

이차전지내 발생하는 수소-산소 혼합기체 재결합용 촉매의 성능 측정 및 이론적 모델 연구

김용식 · 장민환 · 주재백*

홍익대학교 공과대학 화학공학과

(2014년 1월 22일 접수 : 2014년 2월 24일 채택)

A Study on the Performance of Catalysts for the Recombination of Oxyhydrogen Gas Generated in Secondary Battery

Yong-Sik Kim, Min-Hwan Chang, and Jeh-Beck Ju*

Department of Chemical engineering, Hong Ik University, Seoul 121-791, Korea

(Received January 22, 2014 : Accepted February 24, 2014)

초 록

이차전지에서 충전이나 방전시 발생하는 수소-산소 혼합기체의 재결합반응용 촉매들의 성능을 측정하고 모델식을 정립 및 해석하여 실험값과 비교하였다. 전기분해셀을 이용하여 수소-산소 혼합기체를 발생시켰으며 고정층 촉매 반응기를 사용하여 촉매의 성능을 측정하였다. 생성된 물의 양과 전기 분해셀에서 감소된 전해질 양의 비인 수율은 전해셀내 전해질인 KOH의 농도 및 인가전류의 크기가 커질수록 증가함을 보였으며 촉매 1의 성능이 가장 우수하였고 수율은 60%이하의 값을 보였다. 이론적인 패러데이 법칙을 이용하여 계산된 패러데이 수율은 촉매 1의 경우 거의 최대 100%에 가까운 수율도 보여주었다. 여러 촉매들은 유량속도에 따라 물의 생성량의 범위가 5-40 g/day인 성능을 보여주었다. 준균질 촉매 반응기 모델식으로 해석한 결과 반응기 내부의 가장 뜨거운 부분은 유량속도가 커질수록 출구 쪽으로 이동하고 온도는 440-480°K 사이였으며 점화온도에는 못 미치는 것으로 나타났다. 반응기 출구에서의 평균 수소농도로부터 계산한 물의 생성량을 실험값과 비교한 결과 유량속도가 약 0.5 cm³/sec이하인 경우 모델 결과와 부합됨을 알 수 있었으나 그 이상의 유량속도에서는 차이가 남을 알 수 있었다.

Abstract : The performance of catalysts for the recombination of oxyhydrogen gas was measured and compared with the results obtained from theoretical model. The oxyhydrogen gas was generated by the electrolysis cell and recombined through the fixed bed catalytic reactor. The yield that is the ratio of water-amount produced to the water-amount consumed in the electrolysis cell was increased with the increase of KOH concentration in electrolysis cell and the applied current. The catalyst 1 showed the best performance and the yield was under 60 %. The faradic yield calculated by Faraday's law showed about 100% in maximum with catalyst 1. The production rate of water generated by the recombination was 5-40 g/day dependent on the flow rate of mixed gas. Considering the results calculated from the pseudo-homogeneous catalytic reactor model, the hot point inside the reactor was moved to the direction of outlet and the maximum temperatures were 440-480°K when the gas flow rate increased. The production rate of water calculated from the theoretical model showed good agreement with experimental results below the flow rate of 0.5 cm³/sec, but there were much differences above that flow rate.

Keyword : VRLA, Oxyhydrogen gas, Catalysts, Recombination, Fixed bed reactor

*E-mail: jbj@hongik.ac.kr

1. 서 론

납축전지, 니카드전지, 니켈 수소전지는 이차전지 중 가장 오래되고 상용화된 기술이며 근래 들어서 대용량의 산업용전지나 에너지저장용 장치로서의 활용성 연구에 많은 관심을 받고 있다. 낮은 전압의 단전지를 이용하여 높은 전압의 전지모듈로 사용할 수 있는 모노블럭 전지는 일정수의 단전지를 직렬로 연결하여 이를 하나의 전지로 묶어 높은 전압의 단일전지와 같은 성능을 보일 수 있도록 하는 전지기술이다. 이는 전원 시스템의 체적을 감소시키며 관리와 유지보수가 용이하며, 연결단자나 사용자재의 절감에 의해 제품 및 설치단가를 낮출 수 있는 장점을 지니고 있다. 산업용 전지나 모노블럭 전지는 대용량이라는 하지만 충전 및 방전 중에 발생하는 산소와 수소가스를 안전하게 처리해야 하는 문제를 지니고 있다.

