

Nafion 용액 함침과 전기방사를 이용한 고분자 전해질 연료전지용 폴리에테르술폰 막

이 홍연·황형권·박상선·최성원·설용건[†]

연세대학교 화공생명공학과
(2009년 12월 8일 접수, 2010년 1월 7일 수정, 2010년 2월 26일 채택)

Nafion Impregnated Electrospun Polyethersulfone Membrane for PEMFC

Hong Yeon Lee, Hyung Kwon Hwang, Sang Sun Park, Sung Won Choi, and Yong Gun Shul[†]

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 262 Seongsanno,
Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

(Received December 8, 2009, Revised January 7, 2010, Accepted February 26, 2010)

요약: 본 연구에서는 내열성 고분자인 폴리에테르술폰을 이용하여 전기방사의 방법으로 섬유 형태의 다공성 막을 제조하였다. 여기에 Nafion 용액을 함침 시켜 고분자 전해질 연료전지용 막을 제조하였다. 열중량 분석을 통해, 현재 고분자 전해질 막으로 상용화되어 널리 쓰이고 있는 Nafion 212보다 더 높은 열적 안정성을 갖는 것을 확인하였다. 주사전자현미경 측정을 통하여, 다공성의 폴리에테르술폰 막에 Nafion 용액이 수소이온 전도체로서 잘 함침되어 있음을 확인할 수 있었다. AC impedance 측정 결과, 100°C 이하의 온도범위에는 수소 이온 전도도가 10^2 S/cm로 나왔으며, 100°C 이상의 범위에서는 10^{-3} S/cm의 값을 나타냈다. 0.6 V, 90°C의 조건에서 389 mA/cm²의 전류밀도를 나타내었다. Nafion 212 상용 막이 75°C에서 최대 성능을 나타내는데 반해, Nafion 용액을 함침시킨 폴리에테르술폰 막은 90°C에서 최대 성능을 갖는 것으로 나타났다.

Abstract: In this study, we manufactured the membrane using the polyethersulfone (PES) of fiber by using the electro-spinning method. The polymer electrolyte membrane for fuel cells was manufactured by impregnating Nafion solution to the porous PES membrane. We confirmed that electrospun PES membrane has higher thermal stability than Nafion 212 membrane by thermogravimetric analysis. Impregnated Nafion in the pores of the electrospun PES membrane was characterized by scanning electron microscopy. The AC impedance data shows the hydrogen ionic conductivity of 10^2 S/cm below 100°C. Nafion impregnated PES membrane shows the maximum performance at 90°C showing current density of 389 mA/cm² at 0.6 V, while Nafion 212 membrane shows maximum at 75°C.

Keywords: electrospinning, polymer electrolyte membrane, hydrogen ionic conductivity, polyethersulfone

1. 서 론

현재 화석연료의 고갈 위기에 따른 새로운 개념의 동력원 개발 필요성이 부각됨에 따라 연료전지의 상용화를 위한 연구개발이 전 세계적으로 활발히 이루어지고 있다. 연료전지(Fuel Cell)는 기존의 에너지 변환 방식과는 달리 화학 에너지를 전기 에너지로 직접 변환함으로써 고효율, 고출력, 무공해 및 무소음의 특징을 가지고 있다. 또한 지구온난화의 주된 원인이 되는 이산화탄소의

배출을 획기적으로 줄일 수 있는 친환경 무공해 시스템으로서 각광받고 있다[1,2]. 연료전지는 전해질, 전극, 촉매, 연료와 운전온도 등의 다양한 운전조건에 따라, 고분자 전해질 막 연료전지(Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, PEMFC), 인산형 연료전지(Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC), 고체 산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC), 용융 탄산염 연료전지(Molten Carbonated Fuel Cell, MCFC), 직접 메탄올 연료전지(Direct Meanol Fuel Cell, DMFC)로 나눌 수 있다. 이 중 고분자 전해질 막 연료전지(PEMFC)는 연료로는 수소, 산화제로는 공기 중의 산소를 사용하여 물과 열을 발생시키며, 약 60~

[†]주저자(e-mail: shulyg@yonsei.ac.kr)

100°C의 온도에서 작동된다. 100°C 이하의 상온 온도 범위에서 운전할 수 있다는 점과 출력 밀도가 크고 에너지 변환 효율이 높다는 장점을 바탕으로 이동 교통수단의 새로운 에너지 동력원으로서 주목 받고 있다[3-7]. PEMFC 운전을 위한 전해질 막에는 열적, 화학적 안정성, 기계적 강도, 전도성, 저연료 투과성 등의 성능이 요구되며, 현재는 Dupont의 Nafion이나 Asahk glass의 Flemion 등으로 대표되는 불소계 고분자 전해질 막이 널리 이용되고 있다. 그러나 100°C 이상의 고온에서 전도도가 저하되고, 연료 가스의 투과 및 비용이 높은 점 등은 개선사항으로 남아있는 실정이다.

