

رسوبدهی الکتریکی پوشش نیکل– مولیبدن بر فولاد زنگنزن جهت استفاده بهعنوان صفحات دوقطبی پیل سوختی پلیمری

حامد رشتچی^{*}، مرتضی شمعانیان و کیوان رئیسی دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

(دریافت مقاله: ۱/۱۸ -/۱۳۹۵ – دریافت نسخه نهایی: ۳۰/۹۹/۱۳۹)

چکیده- صفحات دوقطبی فولاد زنگنزن گزینهای مناسب جهت به کارگیری در پیل سوختی پلیمری هستند، لیکن با توجه به دمای کاری ۸۰ درجه سانتی گراد و محیط اسیدی و خورنده پیل سوختی پلیمری، برای افزایش پایداری و عمر مفید صفحات دوقطبی فلزی نیاز است تا سطح آنها با اعمال پوششهای هادی الکتریسیته و مقاوم به خوردگی محافظت شود. در این پژوهش، با اعمال پوشـشهای اکسیدی روی سطح زیر لایه که عامل رسوبدهی الکتریکی بر صفحه دوقطبی فولاد زنگنزن ۲۱۶۲، مقاومت به خوردگی بهبود و تشکیل لایههای اکسیدی روی سطح زیر لایه که عامل افزایش مقاومت الکتریکی است، کاهش یافته و عملکرد صفحات دوقطبی پیل بهبود یافت. بررسیهای انجام شده شامل مطالعات ریزساختاری و فازی برای بررسی ترکیب پوششهای اعمالی، آزمون ولتامتری سیکلی جهت بررسی رفتار الکتروشیمیایی، آزمون ترشوندگی سطح پوشـشها جهت تعیین میزان آبگریزی، آزمون مقاومت تماسی برای تعیین مقاومت الکتریکی پوشش و آزمون پلاریزاسـیون پیل سوختی جهـت بررسـی عملکرد صفحات دوقطبی در شرایط کاری در یک سلول پیل سوختی است. درنهایت نتایج نشان دادند که پوشـشهای فوق بهطور مؤثری خوردگی و مقاومت الکتریکی تماسی فولاد زنگانون ولتامتری سیکلی الایه و تماین در تمایل مالی مالی مالیه ای مالیم مالیند

واژههای کلیدی: پیل سوختی پلیمری، صفحه دوقطبی، پوشش نیکل – مولیبدن، رسوبدهی الکتریکی، ترشوندگی، آزمون پلاریزاسیون.

Electroplating of Ni-Mo Coating on Stainless Steel for Application in Proton Exchange Membrane Fuel Cell Bipolar Plate

H. Rashtchi^{*}, K. Raeissi and M. Shamanian

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

Abstract: Stainless steel bipolar plates are preferred choice for use in Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFCs). However, regarding the working temperature of 80 °C and corrosive and acidic environment of PEMFC, it is necessary to apply conductive protective coatings resistant to corrosion on metallic bipolar plate surfaces to enhance its chemical stability and performance. In the present study, by applying Ni-Mo and Ni-Mo-P alloy coatings via electroplating technique, corrosion resistance was improved, oxid layers formation on substrates which led to increased electrical conductivity of the surface was reduced and consequently bipolar plates fuction was enhanced. Evaluation tests included microstructural and phase characterizations for evaluating coating components; cyclic voltammetry test for electrochemical behavior investigations; wettability test for measuring hydrophobicity characterizations of the coatings surfaces; interfacial contact resistance measurements of the coatings for evaluating the composition of applied coatings; and polarization tests of fuel cells for evaluating bipolar plates function in working conditions. Finally, the results showed that the above-mentioned

