

Fuel Cells for Intermediate Temperature Operations

Joon H. Shim,* Suk Won Cha,[†] Turgut M. Gür,* and Fritz B. Prinz*

School of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

*Department of Mechanical Engineering, Stanford University, Stanford, CA, 94305, USA

(Received August 8, 2006; Accepted September 20, 2006)

저온 작동 박막 고체산화물 연료전지

심준형* · 차석원[†] · Turgut M. Gür* · Fritz B. Prinz*

서울대학교 기계항공공학부

*Department of Mechanical Engineering, Stanford University, Stanford, CA, 94305, USA

(2006년 8월 8일 접수; 2006년 9월 20일 승인)

ABSTRACT

Recently, a new type of solid oxide fuel cells has been developed employing extremely thin oxide electrolyte. These fuel cells are expected to operate at significantly reduced temperature compared to conventional solid oxide fuel cells. Accordingly, they may resolve the stability and material selection issues of high temperature fuel cells. Furthermore, they may eliminate the limitations of polymer membrane fuel cells whose operation temperature is under 100°C. In this paper, we review the electrolytes for intermediate temperature operation. Then, we discuss the current development of thin film solid oxide fuel cells that possibly operated at low temperatures.

Key words : Solid oxide fuel cells, Thin film electrolyte, Micro fuel cells, Microfabrication

1. 서 론

연료전지의 분류는 다양한 방법이 있으나, 크게 액체 전해질을 사용하는 연료전지(인산형 연료전지, 용융탄산염 연료전지 등)와 고체전해질을 사용하는 연료전지(고체산화물 연료전지, 고분자막 연료전지)로 분류해 볼 수 있다. 이중 고체 전해질을 사용하는 고체산화물 연료전지와 고분자 연료전지는 전극 전해질 구조가 간단하고, 밀집이 용이하여, 출력밀도가 높다. 따라서, 휴대용, 운송용, 소형 및 대형 발전용 등 고출력 밀도를 요구하는 응용분야에서는 고체 전해질 연료전지의 적용이 유리하여 가장 많은 연구가 이루어지고 있다.

연료전지의 작동 온도에 따라, 고온, 중온, 저온 연료전지로 나눌 수 있는데, 앞서 말한 고체산화물 연료전지는 고온 연료전지, 고분자막 연료전지는 저온 연료전지에 속한다. 고체산화물 연료전지에 사용되는 산소이온 전도성이 있는 산화물(가령 Ytria Stabilized Zirconia(YSZ))은 약 800°C 이상의 고온에서만 연료전지에 사용 가능한 충분한 이온 전도도를 나타낸다. 따라서, 고체산화물 연료전

지는 이러한 고온에서 작동하게 되고, 열병합 발전이나 하이브리드 발전에 용이한 장점이 있으나 동시에, 고온 안정성과 내구성 문제를 해결해야 하는 단점을 동시에 가진다. 이에 반해, 고분자 연료전지는 100°C 이하의 저온에서 안정적인 이온전도 성향을 나타내므로, 운전 중 저온유지가 필수적이고, 냉각 및 물 관리 등의 문제가 있으나, 시동시간이 짧고, 저온에서의 시스템구성이 쉬워진다는 장점이 있다. 그러나, 두 연료전지 모두 온도제약조건이 시스템 구성에 치명적인 약점으로 작용하여, 상용화에 큰 어려움을 주고 있다. 이에 대한 해결책으로, 이상적인 온도 영역에서 작동이 가능한 연료전지에 대한 개발이 지속적으로 이루어져 왔는데, 접근 방법에 따라 다음과 같은 분류가 가능하다.

- 고온 고분자막을 이용한 연료전지
 - 저온 작동이 가능한 고체산화물 연료전지
 - 중온 작동이 가능한 고체 전해질을 이용한 연료전지
- 위의 분류에서 나타내는 고온, 저온은 각 연료전지의 작동온도에 대한 상대적인 개념으로, 세가지 연료전지의 작동온도는 모두 중온영역인 200~300°C 전후를 나타낸다. 이러한 중온 영역에서 작동하는 연료전지는 고분자막 연료전지의 단점과 고체산화물 연료전지의 단점이 동시에 해결되는 이익을 볼 수 있다. 즉, 고분자막 연료전지에서 발생하는 물관리 문제와 촉매 활성도 저하문제가 해결되

[†]Corresponding author : Suk Won Cha
E-mail : swcha@snu.ac.kr
Tel : +82-2-880-1700 Fax : +82-2-883-1513

고, 고체산화물 연료전지에서 발생하는 고온 안정성 문제와 열충격 문제 등이 해결될 수 있다. 본 논문에서는 중온 작동이 가능한 고체 전해질을 간략히 살펴보고, 다양한 접근 방법 중, 초박막 전해질을 이용하여 고체산화물 연료전지가 앞서 말한 중온 영역에서 작동 가능한가를 살펴보고자 한다.