그리하여 불소계 고분자 전해질 막의 단점들을 극복하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있는데, 값싼 원재료로부터 합성이 가능하며, 불소계 원자를 포함하지 않은 골격으로 인해 메탄올이나 산소와의 친화성이 낮고, 연료가스 투과의 저하가 예상되는 탄화수소계 고분자 막이 가장 유력한 대안으로 인식되고 있다. 가장 대표적인 예로는 폴리에테르케톤(polyetherketone), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르술폰(polyethersulfone), 폴리술폰(polysulfone), 폴리아이미드(polyimide) 등을 들 수 있다[8-17].

한편 전기방사(electrospinning)는 수십 또는 수 나노미터 직경의 연속 섬유를 쉽게 제조할 수 있는 방법으로서, 합성 섬유와 천연 섬유 및 발색단, 나노 입자, 활성 첨가제뿐만 아니라 금속과 세라믹이 첨가된 고분자에 적용이 가능하다. 이러한 전기방사는 상전이(phase transition), 캐스팅(casting)과 같은 다른 막 제조 방법에 비해 다공성의 막을 만들 수 있는 장점을 가지고 있으며, 이를 바탕으로 높은 porosity, solution uptake의 값을 나타낸다. 또한 용액의 조성 및 방사 조건에 따라 다양한 특성의 막을 제조할 수 있다[18-21].

이에 본 연구에서는 전기방사 기술을 이용하여 만든, 섬유 타입의 다공성 폴리에테르술폰 막에 Nafion 용액을 합침시키는 방법으로 고분자 전해질 연료전지 막을 제조하였다. 그리고 다양한 온도에서의 특성 분석 및 성능 측정을 통하여, 연료전지 상용 막으로서의 적용 가능성에 대하여 연구하였다.

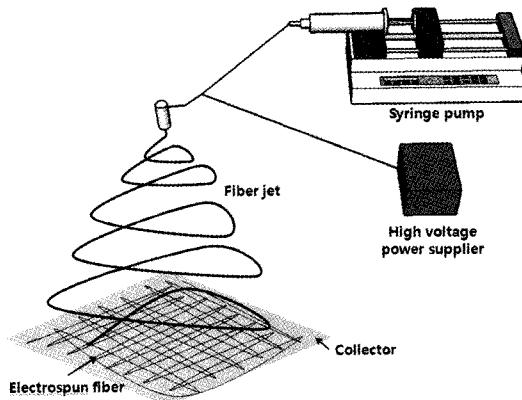


Fig. 1. The schematic diagram of electrospinning setup.

2. 실험 방법

2.1. 막 전극 접합체의 제조(Membrane Electrode Assembly)

2.1.1 고분자 전해질 막의 제조

폴리에테르술폰(poly ether sulfone, Victrex) 고분자를 N,N-dimethyl-acetamide (DMAc, Duksan)과 acetone (Duksan)을 7 : 3의 비율로 섞은 용매에 녹여, 25 wt%의 용액을 제조한 다음, 80°C의 온도에서 4시간 동안 교반시킨다. 그리고 섬유 형태의 다공성 막을 제조하기 위하여, 챔버(chamber) 안에 High Voltage Power Supply (Model 230-30R, Bertan), Desktop Robot (DTR2-33- 10T-EX, DASAROBOT), 그리고 Syringe Pump로 이루어진, Fig. 1과 같은 전기방사(electrospinning) 시스템을 구축하였다. 약 10~15 kV의 전압에서 50 µL/min의 속도로 용액을 분사하며, 약 120 µm 두께의 다공성 폴리에테르술폰 막을 제조하였다. 이 때 챔버 안의 온도와 습도는 각각 25°C, 20~40%로 조절하였으며, 용액이 분사되는 노즐과 바닥면 사이의 거리는 16 cm로 하였다. 이 막을 약 80°C에서 12시간 동안 건조시킨 후, 24시간 동안 같은 온도에서 진공 건조하였다. 여기에 단위 면적당 0.12 g의 Nafion 용액(5 wt% sol, Sigma-Aldrich)을 합침시킨 후, 다시 80°C에서 12시간의 건조와 24시간의 진공 건조 과정을 거쳤다. 좀 더 치밀한 구조의 막을 얻기 위해, 열압착기를 이용하여 120°C 온도에서 80 µm 두께로 막을 열압착(hot pressing)을 하였다.