* : مسئول مكاتبات، پست الكترونيكي: h.rashtchi@gmail.com

۱– مقدمه

سوختی است. خوردگی صفحات دوقطبی فلزی باعث نفرذ یون های مخرب و آلاینده نظیر ۲۰۴ از زیر لایه فلزی به محیط پیل و نیز تشکیل لایه اکسیدی روی سطح و متعاقباً کاهش هدايت الكتريكي مي شود [۶-٨]. به علاوه، عليرغم تـأثير زياد مقاومت به خوردگی و مقاومت تماسی صفحات دوقطبی در توان خروجی پیل، تأثیر آلودگی غشاء پیل توسط نفوذ یونهای فلزي صفحات دوقطبي پايه فلزي نبايد ناديده گرفته شود. چنگ و همکاران [۹] در تحقیقی، سه منبع ایجاد آلودگی در غشاء در پیل سوختی را بررسی کردند. نتایج نشان دادند که ناخالصیهای کاتیونی پس از خوردگی صفحات دوقطبی فلزی، صفحات ابتدایی و انتهایی و یا حتی از سیستم لولـهکشـی پیـل می توانند آزاد شوند. در همین راستا کولیر [۱۰] حضور یونهای Cu^{+۲} ،Fe^{+۳} و دیگر یون ها را در غشاء پیل سوختی پس از ۱۰۰۰۰ ساعت از گذشت زمان کارکرد آن تأیید کرده است. تقريباً تمامي كاتيونها در غشاء پيل سوختي تمايل بيشتري براي تشکیل گروههای سولفونیک نسبت به یون ⁺H از خود نشان ميدهند [۹]. بنابراين، وقتى ساير كاتيونها در ساختار پليمر مبادله می شوند، واکنش تشکیل آب کاهش مییابد. در تحقیق مشابهی، کلی و همکاران [۱۱ و ۱۲] تأثیر غلظت یون های Cu+۲٬Fe+۳ و Ni^{+۲} را بر هدایت یونی غشاء پیل سوختی بررسی و مشاهده کردند که وقتی غلظت یـون.های فـوق بـه حـدود ۱۰۰ ppm رسید، افت شدیدی در هدایت یونی غشاء حاصل شد که علت آن دهیدراته شدن غشاء بهواسطه آبگریزی کمتر کاتیونهای ناخالصی در مقایسه با یون ⁺H است. به علاوه، کاتیون های چند ظرفیتی میل ترکیبی بیشتری به گروههای اسید سولفونیک در مقایسه با کاتیونهای تک ظرفیتی دارند [۱]. یون خارجی، جانشین یون هیدروژن شده و چون تحرک آن کمتر از يون هيدروژن است، هدايت يوني در غشاء پيل كاهش مي يابد. در تحقیقی آنگستروم' [۱۳] به بررسی مسمومیت پیل توسط آلاینده های مختلف که از طریق گازهای ورودی وارد پیل

بدون ایجاد آلودگی های زیستمحیطی و صوتی، از طریق یک واكنش الكتروشيميايي بين يون هيدروژن (بهعنوان سوخت) كه پس از اکسیداسیون اتم هیدروژن و تبدیل آن به یون هیـدروژن در سمت آند و عبور یون،های تولید شده از مسیر الکترولیت و ترکیب با اکسیژن (بهعنوان عامل اکسنده) در سمت کاتد، انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل میکند [۱]. یکی از اجزای مهم پیل سوختی پلیمری، صفحه دوقطبی است که وظیفه اتصال تک سلهای پیل، توزیع یکنواخت سوخت و اکسیدان در پیل و انتقال الكتريسيته توليد شده به مدار خارجي را بر عهده دارد [۲]. هدایت الکتریکی بالا و مقاومت عالی در برابر خوردگی از مهم ترین ویژگی هایی هستند که صفحات دوقطبی حتماً بایـد دارا باشند که رنج مجاز مقادیر آنها توسط انجمن انرژی آمریکا تدوین شده است [۲-۴]. نسل اول صفحات دوقطبی از جـنس گرافیت غیرمتخلخل ساخته شدند که دارای هدایت الکتریکی و پایداری شیمیایی مطلوب در محیطهای خورنده بودند. اما این مواد ترد، شکننده و فاقد استحکام مکانیکی و قابلیت ماشين كارى مطلوب بودند. بـ هممين دليـل صـفحات دوقطبـي کامپوزیتی بر پایه ذرات پلیمری و گرافیتی جایگزین صفحات گرافیتی شدند. این دسته از صفحات دوقطبی خواص مکانیکی و قابلیت ماشین کاری بهتری نسبت به نسل اول داشتند. لیکن هدايت الكتريكي أنها با توجه به اينكه پليمرها عموماً مواد عايق هستند، بسیار کاهش یافت. بنابراین مادهای به عنوان جایگزین مناسب گرافیت مورد نیاز بود تا ضمن استحکام مکانیکی مطلوب، پايداري شيميايي و هدايت الكتريكي بالايي نيز داشته باشد. به همین دلیل صفحات دوقطبی فلزی بهعنوان جایگزین دیگری به جای صفحات گرافیتی مطرح شدند [۲، ۵ و ۴]. بـا وجود هدايت الكتريكي بالا، مهمترين نقطه ضعف أنها مقاومت ضعیف در برابر خوردگی در محیط خورنده و اسیدی پیل