이차전지 내 발생하는 가스의 재결합문제를 해결하기 위하여 납축전지나 니켈계 이차전지에 대하여 많은 연구들이 진행되어 왔다. 보조전극들을 사용하거나 음극표면을 전해액 액면위로 노출 시키거나 촉매플러그를 결합하거나 내장시키는 방법들이 제시되어 왔다.¹⁻⁵⁾ Valve regulated lead acid(VRLA) 전지의 경우 촉매를 사용하면 음극에서 일어나는 수소와 산소와의 재결합 반응을 억제하여 비분극 현상을 줄여주어 음극의 수명을 연장시켜주는 전지의 보호기능을 하여주는 것으로 알려졌다. 전지의 수명을 증가시켜 주는 것은 물론 물의 감소현상을 방지하고 전지의 용량을 유지시키며 양극의 부식을 감소시키며 셀의 과열을 방지하는 역할도 한다.^{6,7,8)} 이와 같은 많은 장점 때문에 촉매플러그나 촉매에 의한 재결합반응에 대한 관심은 높아져 있으나 이에 대한 상세한 성능비교 및 촉매플러그 설계에 대한 기초적 데이터는 찾기 어려운 실정이다.

수소와 산소의 반응을 위한 촉매에 대한 연구는 매우 오래 진행되어 왔으며 주로 백금계,^{9,10,11)} 팔라듐계^{12,13,14)} 등의 촉매가 성능이 탁월한 것으로 알려져 있으며 전지 내 사용되는 촉매플러그용 촉매는 대부분 상용화되어 있다. 그러나 촉매의 성능 연구 및 촉매가 내장된 재결합 반응기 구조 설계에 대한 설계연구에 대한 사례는 잘 나타나 있지 않다. 재결합 반응은 발열 반응이므로 이로 인한 온도 상승으로 인하여 반응기 내부의 온도가 올라가 접화온도까지 오르면 안전에 문제가 있으므로 재결합 반응 수율과 더불어 내부의 온도분포는 반응기 설계에 있어 중요한 연구대상이다. 본 연구에서는 상용화 되어 있는 촉매들을 일부 선정하여 그 성능들을 측정 비교하고자 하였다. 또한 촉매 반응기를 간단히 모사한 충전층 촉매 반응기 모델을 통하여 여러 반응 조건에 따른 반응기 내부의

온도분포 및 재결합 반응 수율을 계산하여 실험값과 비교하여 촉매플러그 설계를 위한 기초적인 연구를 수행하고자 하였다.

2. 수소와 산소의 재결합 반응 실험방법

전지에서 발생하는 산소와 수소로 이루어진 혼합기체의 촉매 재결합 반응 성능을 모사하기 위하여 아크릴로 제작한 입방형 물 전기분해 셀(10×10×10 cm)을 제작하여 사용하였다. 전극으로는 스테인리스 판을 사용하였으며 전해액으로는 1~5% KOH 용액을 사용하였다. Power supply를 사용하여 정전류 상태 하에서 0.5~5 A의 전류를 4시간 동안 공급하여 산소와 수소의 혼합기체를 발생시켜 촉매 반응기로 흘려보냈다. 촉매 반응기는 스테인리스 관(직경 20 mm)을 사용하였으며, 이 스테인리스 관 중앙에 철망과 글래스울을 사용하여 촉매 층이 고정되도록 하였으며 촉매 층이 있는 위치의 스테인리스 관 외벽에 열전대를 부착하여 온도를 측정하였다. 촉매의 양으로는 3.5 g을 충전시켰다. 본 연구에서 사용한 촉매에 대한 사양은 Table 1에 나타나 있으며 상용화 되어 있는 세 종류의 촉매를 선정하여 그 성능을 측정하였다. 물 전기분해를 4시간 동안 행하여 촉매 반응기를 통해 흘러나오는 생성물을 냉각장치를 통해 응축시켰으며 전기분해 후에도 남아 있을 수 있는 물을 모두 측정하기 위하여 열풍기를 이용하여 기화시켜 같은 방법으로 응축시키고 포집하여 재결합반응에 의해 생성된 물의 부피를 측정하였다. 또한 전기분해 셀에 남아있는 전해액 부피를 측정하여 감소한 물의 부피를 측정하였다.