2. 중온 연료전지용 전해질

2.1. Nafion™

Nafion™은 Teflon™이라는 이름으로 우리에게 친숙한 polytetrafluoroethylene 본체에 황산기(SO_3H^+)가 포함된 중합체가 결합된 구조로 되어 있다. 잘 알려진 바와 같이 Teflon™은 매우 안정된 구조체로 Nafion™이 기계적인 강도를 유지할 수 있도록 하고, 황산기는 프로톤 전도가 이루어지도록 한다. Fig. 1은 Nafion™의 구조를 나타내는데, Nafion™의 내부에는 나노미터크기의 기공이 존재하고, 이 기공의 벽에는 황산기가 정렬되어 있다.¹⁻³⁾ Nafion™이 충분한 물을 흡수하게 되면, 이 내부기공들이 팽창하면서 서로 연결되고, 황산기에 붙어있는 프로톤이 떨어져 나와 물과 결합하여 수산화이온(H_3O^+)을 형성한다. 그리고, 이 수산화이온은 물을 매개체로 하여 각 기공에서 다른 기공으로 자유롭게 이동할 수 있게 된다. 따라서, Nafion™ 내에서 프로톤 이동은 고체상의 이온 이동이라기 보다는, 액체상의 이온 이동에 더 가깝다고 할 수 있다.⁴⁾ 여기에, 소수성이 강한 Teflon™ 구조는 물을 밀어내는 성질을 띠기 때문에 기공 내 물의 이동을 더욱 자유롭게 한다. 따라서, Nafion™의 프로톤 전도도는 액체 전해질과 견줄 정도로 높지만, 이렇듯 현저히 높은 이온

전도를 유지하기 위해서는, 충분한 양의 물이 Nafion™ 내부에 존재해야 하고, 이를 충족시키기 위해서는 지속적인 외부로부터의 가습이 필요하게 된다.^{5,6)} 또한 이러한 가습 제한 때문에 물의 상변화가 일어나는 100°C 이상에서는 이온전도도가 급격히 떨어지게 된다.^{7,8)} 따라서, Nafion™을 사용하는 연료전지는 시스템 차원에서, 지속적으로 Nafion™ 고분자막을 가습할 수 있는 방법을 요구하고, 이러한 물관리 문제는 일반적인 고분자막 연료전지의 가장 중요한 주제이다. 일반적으로 물관리를 위한 주변장치는 가격, 부피 등의 문제 등을 가져오고, Nafion™ 또한 생산공정이 까다로워 아직은 가격이 매우 비싸다. 또한, 이러한 Nafion™의 저온동작은 촉매의 선택에도 많은 제약이 가해져, 고가의 귀금속 사용 이외에는 대안이 없고, 불순물(가령 CO 혹은 S)에 대해 취약하여 고순도의 수소만이 사용 가능하다.^{9,10)} 이는 수소의 생산 단가를 높이고, on-board reforming을 어렵게 만드는 요소로 연료전지 상용화의 큰 걸림돌이 된다. 그러나 현재까지 Nafion™의 성능에 필적할 만한 전해질의 발명은 매우 어려운 것으로 생각되며, 다음에 소개되는 바와 같이 Nafion™에 다양한 복합재료를 첨가하여 작동 온도를 높이려는 연구가 많이 이루어 졌다.

2.2. 고분자-무기를 복합막

Nafion™의 이온전도도가 고온($>100^\circ\text{C}$)에서 감소하는 이유는 앞서 설명한 바대로, 물부족 현상으로 인한 것이다. 따라서, 고온에서도 막 구조내부에 충분한 물이 존재하게 할 수 있다면, 이온전도도를 유지할 수 있을 것을 생각된다. 이러한 특성을 이용하여 흡습성이 있는 무기물(SiO_2 and TiO_2)를 첨가하여 물보존력을 증가시켜 고온 이온전도도를 유지하려는 연구가 진행되어 왔다.^{11,12)} 이러한 복합막은 약 140°C 근처까지 상당한 이온 전도도를 유지하여, Nafion™의 성능을 어느 정도 향상시킬 수 있다고 알려져 있다.

한편으로, 프로톤 전도성이 있는 인산염(zirconium phosphates)이나 heteropolyacid(phosphotungstic acid) 등을 첨가하여 물보존력과 이온전도도를 동시에 증가시키려는 연구 또한 다양하게 수행되어 왔다.¹³⁾ 이러한 복합막을 사용한 연료전지는 고온에서 600 mW/cm^2 이상의 출력밀도를 보여주기도 했으나, 결정적으로 이러한 막들의 고온 이온 전도도가 정상조건에서 동작하는 Nafion™의 이온전도도에 못 미치기 때문에, 전반적으로 연료전지의 출력밀도가 저하되어 큰 효과를 기대하지 못한다. 또한 복합막 역시 이온전도도를 유지하기 위해서는 역시 가습이 필요하다는 단점이 존재한다.

2.3. Polybenzimidazole(PBI) 막

강화고분자로 쓰이는 polybenzimidazole(PBI)에 내부의

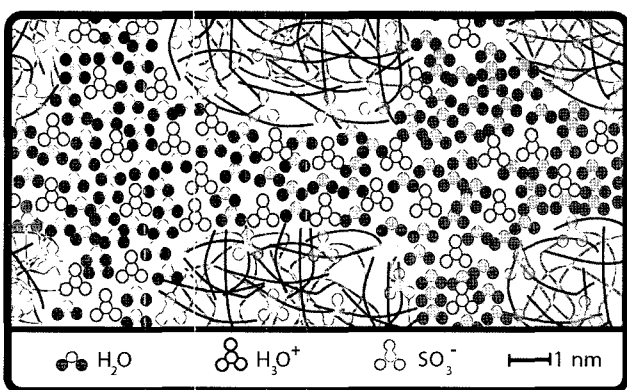


Fig. 1. Schematic microscopic view of proton conduction in Nafion®.¹⁾ Nanometer sized pores swell and interconnected upon hydration. Protons bind with water molecules to form hydronium ions. Hydronium ions surrounded by water molecule clouds, transport through interconnected pores assisted by sulfonic groups near the pore walls.