پیل های سوختی فن اُوری جدیدی برای تولید انرژی هستند که

می شوند، پرداخت. نتایج نشان دادند که آلاینده های ۳۸۲، CO، ۲۲۵ و SO۲ که موجب افت عملکرد پیل شدند. از سوی دیگر هیدروکربن هایی نظیر ۲۲۶ و ۲۹۶۶ هیچ گونه مکانیزم مسمویتی در پیل نشان ندادند. متان رایج ترین ناخالصی از نوع هیدروکربن های پیل است و تاکنون هیچ تأثیر آلایندگی و مسمومیت از این ماده در پیل سوختی گزارش نشده است [۱۴].

مــؤثرترين روش جهــت كـاهش ايــن مشــكل، اعمــال پوشش های هادی محافظ و مقاوم به خوردگی روی سطح صفحات دوقطبی فلزی است [۶، ۱۵–۱۸]. روش رسوبدهمی الكتريكي مبدليل سادگي فرايند، عدم نياز به تجهيزات گران قيمت، عدم ألودگي محيط و قابليت توليد انبوه بهعنوان روشيي مناسب جهت پوششردهی صفحات دوقطبی قلمداد می شود [۱۹–۲۲]. پوشش هایی که تاکنون مورد بررسی قرار گرفتهاند، بهندرت توانستهاند تمامي خواص لازم را طبق استاندارد انجمن انرژی آمریکا برآورده سازند. آلیاژهای پایه نیکا – مولیبدن دارای خواص منحصر بـه فـردی نظیـر مقاومـت بـالا در برابـر خوردگی در حضور یونهای مخربی همچون ⁻Cl و F⁻ پایداری حرارتی بالا، مقاومت به سایش مطلوب و سختی بالا هستند [۲۱، ۲۳- ۲۸]. مولیبدن در مقایسه با عناصر آلیاژی تنگستن و کبالت، دارای ویژگیهایی نظیر مقاومت الکتریکی پايينتر، هدايت حرارتي بالاتر، قيمت پايينتر و مقاومت به خوردگی بالا ناشی از تشکیل لایـه پاسـیو بـوده و مـیتوانـد بهعنوان عنصر ألياژي مناسبي جهت ساخت پوشش هاي محافظ به همراه نیکل در صفحات دوقطبی مورد استفاده قرار گیرد [19, 79, 70]

تأثیر خوردگی صفحات دوقطبی فولاد ۳۱۶L بر عملکرد پیل سوختی پلیمری توسط میازاوا و همکاران [۳۰] مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این تحقیق نشان دادند پس از ۳۰۰ ساعت پیل حاوی صفحه کربن افت عملکرد قابل ملاحظهای ندارد، در حالی که در پیل حاوی صفحه فولاد ۳۱۶L بهدلیل خوردگی و تشکیل فیلم اکسیدی پاسیو، کاهش عملکرد اولیه ملاحظهای رخ داده است. بهعلاوه دیده می شود که عمکرد اولیه