3. 촉매반응기의 이론적 모델

3.1 모델식

전지용 산소-수소 재결합 촉매 플러그의 설계를 위한 기초적인 연구로서 고정층 촉매반응기(fixed bed catalytic reactor, FBCR)에 대한 이론적인 연구가 우선되어야 한다. FBCR의 이론적 모델로는 준균질 모델(pseudo-homogeneous model)과 비균질 모델이 있

Table 1. Specifications of the catalysts used for hydrogen-oxygen recombination experiments

Physical property	Catalyst 1	Catalyst 2	Catalyst 3
Supplier	Energreen	Energreen	Aldrich
Shape	Sphere	Pellet	Pellet
Dimension(mm)	2.5 diameter	1.5	3.2
Component	Pt rich on alumina	Pd rich on alumina	Pt on alumina

다.¹⁵⁾ 준균질 모델은 촉매층 내에서의 반응이 균질반응으로 일어난다는 가정 하에서 세워진 모델로서 비교적 쉽게 해석할 수 있는 모델인 반면 비균질 모델은 촉매 층 내 각 촉매반응에 대해서도 개별적인 고려를 한 비교적 복잡한 모델로서 해석을 위해서는 COMSOL과 같은 소프트웨어의 도움이 필요하다.¹⁶⁾ 본 연구에서는 비교적 간단하게 반응기 특성을 고찰하기 위하여 준균질 반응기 모델을 선택하였으며 이를 통하여 반응기 내부의 온도분포 변화와 재결합 반응 수율의 변화를 살펴보고자 하였다. 정상상태의 이차원 준균질 반응기 모델식은 물질 수지식과 에너지 수지식으로 이루어져 있으며 Table 2에 나타내었다. 식에 사용된 물리적 상수들은 일반적으로 통용되는 상수들로서 자세한 내용은 참고문헌에 잘 나타나 있다.¹⁵⁾ Table 2에 기술한 반응 속도식은 백금에서의 수소 산화 반응 속도식으로서 문헌¹⁶⁾에 나타나 있는 식을 사용하였다.

3.2 모델의 해석 방법

정상상태의 해석결과를 구하기 위하여 비정상상태의 모델식을 해석하여 정상상태에 도달하였을 때의 값들을 계산할 수 있었다. 모델식을 해석하기 위하여 상용화되어 있는 편미분 solver인 FlexPde(PDE Solutions Inc.)를 사용하였다. 촉매반응기의 고정층의 구조는 직경 2 cm, 길이 2.5 cm로 설정하였다. 촉매 3.5 g을 직경 2 cm의 스

테인레스 관에 충전시켰을 경우에 길이는 약 2.5 cm 정도 되는데 촉매 종류에 따라 약간의 차이는 있다.

4. 결과 및 고찰

4.1 산소-수소 혼합기체 재결합 반응의 촉매성능 측정

산소-수소 혼합기체를 발생시키는 전기분해 셀 내의 전해질인 KOH 농도를 변화시킬 경우에 대한 촉매 1-3의 3.5 g당 성능을 측정된 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 수율(yield)은 4시간 동안 촉매 반응기를 통해 생성된 물의 양을 전해셀에서 감소한 전해질

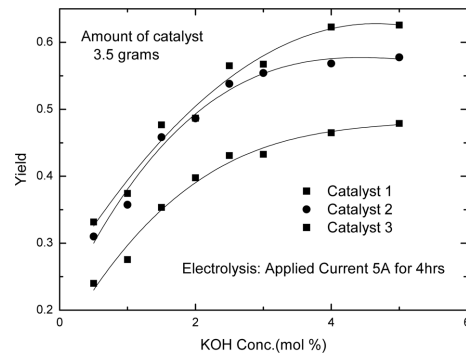


Fig. 1. The changes of yield due to the change of KOH concentration in the electrolytes of water electrolysis cell.

