의 방전율로 자신의 에너지를 출력할 수 있고, 고율 방전시 전압특성도 우수하기 때문에 짧은 시간내에 고출력이 요구되는 무

기체계에서 유용하게 사용되고 있다^{1~3)}. 그러나 아연-산화은 전지는 방전동안 아연전극에서 아연이 전해액에 용해되어 이온상태로 있다가 재 충전중에 극판표면에 침적하게 되는데, 이러한 용해 및 침적은 균일하게 일어나지 않고 극판의 중심부에서 침적이 많이 일어나므로 전지의 배부름 현상을 일으키고, 극판의 모서리에서는 심한 경우 기판이 보일 정도로 활물질이 탈락되어 용량의 감소 뿐만 아니라 극판의 전류밀도를 증가시켜 아연 수지상정(dendrite)이 잘 형성되게 한다. 이러한 아연 수지상정은 격리판을 뚫고 성장함으로써, 내부단락을 일으켜 수명을 종료시키므로 사이클 수명이 짧고, 한번 전해액이 주액되면 전해액에 용해된 활물질에 의한 격리판 손상으로 인해 통상적으로 평균 동작수명은 6~9개월이다^{4~5)}. 아연-산화은 전지의 손상원인은 크게 옴

극의 변형과 수지상정에 의한 내부단락, 산화온에 의한 격리판의 손상으로 구분할 수 있으며, 지금까지 음극의 변형을 방지하고 양극의 적절한 다공도와 음극활물질의 탈락을 방지하기 위한 첨가제, 손상이 적은 세라믹이나 반투과성막을 이용한 격리판, 수지상정의 성장을 억제하기 위한 충전전류밀도 및 충전방법 등에 관한 많은 연구가 이루어져 2.5시간 방전율로 용량의 60%를 방전할 때 500사이클 이상의 충방전이 가능한 아연-산화온 전지가 개발되었다. 그러나 고율 아연-산화온 전지의 경우는 이러한 과정이 빠르게 진행되어 10~20 사이클을 이전에 전지의 용량이 정격용량의 80% 이하로 떨어지고 wet 상태에서의 전지수명도 1년을 넘지 못한다^{6~9)}.

따라서 본 연구에서는 450A, 9.5분 방전율에서 10 사이클 이상의 수명을 갖는 아연-산화온 전지를 개발하기 위하여 양극 활물질의 양과 음극활물질의 첨가제 및 결착제(binder)가 고율방전시 음극 변형 및 사이클 수명에 미치는 영향을 고찰하여 고율 아연-산화온 전지를 개발하였다.

2. 실험

전지의 성능은 극판제조시의 press 압력, 소결온도, 건조온도, 화성량 및 화성조건 등에 크게 영향을 받는다. 본 연구에 앞서 전지제작의 기본조건들을 다음과 같은 시험을 통하여 결정한 후 같은 조건으로 전지를 제작하면서 활물질의 양과 첨가제에 따른 성능을 비교하였다.

2-1. 양극 제조

일반적으로 극판에 요구되는 조건은 기계적 특성과 전기적 특성이다. 양극의 경우 기계적 강도를 좋게 하기 위하여 활물질의 입자들이 용융점에 도달하지 않고 달라붙는 형태로 변형시키는 소결(sintering)방법을 사용하고, 전지의 전압, 용량 등과 같은 전기적 특성은 극판의 내부저항과 밀접한 관계가 있으므로 내부저항을 감소시키기 위하여 크기가 다른 은분말을 혼합하거나 첨가제를 사용하여 극판을 제작하여 극판의 다공도를 증가시킴으로써 극판의 반응 표면적을 증가시켜 내부 저항에 의한 전압강하를 줄이고 활물질 이용률을 증가시키게 된다. 이러한 소결방법은 대량 생산시 롤링 후 열처리를 한 다음 원하는 크기로 절단하는 연속공정을 사용하여 만들게 되나, 본 연구에서는 1장씩 극판을 제작하므로 롤링(rolling) 대신 프레스(press)를 이용하여 그리드에 부착시킨 후 소결을 하였다. 그러나 실험 결과 극판의 크기가 작으므로 고온에서 소결 할 경우 극판의 변형이 심하게 발생하고 저온에서도 소결시간에