미세기공에 인산 등을 흡수시키면 높은 프로톤 전도도를 나타내는데, 이는 Nafion™의 이온전도 방식과는 달리 인산의 vehicle mechanism과 PBI의 질소-수소결합의 운동전달이 동시에 작용한다고 알려져 있다.^{14,17)} PBI는 Nafion™과 비교될 만한 전도도를 가지고 있어 오래 전부터 연료전지에의 응용에 대한 연구가 이루어져 왔는데, 특히 앞서 말한 대로 Nafion™과는 다른 이온전도특성 때문에, 가슴이 없어도 150°C 이상의 고온에서도 높은 프로톤 전도도를 나타낸다.¹⁸⁾ PBI 또한 Teflon에 비교될 만큼 고온 안정성이 높아 인산흡수가 PBI구조를 약화시키기는 하지만, 약 200°C까지도 작동이 가능하다. 또한 생산 가격이 Nafion™ 보다 100배 이상 낮은 장점이 있다. PBI를 사용할 경우 고온 작동에 의한 촉매 활성도가 증가하여, CO 피독 현상이 현저히 감소하고, 탄화수소 개질연료의 사용이 용이해진다.^{19,20)} PBI의 가장 큰 문제점으로는 인산의 누출을 들 수 있는데, 인산이 PBI구조에 화학적으로 결합되지 않아, 장시간에 걸쳐 인산이 빠져 나오게 된다.^{21,22)} 이외에도, 촉매 잉크 제작의 어려움과, 인산에 의한 양극 촉매 활성도 저하 등이 문제로 남아 있다.^{21,23,24)}

2.4. 고체산(Solid Acid) 막

고체산은 산과 염의 복합체로, 프로톤 전도성을 지닌다. 연료전지에의 응용을 목적으로 연구되는 대표적인 고체산에는 CsHSO₄와 CsH₂PO₄ 등이 있는데, 고체산은 100~200°C 사이에서 상변화를 일으켜 고체산 구조 속의 tetrahedral oxyanion(SO₄²⁻ 혹은 PO₄³⁻)이 자유롭게 회전할 수 있는 상태가 된다.²⁵⁻²⁸⁾ 이때에 고체산의 이온전도도는 몇 천배에서 몇만배까지 증가하게 되며, 연료전지에 사용할 수 있을 정도의 이온전도도(>10⁻² S cm¹)를 갖게 된다.²⁵⁾ 일반적으로 고체산은 200°C 이상의 온도에서도 안정하므로, 중온 연료전지의 전해질로 제안되었다. 그러나, 환원 환경에서의 안정성 문제와 물에 대한 높은 용해도, 기계

적 강도가 떨어지는 문제점 등으로 실용화 되기까지는 많은 연구가 뒷받침 되어야 한다.^{29,30)}

2.5. 산화물 막

Cubic 구조를 가진 zirconia 혹은 ceria 등에 소량의 불순물(yttrium, scandium, samarium 등)을 첨가하면, 결정구조가 안정화되는 동시에, 결정구조 내에 빈 공간이 형성되어 산소이온이 이동하기 쉬운 구조가 형성된다. 그러나 이러한 이온전도는 고온에서 활성화 되기 때문에, 현실적으로 약 500°C 이상의 온도에서만 연료전지의 전해질로 사용 가능하다.³¹⁾

불순물(Y, Gd, Nb 등)이 섞인 perovskite(SrCeO₃, BaCeO₃ 등)는 가슴에 의해 수산화 이온이 결정구조와 결합하여, 프로톤 전도도를 가지게 된다.³²⁾ 이러한 프로톤 전도도를 가진 산화물 막을 이용하여 약 400°C 근처에서 동작이 가능한 연료전지가 시연 됐다.³³⁾

3. 중온동작용 초박막 고체산화물 연료전지

앞서 살펴본 다양한 전해질을 고려해볼 때 중온 연료전지작동에 적합한 전해질은 아직 개발 단계에 있다. 그러나, 최근 산화물 막의 두께를 현저히 줄여 저온에서 이온전도 저항을 최소화한 산화물 연료전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.³⁴⁻³⁶⁾ 이러한 연료전지는 재료특성의 한계를 시스템 최적화로 극복하려는 노력을 보여준 것으로, 반도체 기술의 발달에 따른 박막가공기술의 진보에 힘입은 것이다. 이러한 연료전지의 대표적인 형태는 실리콘 기판 위에 수십~수백 나노미터 두께의 산화물전해질 막과 다공질 촉매층을 진공증착하고, 적절한 실리콘 식각을 통해 연료와 산소가 전해질-전극 결합체(Membrane Electrode Assembly, MEA)에 접할 수 있는 유로를 형성한다(Fig. 2).³⁴⁾ 이 과정을 개략적으로 살펴보면 다음과 같다.