Table 2. Model equations for pseudo-homogeneous fixed bed catalytic reactor

	Model equations
Mass balance	$D_{ex} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + D_{er} \left[\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right] - u \frac{\partial C_i}{\partial x} - \rho_b (-r_A) = 0$
Heat balance	$k_{ex} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + D_{er} \left[\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right] - GC_p \frac{\partial T}{\partial x} + \rho_b (-r_A) (-\nabla H_r) = 0$
Boundary conditions	$u(C_{io} - C_i) = -D_{ex} \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad \text{at } x = 0$
	$GC_p(T_o - T) = -k_{ex} \frac{\partial T}{\partial x} \quad \text{at } x = 0$
	$\frac{\partial C_i}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad \text{at } x = L$
	$\frac{\partial C_i}{\partial r} = \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad \text{at } r = 0$
	$-k_{er} \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right) = U(T - T_s) \quad \text{at } r = R$
Reaction rates	$-r_A = (A/T) e^{-E/RT} C_{H_2} C_{O_2}, \quad \frac{mol}{m^3 s}$
	where $A = 2080$, $E = -3000$ J/mol

량으로 나눈 값으로 정의하였다. 인가전류를 5 A로 일정하게 유지하고 전해셀 내 KOH 농도를 증가시킬 경우 거의 직선적으로 수율이 증가함을 보였으며 KOH 농도 3% 이상에서는 증가속도가 감소함을 볼 수 있다. KOH 농도가 증가하면 전기전도도가 커지게 되어 기체발생량을 증가시키며 이에 따라 수율이 커지게 되는 것이다. 전지용 재결합 반응용 상용 촉매 1과 촉매 2의 성능은 비슷하지만 일반 실험용 촉매 3의 성능은 현저히 떨어짐을 알 수 있다. 수율이 0.6을 넘지 않는데 이는 전해질 감소량이 전기분해에 의해 소모되는 양만 아니라 전해셀 온도 증가에 따른 증발되는 물의 양까지 포함하기 때문이다. 따라서 패러데이 법칙에 따라 100% 효율로 가정하고 인가전류의 크기에 따른 물의 전기분해량을 계산하여 계산한 패러데이 수율(Y_F)을 Fig. 2에 나타내었다. 패러데이 수율의 변화 상태는 Fig. 1의 형태와 비슷하나 전반적으로 패러데이 수율의 값이 이전의 수율 값보다 커짐을 알 수 있었고 특히 촉매 1의 경우 거의 1에 가까움을 볼 수 있어 발생 가스는 거의 물로 전환된다는 것을 보여준다.

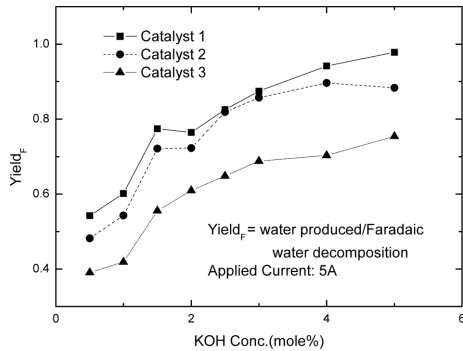


Fig. 2. The change of faradaic yield due to the change of KOH concentration in the electrolytes of water electrolysis cell.

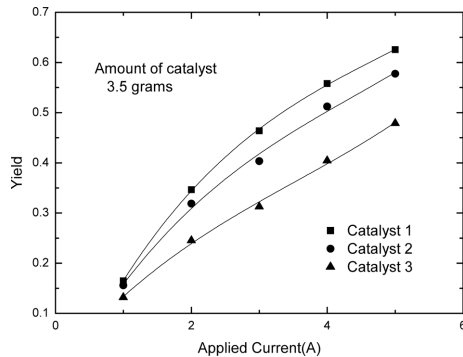


Fig. 3. The change of yield due to the change of current applied to the water electrolysis cell.