따라서 극판의 변형이 발생하였으며, 변형이 발생하지 않은 극판도 프레스를 이용하였기에 극판의 두께가 고르지 못하고, 극판들의 두께도 일정하게 유지못하는 단점이 있었다. 따라서 본 연구에서는 몇 번의 시행착오를 거친 후, 몰드(mold)안에 분말 상태의 활물질을 잘 고른 다음 몰드를 제거하고, 고온에서 소결을 한 후 프레스 또는 롤링을 하였다. 이렇게 함으로써 고온에서 소결을 하여도 극판의 변형이 발생하지 않으므로 극판의 강도가 우수하였고, 롤링을 할 수 있으므로 극판의 두께를 고르고 일정하게 유지 할 수 있었다. 또한 다공도를 충분히 형성하기 위하여 크기가 다른 분말이나 첨가제를 사용하지 않아도 다공도를 충분히 형성시킬 수 있으므로 전기적 특성 또한 우수하였다.

성형이 된 극판의 활물질은 순수한 은(Ag)이므로 이를 산화온(AgO)로 변화시키기 위하여 일종의 충전과정인 화성이 필요하다. 화성은 단위시간당 극판이 받아들일 수 있는 전류량을 공급하여 최대의 AgO를 형성시켜야 한다. 화성시 Ag가 모두 AgO로 산화된다고 하면 Ag 1g당 약 0.5 Ah가 필요하다. 화성시 공급전류가 크면 많은 열과 가스가 발생하여 극판에 손상을 주게 되므로 되도록 적은 전류로 화성하는 것이 좋으며, 화성과정에서도 부반응에 의한 전류손실이 발생하므로 이론값 보다 화성량이 많아야 한다. 시험결과 약 50시간율로 화성하는 것이 활물질의 이용률을 높이고 열과 가스에 의한 극판의 손상을 최소화 할 수 있으며, 이론치의 화성량보다 120~150% 정도 화성 하는 것이 적당함을 알 수 있었다. 화성이 끝난 후 극판표면에 남아 있는 KOH는 물과 친화력이 강하여 공기 중의 수분을 흡수하여 환원을 일으켜 극판의 용량을 감소시키므로 화성이 끝난 극판은 물로 세척하게 된다. 수세시 일반물을 사용하게 되면 물 속에 녹아 있는 Cl⁻ 이온이 활성이 강한 AgO와 반응하여 전지의 용량이 저하하게 된다. 따라서 양극의 수세는 중류수를 이용하여 극판표면의 KOH가 완전히 없어 질 때까지 수세를 하였으며, 수세가 끝난 극판은 50~70°C 온도에서 건조 후 보관하였다.

2-2. 음극 제조

음극은 높은 다공도를 가지며 각종 첨가제가 고르게 분산되도록 제작하는 것이 중요하다. 일반적으로 고율 방전용 전지의 음극은 80~90%의 다공도를 가지며, 저율용의 경우 30~40%의 다공도를 가진다. 본 연구에서 음극의 성형방법으로 2차전지에 적합한 아연 분말공정을 사용하였다. 음극은 화성전까지 극판의 기계적 강도가 매우 약하므로 프레스 금형 위에 먼저 흡수성이 좋은 격리판을 깔고 그 위에 첨가제가 섞인 아연 분말을 잘 고른 다음 격리판으로 감싼 후 프레스를 하였다. 1차

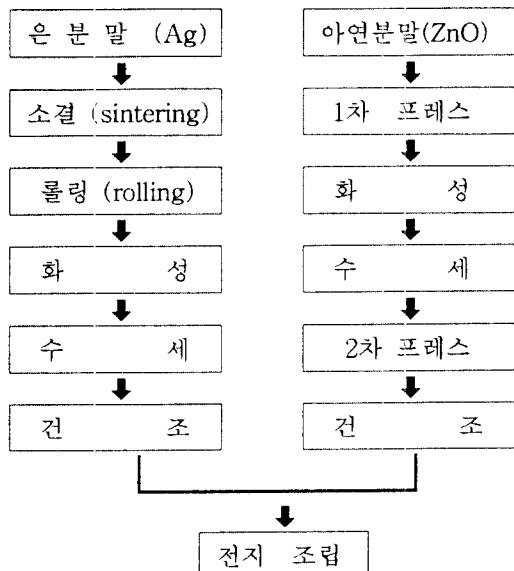


Fig. 1. Process chart for cell manufacturing.