صفحه دوقطبی ۳۱۶L نسبت به کربن پایین تر است که بهدلیل هدایت الکتریکی بالاتر بین لایه نفوذی گازی و صفحه دوقطبی کربن است. در تحقیق دیگری توسط محمدی و همکاران [۳۱]، تأثیر پوشش اکسید سرب بر خوردگی فولاد زنگنزن ۳۱۶L رسوب داده شده الکتریکی در محلول حاوی غلظت های مختلف NaF بررسی شد. نمونه های مختلف در محلول اسید سولفوریک یکمولار حاوی ۲۰ ppm یون F⁻ در دمای محیط تحت آزمون خوردگی قرار گرفتند. ملاحظ ، شـد کـه چگـالی جریان خوردگی فولاد زنگنیزن در پتانسیل آزاد خوردگی با اعمال پوشش اکسید سرب از مقدار ۱۹/۲۰ به ۳۷/۱ میکرو آمپر بر سانتیمتر مربع کاهش یافت. پارک و همکاران [۳۲] در تحقیقی به بررسی مقاومت الکتریکی تماسی و مقاومت به خوردگی فولاد زنگنزن ۳۱۶L پوشش داده شده با اکسید قلع-روى دوپ شده با فلوئور (ZnSnOx:F) پرداخت. نتايج اين تحقيق نشان داد كه مقاومت الكتريكي تمامي نمونهها با افزايش فشار اعمالی در فشارهای کم به سرعت کاهش و در فشارهای بالا بەتدرىج بە حالت پايدار رسىدند. بەعلاوە، پوشش اكسىدى فوق دارای مقاومت الکتریکی کمتری نسبت به فولاد زنگنزن بدون پوشش بود. همچنین نتایج آزمون خوردگی پتانسیودینامیک در محیط اسید سولفوریک یک مولار در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد نشان میدهد که پوشش ZnSnOx:F دارای کمترین چگالی جریان خوردگی در محیط شبیهسازی شده پیل سوختی است. همچنین در تحقیقی که توسط یامارا و همکاران [۳۳] انجام شده است، پوشش آمورف Ni-Cr-P به روش رسوبدهی الکتریکی روی زیرلایه مس جهـت اسـتفاده بهعنوان صفحه دوقطبي پيل سوختي پليمري اعمال شـد. نتـايج آزمون پلاریزاسیون پیل حاکی از آن بود که آلیاژ مذکور عملکرد پلاریزاسیونی (V-I) بسیار خوبی مشابه با صفحات دوقطبی از جنس کربن از خود نشان میدهـد. همچنـین ایـن عملکـرد در مورد آلیاژ Ni-Cr-P بهمراتب بهتر از Ni-P است. در پژوهشی توسط کوماگای و همکاران [۳۴]، خوردگی و عملکرد پیل سوختی حاوی صفحات دوقطبی گرافیت و فولاد زنگنزن

جدول ۱- ترکیب شیمیایی زیرلایه فولادی AISI۳۱۶L مورد استفاده (برحسب درصد وزنی)

نام عنصر	Fe	С	Si	S	Mn	Р	Ni	Cr	Мо
درصد وزنى	پايە	۰/۰۳	•/A	۰/۰۱۵	۱/۶	۰/۰۴	١٠	18	۲

حائز اهميت است.

در تحقیق حاضر، مولیبدن به عنوان عنصر افزودنی در کنار نیکل برای تهیه پوشش آلیاژی NN–MO جهت پوشش دهی بر صفحات دوقطبی فولاد زنگ نزن نوع NS–۳ انتخاب شده است. همچنین با افزودن عنصر فسفر به ترکیب Mo–N و دستیابی به ساختار آمورف P–M0–N ، مقایسه جامعی بین پوشش های با ساختارهای مذکور از نقطه نظر مقاومت به خوردگی، مقاومت الکتریکی، پایداری شیمیایی و نیز عملکرد آنها در شرایط کاری پیل سوختی صورت گرفته است. ارتباط خواص پوشش های مذکور با پارامترهای اپراتوری پوشش دهی نظیر چگالی جریان و ترکیب شیمیایی حمام رسوب دهی مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین عملکرد این پوشش ها برای صفحات دوقطبی در سلول واحد پیل سوختی پلیمری با تغییر پارامترهای اپراتوری پیل سوختی نظیر فشار اعمالی پیل مورد بررسی قرار گرفته