전기분해 셀에 인가하는 전류의 크기를 변화시킬 때 수율의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 인가전류가 1 A 일 때 발생 가스 유량속도는 $0.13 \text{ cm}^3/\text{sec}$ 이다. 인가전류가 증가할수록 혼합가스의 유량속도가 증가하게 되어 수율도 증가됨을 보여주고 있다. 이전의 결과와 마찬가지로 촉매 1의 성능이 다른 촉매에 비하여 우수함을 보여준다. 4 시간 동안 생성된 물의 양을 하루로 환산하여 인가전류의 크기 변화에 따라 그 변화량을 Fig. 4에 도시하였다. 촉매 1과 촉매 2는 거의 비슷한 양상을 보이거나 촉매 3의 성능은 현저히 떨어짐을 보여주고 있다. 다만 기체의 유량이 증가하면 촉매 2와 비슷한 성능을 보여주고 있다. Fig. 5에 보이듯이 인가전류의 크기에 따라 촉매 반응기 표면온도는 거의 직선적으로 증가하며 촉매의 종류에 상관없이 $35\text{-}70^\circ\text{C}$ 범위를 알 수 있다.

4.2 고정층 촉매 반응기 모델 해석 결과

이전의 3.2절에서 기술한대로 정상상태의 결과를 용이하게 얻기 위하여 비정상상태의 모델식을 사용하였

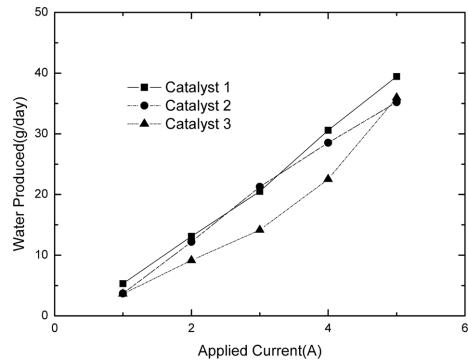


Fig. 4. Comparison of water amounts produced through fixed bed reactor with various catalysts.

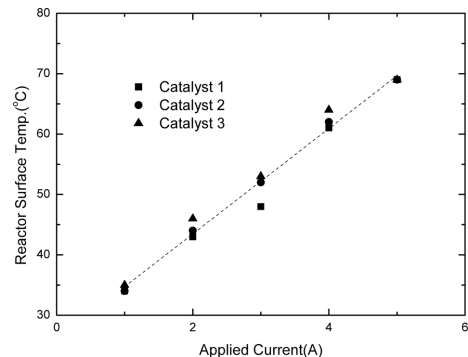


Fig. 5. Surface temperatures of the reactor with the change of current applied to the water electrolysis cell.

다. 촉매 고정층의 형태는 직경 2 cm, 길이 2.5 cm인 원통형으로 고정하였다. 기체의 유량속도가 2 cm³/sec 인 경우 시간에 따른 반응기 중심축의 온도변화를 입구로부터 출구까지 위치에 따라 Fig. 6에 도시하였다. 가장 뜨거운 부분(hot point)는 c의 위치로서 435°K의 온도를 보이며 가장 낮은 부분은 입구부분(a)으로서 380°K의 온도를 보인다. 시간에 따른 온도변화를 살펴보면 약 600초 후에 정상상태에 도달함을 알 수 있으며 이에 따라 본 연구에서는 900초 후의 결과 값을 정상상태 값으로 설정하였다.