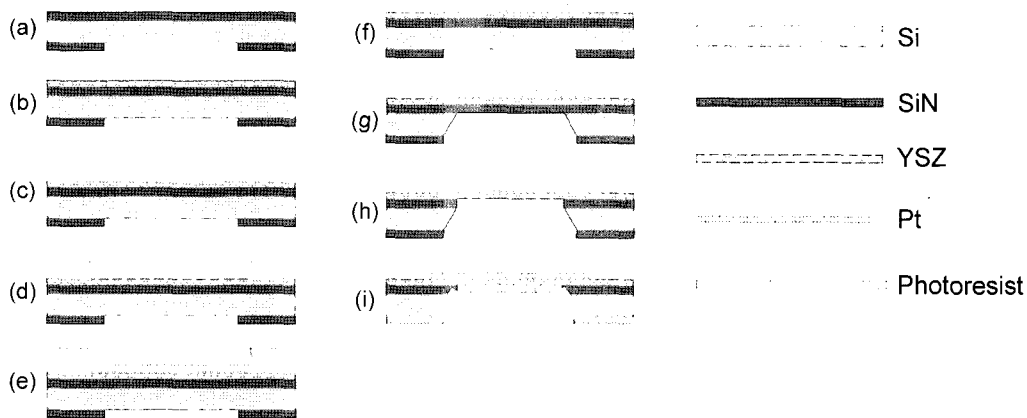


Fig. 2. Fabrication process of silicon based thin film solid oxide fuel cells.³⁴⁾ With proper deposition and etching processes, silicon wafer supports a free standing MEA successfully.

- (a) 실리콘 기판에 산화규소층을 chemical vapor deposition 방법으로 증착 후 lithography와 플라즈마 식각을 이용하여 가공
- (b) Physical vapor deposition법을 이용하여 산화물 전해질막 증착
- (c) Photoresist 코팅
- (d) Lithography를 이용 photoresist 패턴 가공
- (e) Physical vapor deposition법을 이용하여 다공질 백금 전극층 증착
- (f) Lift-off 공정을 통한 photoresist 제거
- (g) 실리콘 기판의 후면을 KOH를 이용 이방성 습식 식각
- (h) 플라즈마를 이용한 SiN 층 건식 식각
- (i) Physical vapor deposition법을 이용하여 다공질 백금 전극층 증착

이러한 가공공정에서 핵심은 100 nm 보다 얇은 전해질막이 균열이나 결점이 없이 연료와 공기에 접할 수 있고, 이를 둘러싼 다공질 전극의 결합에 있다. 이를 위해 위와 같은 복잡한 공정을 거쳐 제작하게 되는 것이다. 이렇게 제작한 연료전지의 최종 형태는 Fig. 3에 보여진다.³⁶⁾ Fig. 3은 수백 개의 단위 전지를 4인치 실리콘 기판 위에 Fig. 2에 보여진 공정에 따라 제작한 사진을 나타낸다. 얇은 전해질의 강도를 고려할 때 연료와 접촉하는 개방영역의 면적은 약 $500 \times 500 \mu\text{m}$ 내외로 매우 작은 크기의 단위 전지가 제작 된다. 그리고, 반도체 가공기술로 널리 쓰이는 lithography를 이용하기 때문에 다량의 단위전지를 한번에 제작하는 것이 가능하다. Fig. 4는 YSZ 전해질을 이용하는 단위전지의 단면을 보여주는 전자현미경 사진이다. 백금이 다공질 촉매 층을 형성하고 있고, 100 nm 이하의 두께를 가진 전해질이 실리콘 기판에 지지되어 있는 모습을 잘 보여준다. 이러한 소형의 단위 연료전지의

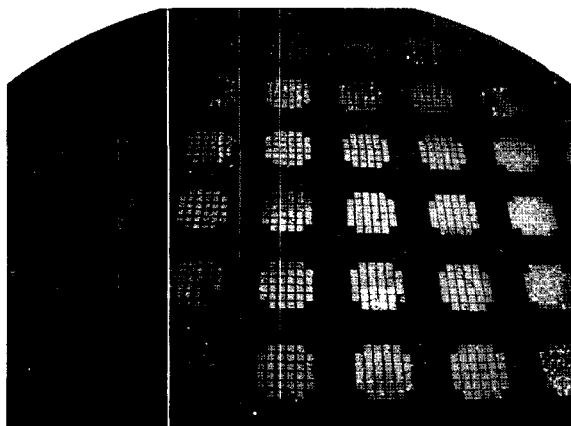


Fig. 3. Prototyping of silicon based thin film solid oxide fuel cells.³⁶⁾ Hundreds of unit fuel cells are fabricated on a 4 inch wafer.