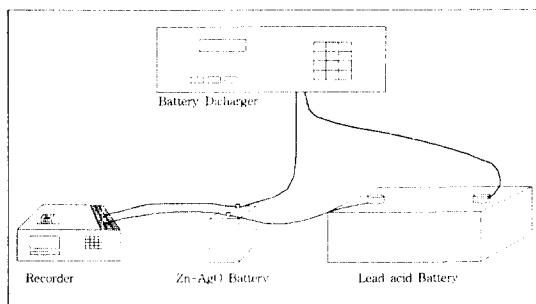


Fig. 2. Schematic diagram of battery discharge apparatus.

프레스를 한 극판에 물을 스프레이(spray) 한 후 건조시킨 다음 양극과 같이 약 50시간 융로 5% KOH 용액에서 150% 화성 하였으며, 음극의 경우 양극 활물질과 같이 공업용수의 염소성분과 반응하지 않으므로 공업용수를 이용하여 overflow의 연속식으로 24시간 이상 수세하면서 극판 표면의 pH를 측정하여 중성이 될 때까지 수세하였다. 화성 후 극판이 화성 전보다 부풀어 오르기 때문에 수세 후 2차 프레스를 실시하였다. 2차 프레스를 거친 극판은 50°C에서 습기가 완전히 제거될 때까지 건조시킨 후 대시케이트에 보관하였다. 전지의 양극 및 음극의 제작공정순서에 대한 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

2-3. 시험 방법

Table 1. Theoretically required active materials per 1 Ah.

활물질의 종류	1 Ah당 필요한 활물질량(g/Ah)
Ag	2.01
AgO	2.31
ZnO	1.52
Zn	1.22

Table 2. Composition of active materials for anode.

음극활물질구성	비율
ZnO + Pb ₃ O ₄ + CMC	92% + 5% + 3%
ZnO + Pb ₃ O ₄ + CdO ₂ + CMC	94% + 1% + 2% + 3%
ZnO + Pb ₃ O ₄ + CdO ₂ + CMC	93.5% + 3% + 0.5% + 3%
ZnO + Pb ₃ O ₄ + Ti ₂ O ₃ + CMC	91% + 5% + 1% + 3%
ZnO + Pb ₃ O ₄ + Ti ₂ O ₃ + CMC	91.5% + 5% + 0.5% + 3%
ZnO + Pb ₃ O ₄ + PVA	93% + 5% + 2%
ZnO + Pb ₃ O ₄ + PVA	95% + 5%, 4% PVA 용액에 함침

2-3-1. 시험장비 구성

본 시험에서 사용한 방전기는 미국 Bitrode社의 RCT-500이며 전압 기록기는 일본 NEC社의 DL 1200 또는 Hioki社의 print Hi tester를 이용하여 측정하였으며, 방전기의 방전 가능한 최소 전압이 1셀의 아연-산화은 전지 전압보다 높기 때문에 방전전압을 높이기 위하여 Fig. 2와 같이 방전용 보조전지로 연축전지를 사용하여 방전 실험을 실시하였다.

2-3-2. 양극 활물질량에 따른 전지성능 변화

전지에 필요한 이론적인 활물질의 양은 Table 1의 1 Ah당 필요한 활물질의 양과 방전시간, 방전전류에 의해 결정된다. 본 연구의 경우 전지정격은 450A, 9.5분이고 양극 활물질은 순수 은이므로 필요한 활물질의 양은 다음과 같이 계산되어 진다.

활물질의 양

$$= \frac{450 \times 9.5 \text{ min} \times 1/60 \text{ hr/min} \times 2.01 \text{ g/Ah}}{1 \text{ 셀 당 극판의 매수}} \quad (1)$$

본 연구에서 개발하고자 하는 전지는 시스템과의 인터페이스를 고려하여 전지 및 극판의 치수가 결정되었으며, 극판의 매수는 셀의 크기를 고려하여 24매로 결정하였다. 따라서 1매 당 약 5.97 g의 활물질이 필요하다. 그러나 위의 계산값은 효율이 100% 일 경우이고 실제 충방전에서는 내부저항 등에 의하여 에너지의 손실이 발생하여 효율은 약 60% 정도이고, 2차전지의 경우 전지의 용량은 충방전 사이클의 진행에 따라 감소하므로

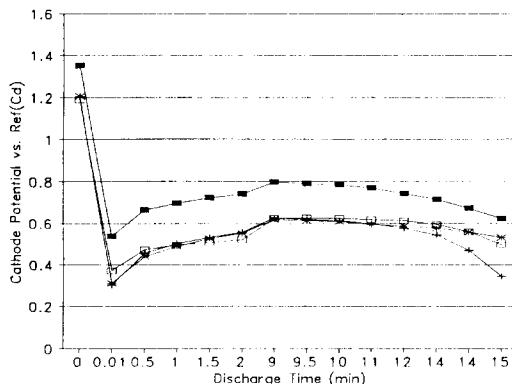


Fig. 3. Cathode potential vs. Ref(Cd) by various active material quantities.