기체의 유량 속도 변화에 따른 반응기 내부의 온도 분포 변화가 Fig. 7에 나타나 있다. 그림에 잘 나타나 있지는 않으나 반응기 외벽의 평균온도는 30-80°C이며 이는 Fig. 5의 결과와 일치한다. 기체의 유량속도가 커질수록 가장 뜨거운 부분의 위치가 출구 방향으로 이동함을 알 수 있다. 가장 뜨거운 부분의 위치와

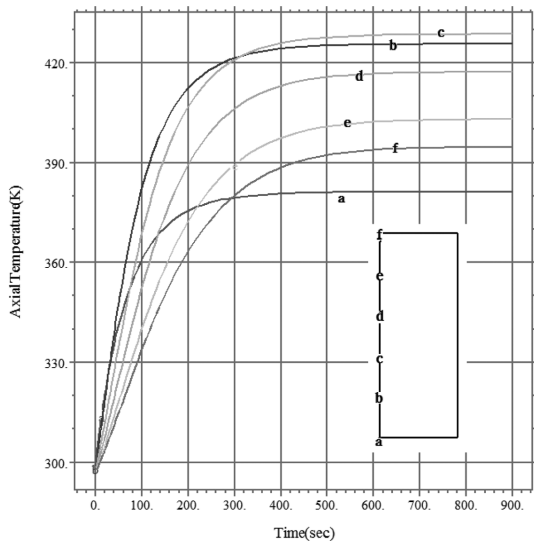


Fig. 6. Changes of axial temperature of catalytic bed along the reaction time.

온도는 각각 (a)는 0.05 cm, 480°K, (b)는 0.45 cm, 420°K, (c)는 0.8 cm, 435°K, (d)는 1.15 cm, 440°K임을 알 수 있었다. 기체 유량 속도가 증가할수록 가장 뜨거운 부분의 온도가 커지는 경향을 보이지만 산소-수소 혼합기체의 점화온도¹⁸⁾로 알려진 730°K 보다는 훨씬 작은 온도를 보여주고 있어 본 연구범위에서는 폭발에 안전하다는 것을 알 수 있다. 그러나 실제 촉매 반응기를 전지에 장착할 경우 전지내부의 발열에 따른 영향과 전지의 크기나 용량에 따른 기체의 유량 속도변화의 영향 등에 따라 촉매 내부온도가 변화하기 때문에 이를 예측할 수 있는 모델을 통한 촉매반응기의 설계연구가 반드시 필요하다.

촉매 반응기 출구에서의 정상 상태에서의 수소 농도 분포를 Fig. 8에 나타내었다. 기체의 유량속도가 1 cm³/sec보다 작을 경우 바깥 방향의 농도가 크고 그보다 클 경우 중심방향의 농도가 큼을 알 수 있다. 반응기 출구의 수소 농도 분포로부터 평균수소 농도를 구하여 유입되는 수소농도와의 차이에 의하여 생성되는 물의 양을 계산하였으며 이 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 모델에 의해 계산된 값(sim 1)은 작은 유량 속도에서는 비교적 부합됨을 보이나 큰 유량속도에서는 큰 차이를 보여 주고 있다. 모델에서 사용한 반응 속도식은 백금에서의 수소 산화 반응식이므로 촉매 3

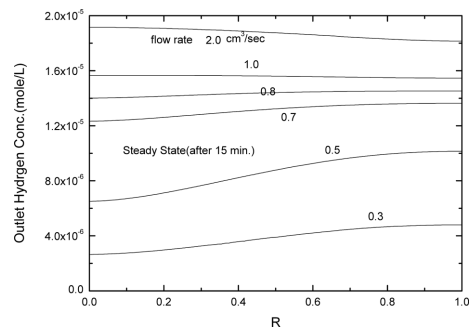


Fig. 8. Distributions of hydrogen concentration at the outlet of fixed bed reactor with the change of flow rate.