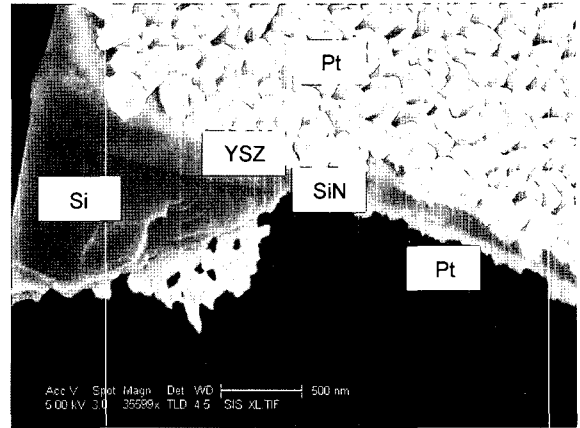


Fig. 4. A scanning electron microscope image of a thin film solid oxide fuel cell.³⁶⁾ The MEA is composed of thin YSZ membrane and porous platinum layer fabricated by physical vapor deposition. The thin membrane is free from crack or defect which is the critical factor for electrolyte.

측정을 위해서는 미세 탐침으로 단위 전지의 양극과 음극을 각각 접촉하여 성능측정을 위한 전기 배선을 한 후, 열원이 결합된 수소 공급관 위에 연료전지를 올려놓게 된다.³⁴⁾ 측정 온도가 상대적으로 낮고, 초소형 연료전지이기 때문에, 사용하는 수소 및 산소의 양이 매우 적기 때문에, 이와 같은 개방형 실험 설비를 이용하는 것이 가능하다.

이러한 연료전지의 성능을 측정한 전류-전압도가 Fig. 5에 나타나 있다. 그림에 보인 각각의 전류-전압도는 350°C 에서 수소와 공기를 사용하여 측정한 예로 400 mW/cm^2 이상의 출력밀도를 보여주고 있다.³⁶⁾ 즉, 전해질의 두께가 얇기만 하다면, 현재의 고체산화물 연료전지도 충분히 낮은 온도에서 작동할 수 있다는 것을 알 수 있다. 전류

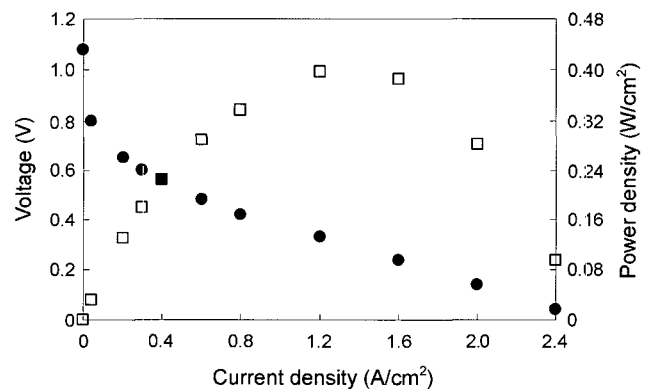


Fig. 5. A polarization and power density curve of thin film SOFC operating at 350°C .³⁶⁾ The fuel cell exhibit a moderate power density of 400 mW/cm^2 at this low temperature.

-전압도에서 관찰할 수 있는 또 하나의 특징은, 저전류밀도에서의 전압분포에서 알 수 있듯이, 일반적인 고체산화물 연료전지에 비해 촉매의 활성 분극이 크다는 것이다. 이는, 저온연료전지에서 일어나는 현상으로, 사용된 촉매의 표면적을 증가시키거나, 활성도를 개선시킬 필요가 있는 것으로 생각된다.

산화물전해질에는 산소이온 뿐만 아니라, 수소이온 전도성을 가진 perovskite도 존재한다. 그러나, 연료전지 응용에 필수적인 산소, 수소, 일산화 혹은 이산화탄소가 존재하는 환경에서 화학적으로 안정적인 물질을 찾기란 그리 쉽지 않다. Yttrium doped barium zirconate(Y:BaZrO₃ or BYZ)는 연료전지 작동 환경에서 화학적으로 비교적 안정한 물질로 결정구조내의 프로톤 결함을 통해 비교적 높은 프로톤 전도도를 나타내고, 다공질구조를 가진 NafionTM과는 달리 물의 이동 없이 이온전도가 일어날 수 있다.^{37,38)} 따라서, 매우 얇은 프로톤전도 산화물전해질을 사용하여, 작동온도를 충분히 낮춘 연료전지는, 현재의 고분자막 연료전지보다 우수한 성능을 가질 수 있다. 이러한 연료전지의 제작을 위해서는, 정교한 제작 공정을 거쳐 초박막 프로톤 전도성 산화막을 얻는 과정이 매우 중요하다. 이러한 목적에 적합한 공정으로 Pulsed Laser Deposition(PLD)의 방법을 들 수 있다. 초박막 전해질의 성능 분석을 목적으로 PLD공정을 이용하여 제작한 BYZ막의 전자현미경사진은 Fig. 6에 나타나 있다.³⁵⁾ 전기전도성이 있는 Nb-doped SrTiO₃를 기판으로 사용하여 epitaxy층을 증착하고, 백금 전극을 다시 PVD방법으로 증착하여 전도도를 측정할 수 있는 구조를 형성한다(시편 1). 또한, non-epitaxy막과의 전도도 차이를 비교하기 위해 백금/실리콘 기판을 이용한 동일한 구조물(시편 2)을 제작한다. 전도도는 교류저항측정법을 이용하여 100°C 전후로 측정하여 Fig. 7에 나타내



Fig. 6. SEM image of the BYZ film on the single crystal Nb:SrTiO₃ substrate (Sample#1 explained in the text).³⁵⁾