■—■; Ag 14g, +—+; Ag 15g, *—*; Ag 16g, □—□; Ag 17g

정격방전용량보다 1.3배 정도 커야 한다. 따라서 필요한 활물질의 양은 식 (1)의 계산값보다 2배 이상 클 것이 예상되므로 은분말 14g, 15g, 16g, 17g의 양은 2배, 음극 3매와 42% KOH+ZnO 40 g/l 전해액으로 전지를 제작하여 충방전 사이클 시험 없이 1회 방전 실험을 하면서 양극 만의 성능을 비교하기 위하여 기준전극으로 카드뮴봉을 사용하여 양극과 기준전극의 전압 Cd-P를 측정 비교하였다.

2-3-3. 음극 첨가제 시험

음극의 변형을 방지하기 위하여 사용되는 첨가제들은 전해액에 대해 용해도가 높은 첨가제는 충전되는 동안 극판의 활성이 높은 곳에서 석출되고, 방전시에는 부동태피막(passivating film)을 형성하여 아연의 부식을 막아 주고, 전해액에 대한 용해도가 낮은 첨가제는 expander로 작용하여 작용물질의 밀집현상을 막아 주게 된다. 본 연구에서 사용된 첨가제 중 산화납은 용해도가 높은 첨가제로 약 $10 \sim 2^{-2}$ mol/l의 용해도를 가지며, 산화탈륨은 용해도가 낮은 첨가제로 약 10^{-7} mol/l이며, 산화 카드뮴 용해도는 약 10^{-4} mol/l이다¹⁰⁾.

음극 활물질 첨가제로 수은이 가장 많이 사용되나 본 연구에서는 환경규제 및 취급상의 어려움으로 사용하지 않고, 결착제 역할의 CMC를 기본 첨가제로 하여 용해도가 높은 Pb와 용해도가 낮은 Ti 또는 Cd를 혼합하여 상호 보완토록 하고, 기타 결착제인 PVA를 Pb와 첨가하여, 각 비율에 따른 성능 변화를 비교하였다. 본 연구에서 실험한 각 극판의 첨가제 및 첨가비율은 Table 2와 같으며 시험방법은 동일한 조건의 셀을 2셀 이상 제작하여 450A, 9.5분 동안 15 사이클 방전하면서, 방전초기에는 15초, 1분 이후에는 30초 간격으로 측정하

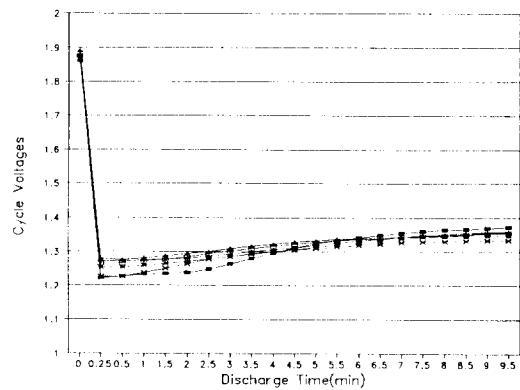


Fig. 4. Cycle voltages of the cell with ZnO 92% + Pb₃O₄ 5% + CMC 3% anode.

■—■; 1st cycle, +—+; 2nd cycle, *—*; 3rd cycle, □—□; 4th cycle, ×—×; 5th cycle, ▲—▲; 6th cycle

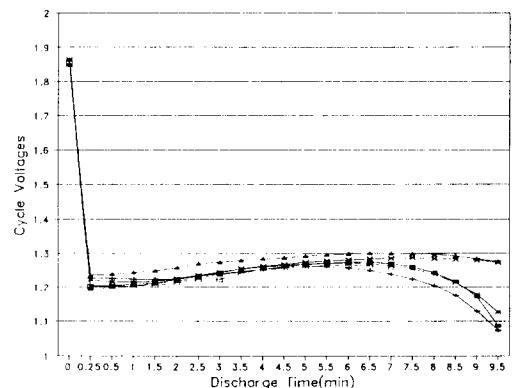


Fig. 5. Cycle voltages of the cell with ZnO 94% + Pb₃O₄ 1% + CdO₂ 2% + CMC 3% anode.