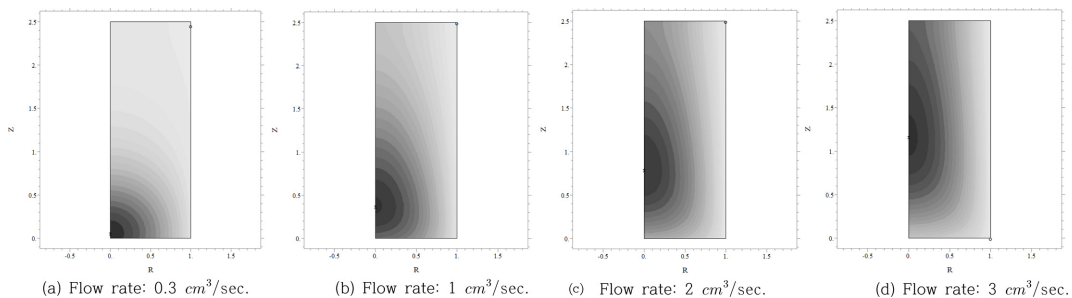


Fig. 7. Temperature distributions inside the fixed bed reactor with the changes of gas flow rates.

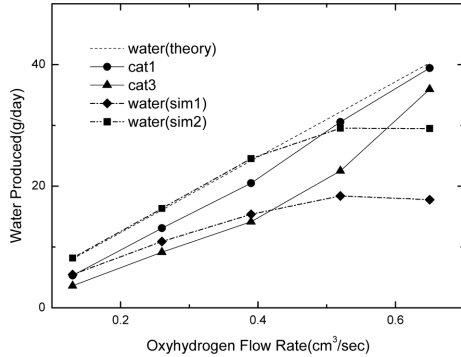


Fig. 9. Comparison of water amounts produced through fixed bed reactors with results calculated by theoretical reactor model.

의 경우에 부합한다고 하더라도 큰 유량속도에서의 차이는 준균질 반응기 모델의 한계를 보여준다고 여겨진다. 즉 반응기내의 각 촉매의 활성화 표면적 등의 내부적 고찰을 하지 않은 모델로서 부피당 생성량이 작을 수 밖에 없다. 모델 sim 2는 작은 유량속도에서 패러데이 법칙에 의해 생성된 물의 양과 일치하도록 고정층의 길이를 1.2배 보정하여 계산한 결과인데 역시 큰 유량속도에서는 많은 차이가 나는 것을 볼 수 있다. 촉매 고정층 직경이 2 cm로 고정된 경우, 유량속도가 0.5 cm³/sec보다 큰 범위에서는 기체와 촉매 즉 2상을 고려한 비균질 모델의 연구가 필요하다고 생각한다.

5. 결 론

본 연구에서는 납축전지나 니켈계 전지에서 충전이나 방전시 발생하는 수소-산소 혼합기체를 재결합시켜 물로 전환할 수 있는 촉매의 성능을 측정하고 모델식을 정립하고 해석하여 실험값과 비교하였다. 수소-산소 혼합기체는 KOH가 전해질인 전기분해 셀을 통해 발생시켰으며 촉매가 충전된 고정층 반응기를 사용하여 촉매의 성능을 측정하였다. 4시간 동안 생성된 물의 양과 전기분해 셀에서 감소된 전해질 양의 비율 수율로 정의하여 성능을 비교하였다. 세 종류의 촉매를 사용하였으며 전해질 내 전해질 KOH 농도 증가 및 인가전류의 크기가 증가할 경우 수율이 증가함을 보였으며 촉매 1의 성능이 가장 우수하였으나 수율이 0.6이하의 값을 보였다. 순수한 패러데이 법칙에 의해 계산된 혼합 기체의 양으로서 계산한 패러데이 수율은 촉매 1에서 거의 100%에 가까운 수율을 보여주었다. 재결합 반응에 의해 생성되는 물의 양은 유량속도에 따라 5-40 g/day의 성능을 보여주었다.

모델식으로 해석한 결과 반응기 내부의 가장 뜨거

운 부분은 유량속도가 커질수록 출구 쪽으로 이동하고 온도는 440-480°K 사이였으며 점화온도에는 못 미치는 것으로 나타났다. 반응기 출구에서의 평균 수소 농도로부터 계산한 물의 생성량을 실험값과 비교한 결과 유량속도가 약 0.5 cm³/sec이하인 경우 모델 결과와 부합됨을 알 수 있었으나 그 이상의 유량속도에서는 차이가 큼을 알 수 있었다. 유량속도가 클 경우 촉매 고정층의 부피를 증가시켜 계산해야 되는 문제점이 있고 보다 정확한 이론적 예측을 위해서는 비균질 모델에 대한 연구가 요구된다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청 선구매지원사업과 일부분 홍익대학교 학술진흥연구비 지원에 의해 수행되었으며 본 연구에 도움을 주신 강태혁박사에게 감사드립니다.