۴۳۰ نسبت به پارامترهای کاری پیل نظیر چگالی جریان اعمالی، دما و مدت زمان عملکرد پیل توسط آزمون پلاریزاسیون پیل مورد بررسی قرار گرفت. عملکرد صفحه دوقطبی گرافیت نسبت به فولاد ۴۳۰ بهدلیل مقاومت به خوردگی بالاتر بهتر بوده و افت ولتاژ کمتری با افزایش چگالی جریان دارد. در پژوهشی دیگری توسط اویارک و همکاران [۳۵] کے در انستیتو تحقیقاتی پیل سوختی در دانشگاه KTH سوئد انجام شده است، به بررسی عملکرد پیل سوختی در شرایط شبیهسازی شده و شرایط عملی کارکرد پیل با استفاده از صفحات دوقطبی فولاد ۳۱۶L بدون پوشـش و پوشش داده شده با لایه نازکی از طلا پرداخته است. مشاهده شد كه مقاومت الكتريكي صفحه دوقطبي يوشش داده شده با طلا و نیز صفحه گرافیت دارای مقاومت الکتریکی تقریباً ثابت با تغییر فشار اعمالی هستند، در حالی که مقاومت الکتریکی صفحه فولاد بـدون پوشـش بسـیار بیشـتر از دیگـر صفحات بوده و نیز دارای شیب کاهشی شدید با افزایش فشار اعمالي است كه بهعلت هدايت الكتريكي كمتر سطح فولاد بدون پوشش و نیـز وابسـتگی بیشـتر سـطح آن بـه فشـردگی اجزای پیل نظیر لایه نفوذی گازی با افزایش فشار اعمالی است. بررسی عملکرد پیل در شرایط عملی نیز توسط آزمون پلاریزاسیون نشان دادند که پیل حاوی صفحه دوقطبی فولاد ۳۱۶L دارای بیشترین افت ولتاژ و کمترین بازده تـوان اسـت، در حالي كه پيل حاوي صفحه دوقطبي فولاد پوشش داده شده با طلا دارای عملکرد مطلوب و نزدیک به پیـل دارای صـفحه گرافیتی است. بنابراین اعمال پوشش های محافظ و مقاوم به خوردگی جهت جلوگیری از افزایش مقاومت الکتریکی و نیـز افت عملکرد پیل برای صفحات دوقطبی فلزی فولادی که مستعد به خوردگی در محیط اسیدی پیل هسـتند، ضـروری و



نیکل و مولیبدن در حمام، هیپوفسفیت سدیم بهعنوان عامل کاهنده و منبع تأمین فسفر، سدیم سیترات بهعنوان عامل کمپلکس کننده و آمونیاک بهعنوان عامل کنترل کننده PH بودند. دمای حمام در حین پوشش دهی ۳۰ درجه سانتی گراد، سرعت هم زدن حمام ۳۰۰ دور بر دقیقه و PH حمام ۹ برابر با در نظر گرفته شدند. نخستین گام برای رسیدن به پوشش های سالم و عاری از عیوب، آماده سازی اولیه سطح زیرلایه بود. در این تحقیق، به منظور آماده سازی سطح فولاد زنگنزن مطابق با استاندارد ASTM B2549، مراحل مختلف مطابق با فلوچارت شکل (۱) بهترتیب انجام شدند. به دلیل چسبندگی ضعیف پوشش های آلیاژی به فولاد زنگنزن، پیش از عملیات پوشش دهی نهایی لازم بود تا عملیات فعال سازی سطح زیرلایه به روشی ۳۰ که در شکل (۱) توضیح داده شده است، انجام گیرد.