2.1.2. 촉매 슬러리 제조

40 wt% Pt/C (Platinum on carbon 40 wt%, Jonhson Matthey)의 촉매에 Isopropyl alcohol과 증류수를 혼합

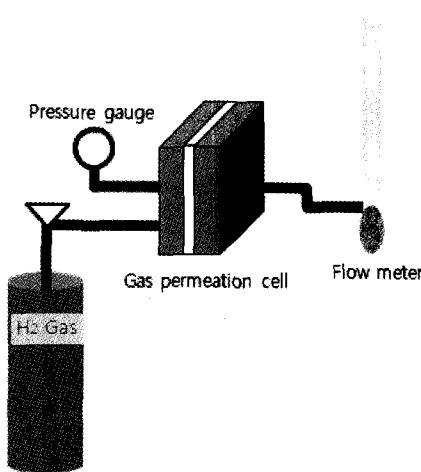


Fig. 2. The schematic diagram of Hydrogen Permeation Test Cell.

하여 분산용액을 만들었다. 그 후 Nafion 용액을 촉매와 30 wt%의 비로 혼합하고, 이 혼합용액을 초음파 분산(sonication)과 교반(stirring)과정을 여러 차례 반복하여 촉매 슬러리로 만들었다.

2.1.3. 막 전극 접합체(Membrane Electrode Assembly, MEA) 제조

막 전극 접합체는 40 wt% Pt/C를 anode와 cathode 전극에 각각 0.4 mg/cm²의 양을 사용하였다. 본 실험에서는 촉매를 직접 전해질 막에 직접 spray하여 만드는 catalyst coated membrane (CCM)의 방법을 이용하였다.

2.2. 막의 성능 분석

2.2.1. 막의 형태학적 특성 분석

Nafion을 핵침시킨 폴리에테르술폰 막의 표면과 절단면의 형태를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM, S-4300, HITACHI)을 이용하여 관찰하였다.

2.2.2. 열적 안정성 측정

막의 열적 안정성을 측정하기 위하여 열중량 분석(Thermogravimetric Analysis, TGA, Pyris Diamond, Perkin-Elmer) 장비를 이용하여, 10°C/min의 열 상승 속도로 30~800°C의 온도 범위에서 측정하였다.

2.2.3. 수소 기체 투과도 측정

Fig. 2에 나타낸 그림과 같은 장치를 꾸민 후, 단위 셀에 막을 넣고 한 쪽에서 0.5~3 kgf/cm² 범위의 압력으로 수소 기체를 흘려주었다. 그리고 이 때, 반대 방향

Table 1. Operation Condition of Nafion Impregnated PES & Proton Conductivity

| | 1 st | 2 nd | 3 rd | 4 th | 5 th | 6 th |
|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Cell temperature | 75°C | 90°C | 95°C | 100°C | 120°C | 140°C |
| Humidifier temperature | 75°C | 90°C | 95°C | 100°C | 100°C | 100°C |

으로 투과되어 나오는 기체의 유량을 측정함으로써 수소 기체 투과도를 계산하였다.

2.3. 단위전지의 성능 및 수소 이온 전도도 측정

막 전극 접합체의 성능을 측정하기 위하여 단위전지 성능측정 시스템을 구성하고, DC electronic load (6060B, Hewlett Packard)를 이용하여 전류-전압 성능 곡선(IV curve)을 얻었다. 전압은 0.05~1.05 V의 범위에서 0.05 V 단위로 전류밀도(mA/cm²)를 측정하였다. 또한 막의 수소 이온 전도도의 경우, AC impedance (PGSTAT-30, Autolab) 장비를 이용하여 1,000,000~0.01 Hz의 주파수 범위, voltage amplitude는 0.01 mV의 조건에서 측정하였다. 수소 이온 전도도 값을 계산할 때 사용된 식은 다음과 같다.

$$\sigma = L / (RA) \quad (1)$$

위의 식에서, σ 는 수소 이온 전도도, L은 막의 두께, 그리고 A는 막의 접촉면적을 나타내며, R은 벌크 저항을 나타내고 있다.