■—■; 1st cycle, +—+; 2nd cycle, *—*; 3rd cycle, □—□; 4th cycle, ×—×; 5th cycle, ▲—▲; 6th cycle

었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 양극 활물질량에 따른 전지성능

Fig. 3은 양극 활물질의 양에 따른 Cd-P의 변화를 나타낸 것으로 14 g의 활물질을 사용한 전지의 전압 및 방전용량이 기타 전지보다 우수함을 잘 나타내고 있다. 본 연구에 사용된 양극의 크기는 $11.75 \times 7.4 \times 0.043$ cm³, 그 체적은 약 3.74 cc이므로, 14 g의 활물질을 사용한 경우 극판의 밀도는 약 3.74 g/cc이 된다. 따라서 본 시험의 경우 양극 활물질의 밀도 3.7 g/cc에서 극판의 다공도가 가장 잘 크게 형성되어(약 64%) 전지성능이

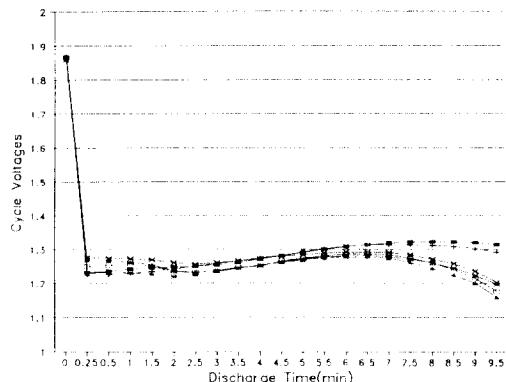


Fig. 6. Cycle voltages of the cell with ZnO 93.5% + Pb_3O_4 3% + CdO_2 0.5% + CMC 3% anode.

■—■; 1st cycle, +—+; 2nd cycle, *—*; 3rd cycle,
□—□; 4th cycle, ×—×; 5th cycle, ▲—▲; 6th cycle

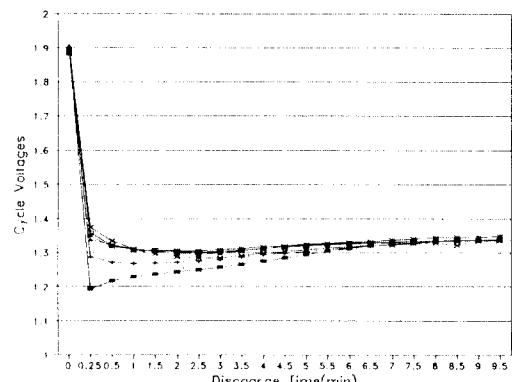


Fig. 8. Cycle voltages of the cell with ZnO 91.5% + Pb_3O_4 5% + Tl_2O_3 0.5% + CMC 3% anode.

■—■; 1st cycle, +—+; 2nd cycle, *—*; 3rd cycle,
□—□; 4th cycle, ×—×; 5th cycle, ▲—▲; 6th cycle

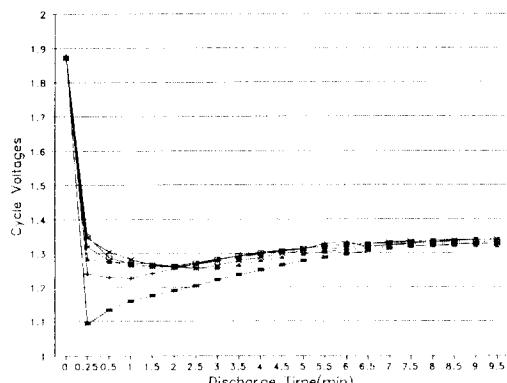


Fig. 7. Cycle voltages of the cell with ZnO 91% + Pb_3O_4 5% + Tl_2O_3 1% + CMC 3% anode.