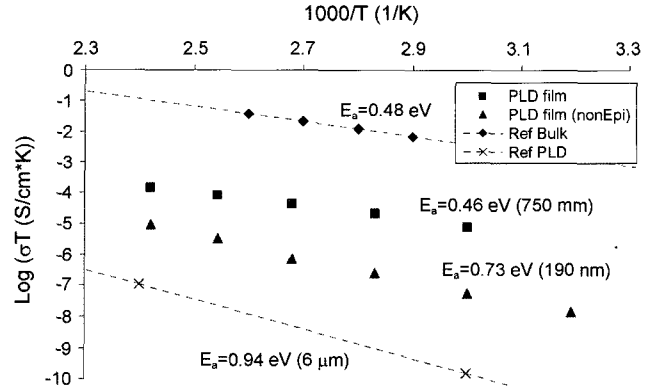


Fig. 7. Conductivities of BYZ films fabricated using Pulse Laser Deposition (PLD). The conductivities of bulk BYZ and thick BYZ films by PLD reported by Kreuer are included for comparison.^{35,38)}

었다.³⁵⁾ 시편 1의 epitaxy 막은 bulk막과 비슷한 활성에너지를 보여주나, 시편 2의 non-epitaxy막은 비교적 높은 activation 에너지를 가지고 있어, grain boundary형성에 의한 저항증가 효과를 관찰할 수 있다. 단, 참고자료에 나온 두꺼운 PLD막과 시편 2의 얇은 막을 비교하면, grain separation이 적은 시편 2의 얇은 막이 낮은 활성에너지와 높은 이온 전도도를 나타내는 것이 관찰된다. 전반적으로 시편의 박막들은 bulk막에 비해 낮은 전도도를 보여주는데, 이는 시편의 제작과정에서 전해질 막에 충분한 가습이 이루어지지 않았기 때문으로 생각된다.³⁹⁾

앞서 설명한 실리콘 기판을 이용한 초박막 연료전지를 300 nm 두께의 BYZ막을 이용하여 제작하고, 수소와 공기를 사용하여 측정한 전류-전압도가 Fig. 8에 나타나 있다.³⁵⁾ 이 연료전지는 350°C에서 약 1 mW/cm²의 출력밀도를 보여주는데, 이와 같이 낮은 성능은 전해질막의 이온 전도도가 저하되어서 일어나는 현상이다. Fig. 7에 설명한 바와 같이 전해질막의 결정구조에 따라 전도도가 크게 차

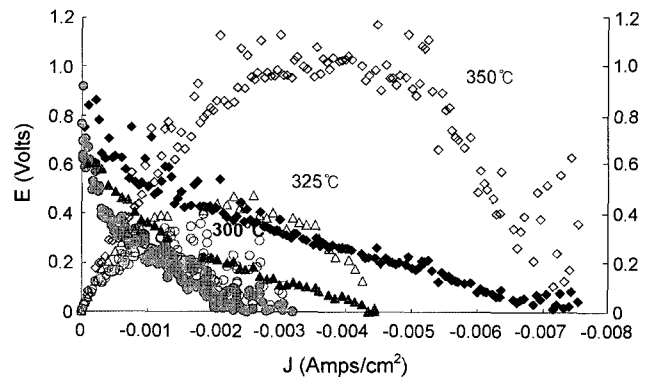


Fig. 8. Polarization curves of fuel cells with 300 nm BYZ electrolytes and porous Pt catalyst-electrodes with dry hydrogen.³⁵⁾

이나게 되는데, 실제 연료전지의 제작에 쓰이는 전해질은 연료전지의 제작과정에서, 질화규소(SiN)상에 증착되어 비정질이 형성된다.³⁵⁾ 또한, 실리콘 및 실리콘 식각공정 후에도 전해질의 표면을 이온전도가 수월한 상태로 유지하는 것이 매우 중요한데, 일반적으로 쓰이는 플라즈마 식각에서는 플라즈마가 전해질 표면의 화학적 성분을 변화시킬 가능성을 배제할 수는 없다. 특히, 저온 동작 시 전해질 내부의 이온전도저항은 두께를 줄여 감소시킬 수 있으나, 표면의 이온 교환 저항을 감소시키는 것은 용이한 일이 아니다. 따라서, 표면을 물리 또는 화학적으로 변화시켜 이온전도를 증가시키는 연구가 고려될 수도 있다.^{40,41)}

4. 결 론

중저온에서 사용되는 고분자를 바탕으로 한 전해질은 물 관리의 어려움이 있거나, 내구성이 떨어지는 단점으로 작동온도에 한계를 가진다. 따라서, 무기물을 결합하거나, 미세구조를 조작하는 등 다양한 시도를 통해 이러한 문제를 해결하려 하고 있다. 한편, 나노미터 두께의 박막을 가공하는 기술이 발달함에 따라, 기존의 산화물을 이용하여 중저온에서 작동하는 산화물전해질 MEA의 제작이 가능함을 보여주는 시도도 이루어지고 있다. 따라서, 차후 기술발전에 따라 현존하는 연료전지의 문제점이 충분히 해결될 수 있다고 생각된다.

Acknowledgment

본 논문의 교신저자는 한국과학기술연구원의 연구지원에 감사드립니다.