전해질 막의 건조를 방지하기 위하여 반응기체가 단위전지에 공급되기 전에 외부 가습기를 통하여 가습하였다. 단위전지와 가습기의 온도는 Table 1에 나타내었다. 반응기체와 전극의 접촉을 극대화하기 위하여, 반응기체는 series parallel형으로 설계한 흑연 블록의 기체 흐름 통로를 통하여 전극에 공급되었다. 전지의 전류 집전체(current collector) 부분에 전기히터 장치를 설치, 75~140°C의 온도로 가열하여 운전하였다. 단위전지 운전시 반응기체의 유량은 anode, cathode 각각 150 mL/min으로 고정하였으며, 외부 압력은 상압을 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 다공성 막을 얻기 위해 전기방사의 방법을 이용하여 폴리에테르술폰 막을 제조하였다. 전기

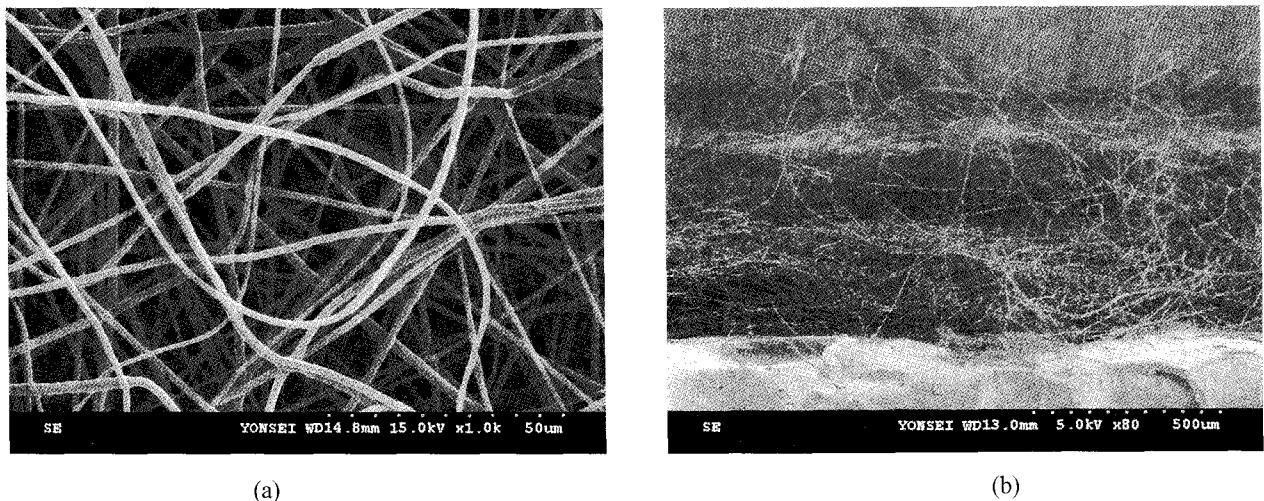


Fig. 3. SEM images of electrospun PES membrane (a) top (b) cross-section.