■—■; 1st cycle, +—+; 2nd cycle, *—*; 3rd cycle,
□—□; 4th cycle, ×—×; 5th cycle, ▲—▲; 6th cycle

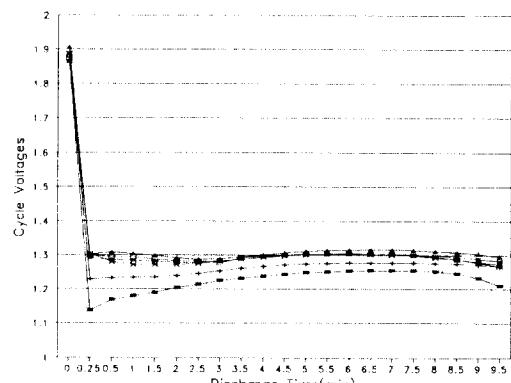


Fig. 9. Cycle voltages of the cell with ZnO 93% + Pb_3O_4 5% + PVA 2% anode.

■—■; 1st cycle, +—+; 2nd cycle, *—*; 3rd cycle,
□—□; 4th cycle, ×—×; 5th cycle, ▲—▲; 6th cycle

가장 우수하였다. 그러므로 14 g보다 적은 활물질을 이용하면 다공도가 더 높아 전압 특성이 더 좋을 것으로 예상되나 활물질의 양이 부족하여 사이클 진행에 따라 전지의 용량이 부족할 것이 예상되므로 본 실험과 달리 활물질의 변화량을 적게하여 종지전압(1.1 V) 기준의 충방전 사이클 성능 시험을 실시하여 전압 성능 뿐만 아니라 사이클 진행에 따른 전지의 용량 및 이용률 변화를 비교하는 양극성능 시험이 필요하다.

3-2. 음극첨가제에 따른 전지성능

Fig. 4는 Pb 와 CMC만을 첨가제로 사용한 전지의 6사이클 방전전압으로 다른 첨가제를 사용한 극판보다 방전전압이 높으나 CMC의 결합력이 약하여 음극의

화성공정에서부터 화성액이 탁해질 정도로 활물질이 많이 녹는다. 따라서 충방전 사이클이 진행됨에 따라 전지의 용량감소가 발생하여 10사이클 이상의 수명은 기대하기 어렵다. Fig. 5~8은 Cd와 Tl을 첨가제로 사용한 극판의 6사이클 방전전압곡선으로 예상한 바와 같이 CMC만을 사용한 전지보다 방전전압이 감소하였다. 특히 Tl의 경우 20회의 충방전시험을 실시한 결과, 1%를 첨가한 극판은 수지상정이 많이 억제되었으나, 0.5%를 사용한 전자는 첨가하지 않은 전자와 같은 현상을 보였다. 따라서 Tl을 사용할 경우 최저 첨가량은 1.0% 이상이어야 하며 첨가량에 비례하는 전압강하가 예상된다. Fig. 9~10은 CMC보다 결합력이 큰 PVA를 Pb 와 혼합하여 첨가한 극판의 6사이클 방전전압곡선으로,

Fig. 9는 PVA와 Pb를 아연분말과 혼합하여 제작한 것이고, Fig. 10은 극판제작 완료 후 PVA용액에 함침 시킨 후 건조한 극판이다. 두 극판 모두 화성 중에 활물질이 녹아 나오는 현상 없이 깨끗이 화성이 진행되었다. 15 회의 충방전 시험결과(Table 3), PVA를 첨가한 극판은 초기 방전전압이(1, 2차 사이클) 다른 전지보다 상대적으로 낮으나 충방전이 진행됨에 따라 CMC만을 사용한 전지보다 우수하였고 전압 강화도 발생하지 않았다. 이는 충방전 사이클이 진행됨에 따라 극판에 있던 PVA가 일부 녹아 나옴으로써 음극의 내부저항이 감소

하고, 전해액에 녹은 PVA는 다시 전해액 첨가제로 작용하여 셀 성능을 향상 시킨 것으로 판단된다. 또한 Cd와 Tl은 적정량을 사용할 경우 전지의 사이클 수명이 향상되었으나, 두 종류 모두 인체에 유해한 물질이므로 취급시에 어려움이 따른다. 반면 PVA를 사용할 경우 사이클 수명 뿐만 아니라, 극판 제조 후 함침 방법에 의해서 충분한 효과를 얻을 수 있고 제작 공정 또한 간단해지는 장점이 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 고율 아연-산화은 전지의 개발을 위하여 전기 화학적 특성고찰을 바탕으로 하여 양극 활물질의 적절한 양을 실험적으로 결정하였고, 고율방전을 위한 내부저항의 감소를 위하여 양극 세작시 연속 공정 제조방법과 달리 소결 후 롤링을 함으로써 극판의 다공도를 충분히 형성, 반응면적을 넓게 함으로써 고율방전에서도 전압특성이 우수할 뿐만 아니라 극판의 두께를 일정하게 유지하는 등의 좋은 기계적 특성을 얻을 수 있었다. 또한 아연-산화은 전지의 단점인 짧은 사이클 수명을 10회 이상 증가시키기 위하여 음극의 첨가제 시험을 실시하여 각 첨가제에 따른 전지의 전압 및 수명을 비교한 결과 PVA만을 사용하여도 사이클 수명을 15회 이상 증가시킬 수 있으나 초기 사이클의 방전 전압이 현저히 떨어짐을 알 수 있었고, 고율방전의 경우 Tl, Cd를 첨가제로 사용할 경우 저율용에서처럼 큰 사이클의 증가를 가져오지 못함을 알았다.