REFERENCES

1. R. O'Hayre, S. W. Cha, W. Colella, and F. B. Prinz, "Fuel Cell Fundamentals," pp. 112, John Wiley and Sons, New York, 2006.
2. S. J. Paddison, "Proton Conduction Mechanisms at Low Degrees of Hydration in Sulfonic Acid-Based Polymer Electrolyte Membranes," *Ann. Rev. Mat. Res.*, **33** 289-319 (2003).
3. K. D. Kreuer, "On the Development of Proton Conducting Polymer Membranes for Hydrogen and Methanol Fuel Cells," *J. Membr. Sci.*, **185** [1] 29-39 (2001).
4. Z. Weber and J. Newman, "Transport in Polymer-Electrolyte Membranes. I. Physical Model," *J. Electrochem. Soc.*, **150** [7] A1008-15 (2003).
5. T. A. Zawodzinski, T. E. Springer, J. Davey, R. Jestel, C. Lopez, J. Valerio, and S. Gottesfeld, "Comparative Study of Water Uptake by and Transport through Ionomeric Fuel Cell Membranes," *J. Electrochem. Soc.*, **140** [7] 1981-85 (1993).
6. T. A. Zawodzinski, C. Derouin, S. Radzinski, R. J. Sherman, V. T. Smith, T. E. Springer, and S. Gottesfeld, "Water Uptake by and Transport through Nafion^(R) 117 Membranes," *J. Electrochem. Soc.*, **140** [4] 1041-47 (1993).
7. R. K. A. M. Mallant, "PEMFC Systems: The Need For High Temperature Polymers as a Consequence of PEMFC Water and Heat Management," *J. Power Sources*, **118** [1-2] 424-29 (2003).
8. C. Yang, P. Costamagna, S. Srinivasan, J. Benziger, and A. B. Bocarsly, "Approaches and Technical Challenges to High Temperature Operation of Proton Exchange Membrane Fuel Cells," *J. Power Sources*, **103** [1] 1-9 (2001).
9. N. M. Markovic, T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, and P. N. Ross, "Oxygen Reduction Reaction on Pt and Pt Bimetallic Surfaces: A Selective Review," *Fuel Cells*, **1** [2] 105-16 (2001).
10. R. Ianniello, V. M. Schmidt, U. Stimming, J. Stumper, and A. Wallau, "CO Adsorption and Oxidation on Pt and Pt-Ru Alloys: Dependence on Substrate Composition," *Electrochim. Acta*, **39** [11-12] 1863-69 (1994).
11. K. T. Adjemian, S. J. Lee, S. Srinivasan, J. Benziger, and A. B. Bocarsly, "Silicon Oxide Nafion Composite Membranes for Proton-Exchange Membrane Fuel Cell Operation at 80-140°C," *J. Electrochem. Soc.*, **149** [3] A256-61 (2002).
12. K. T. Adjemian, R. Dominey, L. Krishnan, H. Ota, P. Majsztzik, T. Zhang, J. Mann, B. Kirby, L. Gatto, M. Velo-Simpson, J. Leahy, S. Srinivasan, J. B. Benziger, and A. B. Bocarsly, "Function and Characterization of Metal Oxide-Nafion Composite Membranes for Elevated-Temperature H₂/O₂ PEM Fuel Cells," *Chem. Mat.*, **18** [9] 2238-48 (2006).
13. Honma, H. Nakajima, O. Nishikawa, T. Sugimoto, and S. Nomura, "Family of High-Temperature Polymer-Electrolyte Membranes Synthesized from Amphiphilic Nanostructured Macromolecules," *J. Electrochem. Soc.*, **150** [5] A616-9 (2003).
14. R. Bouchet, S. Miller, M. Duclot, and J. L. Souquet, "A Thermodynamic Approach to Proton Conductivity in Acid-Doped Polybenzimidazole," *Solid State Ionics*, **145** [1-4] 69-78 (2001).
15. H. Pu, W. H. Meyer, and G. Wegner, "Proton Transport in Polybenzimidazole Blended with H₃PO₄ or H₂SO₄," *J. Polym. Sci.*, **40** [7] 663-69 (2002).
16. J. J. Fontanella, M. C. Wintersgill, R. S. Chen, Y. Wu, and S. G. Greenbaum, "Charge Transport and Water Molecular Motion in Variable Molecular Weight NAFION[®] Membranes: High Pressure Electrical Conductivity and NMR," *Electrochim. Acta*, **40** [13-14] 2321-26 (1995).
17. J. J. Fontanella, C. A. Edmondson, M. C. Wintersgill, Y. Wu, and S. G. Greenbaum, "High-Pressure Electrical Conductivity and NMR Studies in Variable Equivalent Weight NAFION[®] Membranes," *Macromolecules*, **29** [14] 4944-51 (1996).
18. R. H. He, Q. F. Li, G. Xiao, and N. J. Bjerrum, "Proton Conductivity of Phosphoric Acid Doped Polybenzimidazole and Its Composites with Inorganic Proton Conductors," *J. Membr. Sci.*, **226** [1-2] 169-84 (2003).
19. R. He, Q. Li, J. Gao, J. O. Jensen, and N. J. Bjerrum, "The CO Poisoning Effect in PEMFCs Operational at Temper-