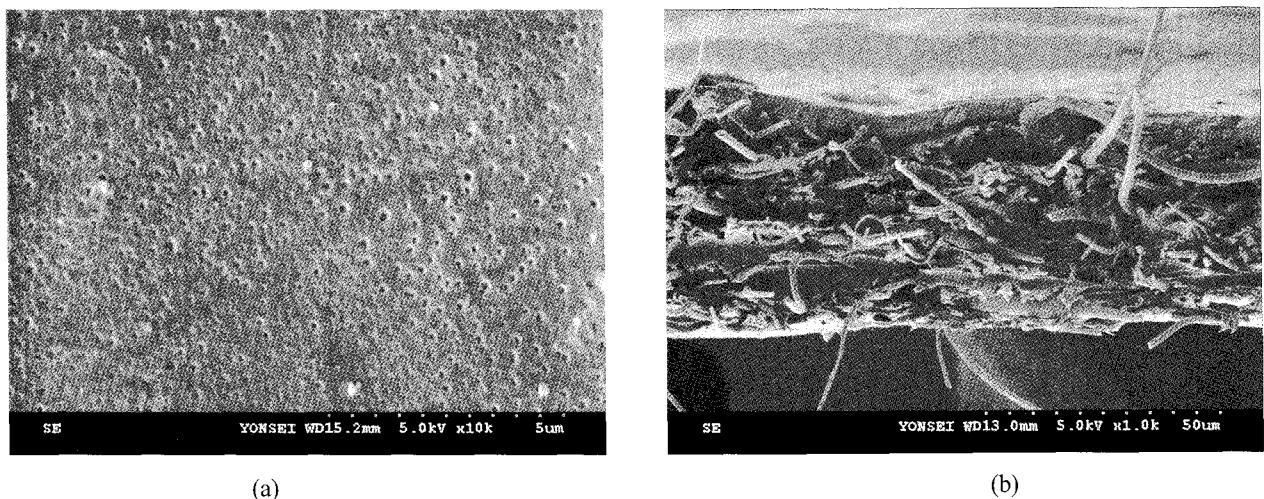


Fig. 4. SEM images of electrospun PES membrane Nafion impregnation (a) top (b) cross-section.

방사에서 주요 변수는 용액의 특성(사용하는 고분자와 용매의 종류, 농도, 점도, 표면장력), 모세관 끝에서 집전판까지의 거리, 전기장의 세기, 온도, 습도 등이 있다. 전기방사에서 용액의 농도가 낮으면 고분자는 방울 형태로 축적되고, 용액의 농도가 높아짐에 따라 안정된 섬유상을 형성하게 된다. 용액의 점도가 높아질수록 고분자 사슬의 얹힘 정도는 증가되어 섬유상으로 늘어나게 된다. 모세관 끝에서 집전판까지 도달되는 동안 용매가 상당부분 휘발되어야 하기 때문에 용매의 선택이 중요하며, 전기장의 세기를 증가시킬수록 모세관 부분의 전체 전하밀도가 증가되어 얇은 두께의 섬유가 얻어지는데, 지나치게 높으면, 섬유가 짧게 끊어지게 되므로 적절한 조절이 필요하다[18-21]. 이렇게 얻은 폴리에테르

술폰막의 표면과 단면을, SEM 측정을 통해 살펴보았다. Fig. 3(a), (b)에 나타낸 것처럼, 폴리에테르술폰이 섬유 형태로 분사되어 적층되어 있는 구조로, 기공이 많이 형성되어 있는 것을 확인 할 수 있었다. 그리고 적정량의 수소 이온 전도체로서 Nafion 용액을 폴리에테르술폰 막에 첨가하였을 때의 표면과 단면의 그림을 Fig. 4(a), (b)에 각각 나타내었다. 이를 통하여 Nafion 용액이 막 전체에 골고루 함침되어 약 100 nm 이하의 기공을 형성하는 것을 확인할 수 있었다.

그리고 전기방사한 폴리에테르술폰 막과, 열압착기를 이용하여 80 μm 두께로 열압착하였을 때, 그리고 Nafion 용액을 함침시키고 난 후의 막에 대한 수소 기체 투과도 측정 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 처음 전기방사를 통해

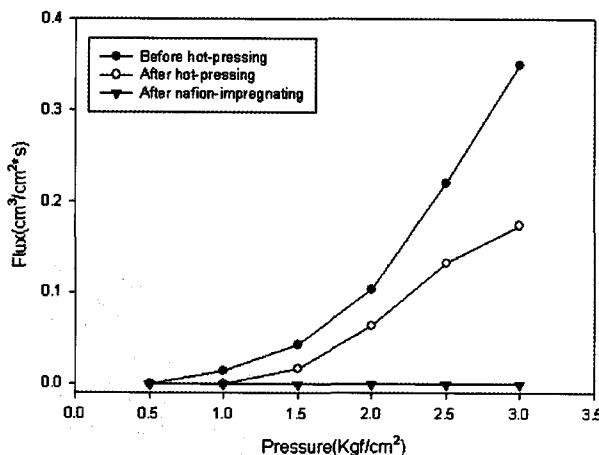
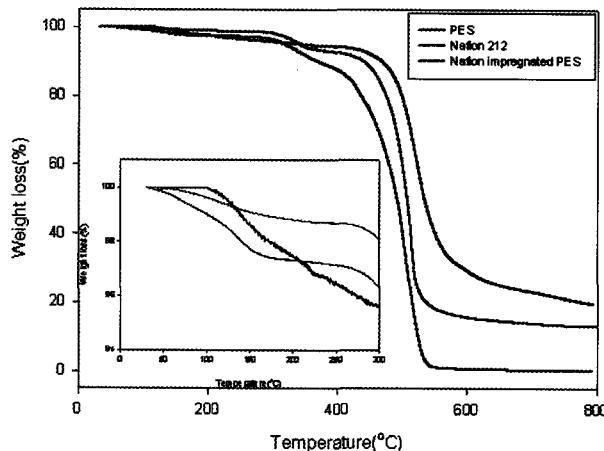
Fig. 5. H₂ permeation test of electrospun PES.