ابت دا طی عملیات فع السازی کات دی در محلول اسید سولفوریک، کلیه لایه های اکسیدی و ناخالصی های سطح زدوده شد. در مرحله بعد، بلافاصله سطح تمیز زیرلایه در حمام رسوب دهی الکتریکی حاوی کلرید نیکل و اسید هیدروکلریک در حضور آند نیکل با لایه نازکی از نیکل خالص به عنوان یک لایهٔ عبور گازهای ورودی در پیل روی آن ایجاد شد. سپس عملیات متالوگرافی با استفاده از کاغذ سمباده از مش ۳۳۰ تا ۶۰۰ انجام و نهایتاً شستشو با استفاده از اتانول و آب مقطر با خلوص بسیار NI⁻ انجام شد. پس از آن پوشش های آلیاژی MO-No و Ni-P-M به روش رسوب دهی الکتریکی روی زیرلایه آماده شده به روشی که در قسمت بعد توضیح داده خواهد شد، اعمال شدند. جهت آماده سازی صفحات دوقطبی مورد استفاده در آزمایشات پیل سوختی تحت شرایط عملی^۷، پس از برش و ایجاد سوراخ در دیسک، کانال های عبور سوخت و هوا^۸ توسط عملیات شکل دهی به روش استامپ^۹ به صورت مارپیچ به عمق ایمایت متالوگرافی و شستشو مطابق با حالت قبل بر نمونه های آماده سازی شده انجام شد.

۲-۱-۲- پوششدهی زیرلایه فولادی مواد اولیه در تحقیق حاضر جهت رسوبدهی الکتریکی پوششهای Ni-Mo و Ni-Mo نمکهای فلزات اولیه شامل سولفات نیکل و سدیم مولیبدات جهت تأمین عناصر فلزی

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۶، شمارهٔ ۴، زمستان ۱۳۹۶

[DOR: 20.1001.1.2251600.1396.36.4.1.4

میانی پوشش داده شد. در مرحله نهایی، پس از شستشوی نمونه با آب تقطیر شده با خلوص بالا^{۱۱}، عملیات پوشش دهی نهایی در حمامهای Mo–Mo و Mo–Me انجام شد. به منظور اعمال پوشش های آلیاژی Mo–Mo و Mo–Mo از دو حمام مختلف استفاده شد. تفاوت دو حمام سیتراتی – آمونیاکی فوق در ترکیب شیمیایی آنها بود، بهطوری که حمام دوم حاوی عنصر فسفر جهت دستیابی به ترکیب M–Mo–Ne بود. فرایند ساخت حمام شامل حل کردن نمک فلزات اولیه در آب تقطیر شده با خلوص بالا، رساندن زدن محلول به ۹ با افزودن تدریجی محلول آمونیاک و سپس هم تحت چگالی جریان ۱۰۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع انجام شد. الکترود آند مورد استفاده جهت پوشش دهی از جنس پلاتین و الکترود کاتد، زیرلایه فولاد زنگنزن بودند.

۲–۲– آزمون الکتروشیمیایی تافل

در این تحقیق، رفتار خوردگی پوشش های اعمال شده بر زیرلایه فولاد زنگ نزن ۲۱۶L توسط آزمون پلاریزاسیون تافل با استفاده از دستگاه پتانسیواستات پرینستون^{۱۲} مدل ۲۷۳۸ در محیط شبیه سازی شده کاتد پیل سوختی (محلول حاوی اسیدسولفوریک با ۲ = pH، سرعت دمش اکسیژن: ۶۰ میلی لیتر بر دقیقه، دما: ۸۰ درجه سانتی گراد) مورد بررسی قرار گرفتند. الکترود مرجع از نوع کالومل اشباع^{۱۲}، الکترود کمکی از جنس پلاتین و نمونه پوشش داده شده به عنوان الکترود کملی از مون تافل پلاتین و نمونه پوشش داده شده به عنوان الکترود کملی از مون تشکیل دادند. نمونه ها ابتدا در پتانسیل مدار باز^{۱۴} جهت رسیدن به حالت پایدار به مدت ۱۵ دقیقه قرار گرفتند. سپس، پتانسیل از مقدار ۲/۰ – ۶/۰ ولت نسبت به پتانسیل مدار باز با نرخ