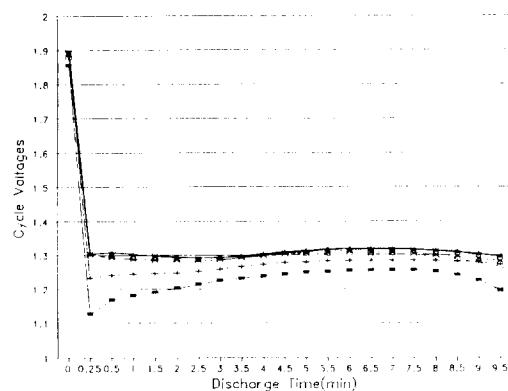


Fig. 10. Cycle voltages of the cell with ZnO 95% + Pb₃O₄ 5% anode wetted in the PVA solution.

■—■; 1st cycle, +---+; 2nd cycle, *-*; 3rd cycle,
□—□; 4th cycle, ×—×; 5th cycle, ▲—▲; 6th cycle

Table 3. 15 cycle discharging average voltages for cell using the anode with Ti₂O₃, PVA and Pb additives.

음극첨가제 사이클 수	5%Pb ₃ O ₄ , 3%CMC	5%Pb ₃ O ₄ , 3%CMC, 1%Tl ₂ O ₃ , 5% Pb ₃ O ₄ , 4%PVA 용액	5% Pb ₃ O ₄ , 2% PVA
1	1.304 V	1.254 V	1.22 V
2	1.315 V	1.295 V	1.268 V
3	1.308 V	1.304 V	1.304 V
4	1.317 V	1.306 V	1.291 V
5	1.300 V	1.301 V	1.297 V
6	1.321 V	1.292 V	1.307 V
7	1.319 V	1.284 V	1.304 V
8	1.323 V	1.302 V	1.207 V
9	1.320 V	1.280 V	1.310 V
10		1.307 V	1.324 V
11		1.304 V	1.327 V
12		1.309 V	1.337 V
13		1.296 V	1.336 V
14		1.296 V	1.342 V
15		1.255 V	1.336 V

참고문헌

1. D. Linden, *Handbook of Batteries and Fuel Cells*, McGraw-Hill Book Company, New York (1984).
2. T. R. Crompton, *Battery Reference Book*, Butterworth International Editions, London (1990).
3. N. E. Bagshaw, *Batteries on Ship*, Research Studies Press, New York (1982).
4. A. Fleischer and J. J. Lander, *Zinc-Silver Oxide Batteries*, John Wiley & Sons Inc., New York (1971).
5. S. U. Falk and A. J. Salkind, *Alkaline Storage Batteries*, John Wiley & Sons Inc., New York (1969).
6. C. M. Shepherd and H. C. Langelan, *High Rate Batteries*, Naval Research Laboratory Report 6648 Sept. (1966).
7. G. A. Dalin and M. Sulkes, *Sealed Zinc-Silver Oxide Batteries Part I*, 19th Power Sources Conference, The Electrochemical Society (1965).
8. H. G. Oswin and K.F. Blurton, *The Morphology of Zinc Electrodeposited from Alkaline Electrolyte*, Symposium on Silver Zinc Oxide Batteries, The Electrochemical Society (1968).
9. G. A. Dalin, *Improvement of Performance of Zinc Electrodes*, Symposium on Silver Zinc Oxide Batteries, The Electrochemical Society (1968).
10. A. Himy, *Substitutes for Mercury in Alkaline Zinc Batteries (II)*, 28th Power Sources Symposium, The Electrochemical Society (1978).