Fig. 6. TGA data of electrospun PES.

막을 얻었을 때와, 열압착한 후의 막을 비교해보면, 열압착을 통해 좀 더 치밀한 막을 형성함으로써 수소 기체 투과도가 낮아지는 것을 알 수 있었다. 그리고 두 가지의 경우 모두, 기체 압력의 증가에 따라, 막을 통한 수소 기체의 투과가 더 활발하게 일어나지만, Nafion 용액을 함침시킨 후에는 완벽하게 수소 투과가 차단되어 있다는 것을 알 수 있었다. 또한, 막의 열적 안정성을 확인하기 위해, 전기방사한 폴리에테르술폰 막과, 상용 Nafion 막(Nafion 212), 그리고 Nafion을 함침시킨 폴리에테르술폰 막에 대하여 열중량 분석을 실시하였다. Fig. 6에 나타낸 것처럼, 전기방사한 폴리에테르술폰 막은 약 430°C 까지 열적 안정성을 갖는 것으로 나타났으며, Nafion을 함침시킨 폴리에테르술폰 막은 상용 Nafion 막보다 더 열적으로 안정하다는 것을 확인할 수 있었다.

Nafion 용액을 함침시킨 폴리에테르술폰 막을 AC im-

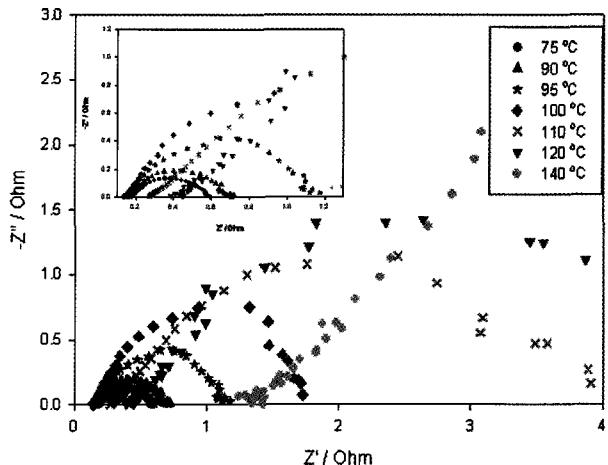


Fig. 7. AC impedance data of Nafion impregnated PES membrane with different temperatures.

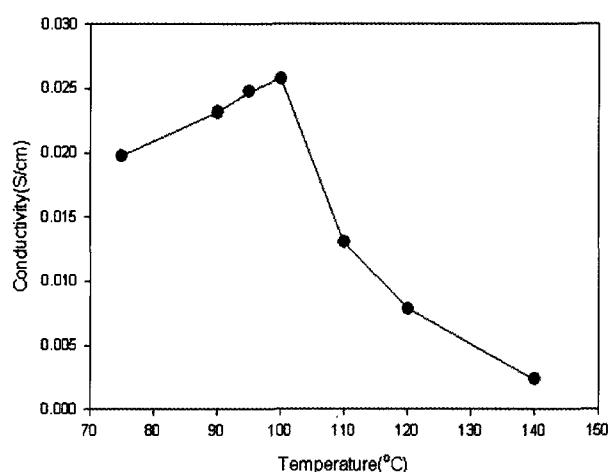


Fig. 8. Proton conductivity of Nafion impregnated PES membrane with different temperatures.

pedance 장비를 이용하여 다양한 온도에서의 AC impedance 데이터와 수소 이온 전도도 값을 Fig. 7과 Fig. 8에 각각 나타내었다. Fig. 7을 보면, 75°C에서 140°C 전체 온도 범위에 걸쳐서, 온도가 증가할수록 막의 저항이 증가하는 것을 알 수 있다. 100°C 이하의 온도 범위에서, 온도가 상승할수록 막 저항 값이 감소하며, 수소 이온 전도도가 2.585×10^{-2} S/cm까지 상승하였다. 100°C 이상의 온도 범위에서는 막 저항 값이 급격히 증가하며 수소 이온 전도도가 10^{-3} S/cm 영역대로 감소하는 것을 확인하였다. Fig. 6과 Fig. 7의 데이터와 일 반적으로 Nafion 212 상용 막이 75°C 부근에서 최대 성능을 갖는다는 사실을 고려하였을 때, 폴리에테르술폰 고분자가 Nafion의 열적 안정성을 높여줌으로써 Nafion