۲-۳- ساخت پیل سوختی پلیمری در این تحقیق، کلیه آزمونهای مربوط به ارزیابی و عملکرد پیل

سوختی پلیمری شامل آزمون پلاریزاسیون پیل سوختی،

اندازه گیری مقاومت الکتریکی تماسی صفحات دوقطبی و آزمون ولت امتری سیکلی پیل حاوی صفحات دوقطبی مختلف در آزمایشگاه پیل سوختی دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه KTH کشور سوئد انجام شده است. پیل سوختی پلیمری مورد استفاده از نوع مدل طراحی شده توسط ایهونن که توسط اویارک و همکاران بهینه سازی شده است، انتخاب شد [۲۵–۲۷]. اندازه گیری مقاومت الکتریکی تماسی^{۵۱} بین لایه نفوذی گازی^{۶۱} و صفحه دوقطبی^{۱۷} پیل مطابق با شکل (۲) انجام شد. همان گونه که ملاحظه می شود، در دو سمت پیل، دو جمع کننده جریان^{۱۸} از جنس گرافیت ۲۷۶ - KK ساخت کمپانی سوئدی^{۱۹} دارای مسیرهای عبور سوخت و هوا^{۲۰} به همچنین، تصاویر مربوط به مجموعه تجهیزات مورد استفاده در شکل (۲) نشان داده شده است.

لایه نفوذی گازی مورد استفاده از نـوع CarbelTM و غشـاء مورد استفاده از نوع @GoreTM PRIMEA حاوی ۱/۰ میلیگرم بر سانتیمتر مربع پلاتین در سمت آنـد و ۰/۴ میلـیگـرم بـر سانتی متر مربع در سمت کاتد بود. لازم بهذکر است که در سمت کاتد که از صفحات دوقطبی فلزی استفاده شده است، جمع کننده جریان دارای سطح صاف و بدون مسیرهای عبور سوخت و هوا بود. دمای داخل پیل توسط ترموکوپل های نوع K که از داخل جمع کننده جریان سمت کاتد وارد پیل شدهاند، اندازه گیری شد. همچنین، حرارت مورد نیاز پیل با استفاده از چهار عدد المنت حرارتی که درون بدنـه پیـل تعبیـه شـدهانـد، تأمین شد. رطوبت مورد نیاز پیل در دو سمت کاتـد و آنـد بـا استفاده از دو دستگاه مرطوب کننده ۲۱ به میزان ۹۰ درصد تنظیم شد. گازهای با خلوص بسیار بالای اکسیژن و هیدروژن در دوسمت کاتد و آند توسط آب با خلوص بالا با استفاده از مرطوب کننده های نوع Globe Tech Inc مرطوب شده و توسط دستگاه کنترل کننده جریان گاز^{۲۲} مدل Brooks Instruments به داخل پیل دمیده شدند. جهت جلوگیری از میعان گازهای مرطوب در حین عبور از لوله های انتقال دهنده به پیل، دمای لولهها همواره پنج درجه سانتی گراد بالاتر از دمای پیل نگه



شکل ۲– شماتیک سلول واحد پیل سوختی پلیمری به همراه تجهیزات جانبی مورد استفاده برای مطالعات و آنالیز پیل در آزمایشگاه پیل سوختی دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه KTH سوئد

داشته شدند. فشار اعمالی به اجزای پیل توسط یک کنترل کننده فشار نوع Brooks ۵۸۶۶ که توسط یک پیستون پنوماتیک نوع فشار نوع Rexroth Mecman کنترل می شد. تنظیم شد. پروبهای پلاتینی ا و || به صورت پیوسته مقاومت تماسی بین صفحه دوقطبی فلزی و لایه نفوذی گازی را با استفاده از یک پردازشگر نوع فلزی و لایه نفوذی گازی را با استفاده از یک پردازشگر نوع پتانسیواستات Autolab مدل PGSTAT30 که به یک تقویت کننده¹¹ جریان ۱۰ آمپری متصل بود به داخل پیل اعمال شد و

افت پتانسیل برقـرار شـده بـین لایـه نفـوذی گـازی و صـفحه دوقطبی در فشارهای اعمالی مختلف اندازهگیری شد.