- atures up to 200°C," *J. Electrochem. Soc.*, **150** [12] A1599-1605 (2003).
20. H. F. Oetjen, V. M. Schmidt, U. Stimming, and F. Trila, "Performance Data of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using H₂/CO as Fuel Gas," *J. Electrochem. Soc.*, **143** [12] 3838-42 (1996).
 21. R. He, Q. Li, J. O. Jensen, and N. J. Bjerrum, "PBI-Based Polymer Membranes for High Temperature Fuel Cells-Preparation, Characterization and Fuel Cell Demonstration," *Fuel Cells*, **4** [3] 147-59 (2004).
 22. Q. Li, R. He, R. W. Berg, H. A. Hjuler, and N. J. Bjerrum, "Water Uptake and Acid Doping of Polybenzimidazoles as Electrolyte Membranes for Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **168** [1-2] 177-85 (2004).
 23. J. T. Wang, R. F. Savinell, J. Wainright, M. Litt, and H. Yu, "H₂/O₂ Fuel Cell Using Acid Doped Polybenzimidazole as Polymer Electrolyte," *Electrochim. Acta*, **41** [2] 193-97 (1996).
 24. Savadogo and B. Xing, "Hydrogen/Oxygen Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell(PEMFC) Based on Acid-Doped Polybenzimidazole(PBI)," *J. New Mat. Electrochem. Sys.*, **3** [4] 343-47 (2000).
 25. S. M. Haile, D. A. Boysen, C. R. I. Chisholm, and R. B. Merle, "Solid Acids as Fuel Cell Electrolytes," *Nature*, **410** [6831] 910-13 (2001).
 26. D. A. Boysen, T. Uda, C. R. I. Chisholm, and S. M. Haile, "High-Performance Solid Acid Fuel Cells Through Humidity Stabilization," *Science*, **303** [5654] 68-70 (2004).
 27. C. R. I. Chisholm, Y. H. Jang, S. M. Haile, and W. A. Goddard, "Superprotonic Phase Transition of CsHSO₄: A Molecular Dynamics Simulation Study," *Phys. Rev. B*, **72** [13] 134103 (2005).
 28. K. D. Kreuer, "On the Development of Proton Conducting Materials for Technological Applications," *Solid State Ionics*, **94** [1-4] 1-15 (1997).
 29. R. B. Merle, C. R. I. Chisholm, D. A. Boysen, and S. M. Haile, "Instability of Sulfate and Selenate Solid Acids in Fuel Cell Environments," *Energy and Fuels*, **17** [1] 210-15 (2003).
 30. D. A. Boysen, C. R. I. Chisholm, S. M. Haile, and S. R. Narayanan, "Polymer Solid Acid Composite Membranes for Fuel-Cell Applications," *J. Electrochem. Soc.*, **147** [10] 3610-13 (2000).
 31. N. P. Brandon, S. Skinner, and B. C. H. Steele, "Recent Advances in Materials for Fuel Cells," *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33** 183-213 (2003).
 32. N. Taniguchi, K. Hatoh, J. Niikura, T. Gamo, and H. Iwahara, "Proton Conductive Properties of Gadolinium-Doped Barium Cerates at High Temperatures," *Solid State Ionics*, **53-56** [2] 998-1003 (1992).
 33. S. Iguchi, "New Leads for Future FC Vehicles: Intermediate Temperature Fuel Cell and New Hydrogen Storage Materials," *Fuel Cell Seminar*, San Antonio, Texas, Nov 2004.
 34. H. Huang, M. Nakamura, P. Su, R. Fasching, Y. Saito, and F. B. Prinz, "MEMS Fabrication and Performances of Nano-Thin Solid Oxide Fuel Cell," 208th Meeting of The Electrochemical Society, Los Angeles, California, October 2005.
 35. J. H. Shim, S. W. Cha, R. O'Hayre, T. M. Gür, and F. B. Prinz, "Proton Transport Membranes for Fuel Cells: Polymeric Versus Dense Ceramic," 210th Meeting of The Electrochemical Society, Cancun, Mexico, Oct 2006.
 36. F. B. Prinz, "Thin Film Fuel Cells," Gordon Research Conferences, Smithfield, RI, Jul 2006.
 37. T. Uda, P. Babilo, and S. M. Haile, "Thermodynamic Analysis and Conductivity of Yttrium Doped Barium Zirconate," 207th Meeting of the Electrochemical Society, Quebec, Canada 2005.
 38. K. D. Kreuer, "Proton-Conducting Oxides," *Ann. Rev. Mat. Res.*, **33** 333-59 (2003).
 39. H. Taherparvara, J. A. Kilnera, R. T. Baker, and M. Sahibzada, "Effect of Humidification at Anode and Cathode in Proton-Conducting SOFCs," *Solid State Ionics*, **162** 297-303 (2003).
 40. J. Cheng, K. Crabb, R. Pornprasertsuk, H. Huang, Y. Saito, and F. B. Prinz, "Ion Irradiation Effects on Ytria-Stabilized Zirconia Conductivity," *Materials Research Society Symposium*, Boston, USA, Nov 2006.
 41. R. Pornprasertsuk, J. Cheng, Y. Saito, T. M. Gur, and F. B. Prinz, "Quantum Simulation and Isotope Exchange Depth Profiling Studies of Irradiated Ytria Stabilized Zirconia," 208th Meeting of The Electrochemical Society, Los Angeles, USA, Oct 2005.