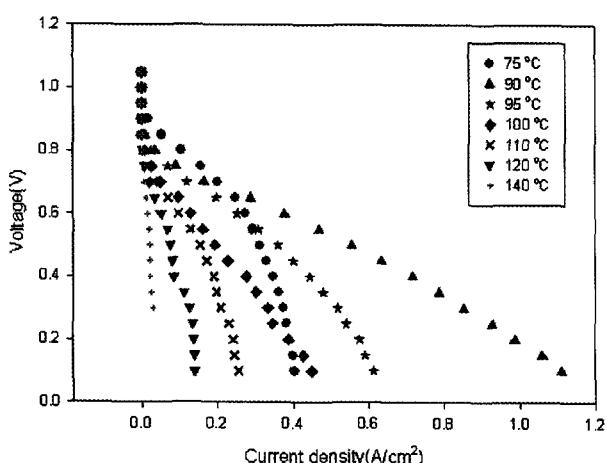


Fig. 9. Performance data of Nafion impregnated PES membrane.

용액이 100°C까지 활발한 수소 이온 전도도를 유지하는 것으로 나타났다. 이 후, 100°C 이상의 온도 범위에서 다시 수소 이온 전도도가 급격히 감소하게 되는데, 이는 함침된 Nafion 고분자의 친수성기가 더 이상 수소 이온 전도 역할을 하지 못하기 때문이다[22].

DC electronic load를 이용하여 전류-전압 성능 곡선을 Fig. 9에 나타내었다. 수소 이온 전도도 측정 결과에서는 100°C에서 최대 성능이 나타났지만, 이와는 달리, 전류-전압 성능 곡선에서는 90°C일 때, 0.6 V에서 389 mA/cm²의 값을 갖는 최대 성능 곡선을 나타냈다. 그리고 90°C 이상의 온도 범위에서는 점차 성능이 감소하였는데, 이는 Fig. 7의 결과에서 알 수 있듯이, 온도가 상승할수록 막의 저항이 점차 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결 론

전기방사를 이용하여 제조한 폴리에테르솔폰 막을, 열압착 방법을 통해 막을 좀 더 치밀한 구조로 만든 후, Nafion 용액을 함침시킴으로써 수소 이온 전도 능력을 갖도록 하였다. SEM 이미지를 통해 100 nm 이하의 기공을 갖고 있음을 확인하였으며, 수소 이온 투과도 측정을 통해 완벽하게 수소 기체를 차단할 수 있음을 알 수 있었다. 또한 TGA 분석을 통해 전기방사한 폴리에테르솔폰 막이 430°C까지 열적 안정성을 가지며, Nafion을 함침시킨 폴리에테르솔폰 막은 상용 Nafion 막보다 열적으로 안정한 것으로 나타났다. 수소 이온 전도도 측정 결과, 100°C에서 2.585×10^{-2} S/cm을 나타냈지만, 이와 다르게 성능 곡선 분석에서는 90°C일 때, 0.6 V에서 0.389

mA/cm²의 전류밀도 값으로 최대 성능을 나타냈다. 이 실험을 통해 폴리에테르솔폰-Nafion 복합 막이 상용 Nafion 막보다 열적 안정성이 더 높다는 것을 확인할 수 있었으며, 막과 촉매층 사이의 계면 저항 및 폴리에테르솔폰 막의 저항을 줄일 수 있다면, 100°C 이상 고온에서의 적용도 가능할 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