참고문헌

- R. B. Levy and M. Boudart, "Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis", *Science*, **181**, 547(1973).
- Claus Zoellner, "External recombination system for vented lead/acid batteries used in float service", *J. Power Sources*, **59**, 119(1996).
- I. Nikolov, G. Papazov, and V. Naidenov, "Activity and corrosion of tungsten carbide recombination electrodes during lead/acid battery operation", *J. Power Sources*, **40**, 333(1992).
- I. Nikolov, G. Papazov, and V. Naidenov, "Performance of tungsten carbide recombination electrodes under various operating conditions", *J. Power Sources*, **40**, 341(1992).
- H. Dietz, L. Dittmar, D. Ohms, M. Radwan, and K. Wiesener, "Noble metal-free catalysts for the hydrogen/oxygen recombination in sealed lead/acid batteries using immobilized electrolytes", *J. Power Sources*, **40**, 175(1992).
- Vanasse, H. A. and Jones, D., "Catalyst 201: catalysts & poisons from the battery", Proceedings of BATTCON, Marco Island, FL(2003).
- Vanasse, H. A. and Jones, D., "Monobloc batteries: high temperatures, life and catalysts", Proceedings of BATTCON, Tampa, FL(2007).
- Carey O' Donnell and Michael Schiemann, "Hydrogen gas management for flooded lead acid batteries", Proceedings of BATTCON, Marco Island, FL(2008).
- S. C. Levy and M. E. Fiorino, "Batteries: portable power for the future", *Electrochem. Soc. Interface*, **4**, 25(1995).
- P. D. Bennet, K. R. Bullock, and M. E. Fiorino, "Aqueous rechargeable batteries", *Electrochem. Soc. Interface*, **4**, 26(1995).

11. B. Hariprakash, Parthasarathi Bera, S. K. Martha, S. A. Gaffoor, M. S. Hegde, and A. K. Shukla, "Ceria-Supported platinum as hydrogen-oxygen Recombinant catalyst for sealed lead-acid batteries", *Electrochemical and Solid-State Letters*, **4**, A23(2001).
12. W. E. M. Jones and D. O. Feder, "Behavior of VRLA cells on long-term float", in Proceedings of the Eighteenth International Telecom Energy Conference, Boston, MA(1996).
13. S. S. Misra, T. Noveske, and A. Williamson, "The role of recombination catalysts in VRLA cells", *J. Power Sources*, **95**, 162(2001).
14. F. Vaccaro, J. Rhoades, and B. Le. J. Timmons, "A Catalyst in a VRLA cell: A Tafel look, etc". in Proceedings of the Twenty-Third International Telecom Energy Conference, Edinburgh, Scotland(2001).
15. R. W. Missen, C. A. Mims, and B. A. Saville, "Introduction to chemical reaction engineering and kinetics", John Wiley and Sons, New York(1999).
16. T. Williams, K. Gazda, A. Kindler, Y. Huang, D. Karner, and J. Read, Reaction and thermal modeling of a packed bed reactor for hydrogen storage, Proceedings of the COMSOL Conference, Boston(2007).
17. G. N. Pontikakis and A. M. Stamatelos, "Identification of catalytic converter kinetic model using a genetic algorithm approach", *Proc. Inst. Mech. Engrs., Part D, J. Automobile Engineering*, **218**, 1455(2004).
18. E. A. Reinecke, S. Kelm, S. Struth, C. Granzow and U. Schwarz, "Design of catalytic recombiners for safe removal of hydrogen from flammable gas mixtures", Proceedings of the 2nd International Conference on Hydrogen Safety, 11, San Sebastian, Spanien, September(2008).