- H. P. Dhar, "On solid polymer fuel cells", *J. Electroanal. Chem.*, **357**, 237 (1993).
- A. J. Appleby, "Recent Developments and Applications of the Polymer Fuel Cell", *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A.*, **354**, 1681 (1996).
- J. P. Sheosmith, R. D. Collins, M. J. Oakley, and D. K. Stevenson, "Status of solid polymer fuel cell system development", *J. Power Sources*, **49**, 129 (1994).
- J. H. Koh, J. A. Seo, S. H. Ahn, X. Zeng, and J. H. Kim, "Preparation of proton conducting anhydrous membranes using poly(vinyl chloride) comb-like opolymer", *Membrane Journal*, **19**, 89 (2009)..
- D. J. Kim, H. Y. Hwang, H. J. Kim, and S. Y. Nam, "Preparation and Characterization of Polysulfone Substrate for Reinforced Composite Membrane Fuel Cell Membrane", *Membrane Journal*, **19**, 63 (2009).
- O. Okada and K. Yokoyama, "Development of Polymer Electrolyte Fuel Cell Cogeneration Systems for Residential Applications", *Fuel Cell*, **1**, 72 (2008).
- Q. Li, R. He, J. O. Jensen, and N. J. Bjerrum, "Approaches and recent development of polymer electrolyte membrane for fuel cells operating above 100°C", *Chem. Mater.*, **15**, 4896 (2003).
- P. Krishnan, J. S. Park, T. H. Yang, W. Y. Lee, and C. S. Kim, "Sulfonated poly(ether ether ketone)-based composite membrane for polymer electrolyte membrane fuel cell", *J. Power Sources*, **163**, 2 (2006).
- J. W. Rhim, H. B. Park, C. S. Lee, J. H. Jun, D. S. Kim, and Y. M. Lee, "Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group : proton and methanol transport through membranes", *Membrane Journal*, **238**, 143 (2004).

10. K. J. Kwon, T. Y. Kim, D. Y. Yoo, S. G. Hong, and J. O. Park, "Maximization of high-temperature proton exchange membrane fuel cell performance with the optimum distribution of phosphoric acid", *J. Power Sources*, **188**, 463 (2009).
11. B. Yang and A. Manthiram, "Sulfonated Poly(ether ether ketone) Membranes for Direct Methanol Fuel Cells", *Electrochemical and Solid-State Letters*, **6**, A229 (2003).
12. R. J., H. R. Kunz, and J. M. Fenton, "Investigation of membrane property and fuel cell behaviour with sulfonated poly(ether ether ketone) electrolyte: Temperature and relative humidity effects", *J. Power Sources*, **150**, 120 (2005).
13. H. J. Kim, N. N. Krishnan, S. Y. Lee, S. Y. Hwang, D. J. Kim, K. J. Jeong, J. K. Lee, E. A. Cho, J. Y. Lee, J. H. Han, H. Y. Ha, and T. H. Lim, "Sulfonated poly(ether sulfone) for universal polymer electrolyte fuel cell operation", *J. Power Sources*, **160**, 353 (2006).
14. F. Lufrano, I. Gatto, P. Staiti, V. Antonucci, and E. Passalacqua, "Sulfonated polysulfone inomer membranes for fuel cells", *Solid State Ionics*, **145**, 47 (2001).
15. Y. Z. Fu and A. Manthiram, "Synthesis and characterization of sulfonated polysulfone membranes for direct methanol fuel cells", *J. Power Sources*, **157**, 222 (2006).
16. S. V. Kraemer, M. Puchner, P. Jannasch, A. Lundblad, and G. Lindbergh, "Gas Diffusion Electrodes and Membrane Electrode Assemblies Based on a Sulfonated Polysulfone for High-Temperature PEMFC", *Journal of The Electrochemical Society*, **153**, A2077 (2006).
17. S. L. Chen, A. B. Bocarsly, and J. Benziger, "Nafion-layered sulfonated polysulfone fuel cell membranes", *J. Power Sources*, **152**, 27 (2005).
18. G. Taylor and Proc. R. Soc. "Disintegration of Water Drops in an Electric Field", *London Ser. A.*, **280**, 383 (1964).
19. S. N. Reznik, A. L. Yarin, A. Theron, and E. Zussman, "Transient and steady shapes of droplets attached to a surface in a strong electric field", *J. Fluid Mech.*, **516**, 349 (2004).
20. M. Coloupeau and B. Prunet-Foch, "Electrostatic spraying of liquids in cone-jet mode", *J. Electrost.*, **22**, 135 (1989).
21. A. L. Yarin, S. Koombhongse, and D. H. Reneker, "Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers", *J. Appl. Phys.*, **90**, 4836 (2001).
22. J. J. Grodzinski, "Polymeric materials for fuel cells: concise review of recent studies", *Polym. Adv. Technol.*, **18**, 785 (2007).