۲-۴- اندازه گیری مقاومت الکتریکی تماسی صفحات دوقطبی

در این پژوهش، مقاومت الکتریکی تماسی میان صفحه دوقطبی و لایه نفوذی گازی اندازه گیری و تأثیر پارامترهای اپراتـوری اشاره شده بر آن بررسی شـده اسـت. طبـق اسـتاندارد انجمـن

^{۱۴} میکروسکوپی نظیر میکروسکوپی الکترونی روبشی^۴ میکروسکوپی نظیر میکروسکوپی الکترونی روبشی^۴ (SEM, Philips XL30) به همراه طیفسنجی تفرق اشعه ایکس^{۴۵} (EDX, Seron AIS 2300) ^{۲۵} میکروسکوپ نیروی اتمی^{۴۹} (AFM, BRUKER) و آنالیز تفرق اشعه ایکس^{۲۷} به وس^{۲۷} به وسیله تفرق سنج (AFM, BRUKER) مجهز به تکفام ساز مس با مشخصات (۳۰ میلی آمپر ۴۰ کیلووات CuK_α at روبش ساز مس با مشخصات (۳۰ میلی آمپر ۴۰ کیلووات (CuK_α at روبش در بازه زوایای [°]۰۲۵–۳۰ = ۲۵ با گام ۵۰/۰ درجه و سرعت روبش ۱۱ درجه بر دقیقه مورد استفاده قرار گرفتند. به علاوه، ترشوندگی سطوح نمونه های مختلف توسط سیستم اندازه گیری زاویه تماس سطح با قطره آب به حجم دو میکرولیتر محاسبه شد.

۳– نتايج و بحث

الگوهای تفرق اشعه ایکس پوشش های Ni-Mo و Ni-Mo-P اعمالي به روش رسوبدهي الكتريكي بر زيرلايه فولاد زنگنزن ۳۱۶L در شکل (۳) نشان داده شدهاند. همان طور که ملاحظه میشود، در مورد پوشش Ni-Mo، پیک، ها همگی بـهصورت شارپ بوده که نشاندهنده وجود ساختار بلوری پوشش است. بهعلاوه، وجود پیک (۱۱۱) در تمامی چگالی جریان های پوششدهی نشان میدهد که تمامی پوشـشهـا دارای محلـول جامد تک فازی با ساختار FCC هستند. در صورتی که مقدار موليبدن پوشش از ١٣-١٢ درصد اتمي تجاوز نكند، پوشش حاصل فقط شامل محلول جامد تک فازی مولیبدن در نیکل خواهد بود [۲۶]. در مورد پوشش Ni-Mo-P، پوشش های اعمالی دارای یک پیک پ**ھ**ن در حدود °۳۲=۲۵ هستند که مربوط به حضور ساختار آمورف در يوشش است. بنابراين، ملاحظه می شود که با افزودن عنصر فسفر به شبکه Ni–Mo، فاز آمورف در پوشش توسعه یافته است که علت آن افزایش عیوب در شبکه کریستال پوشش است که منجر به عدم تشکیل ساختار کریستالوگرافی پوشش میشود [۳۸]. فسفر نقش مهمی در اصلاح دانههای ساختار Ni-Mo ایف میکند. در فرایند همرسوبی، یون نیکل طی فرایندی به اتم نیکل احیا میشود. اتم انرژی امریکا در سال ۲۰۱۶، مقاومت الکتریکی تماسی صفحه دوقطبی استاندارد میبایست کمتر از ۱۰ میلیاهم بر سانتیمتر مربع باشد. برای محاسبه مقاومت الکتریکی تماسی، افت ولتاژ کل بین سطح صفحه دوقطبی و لایه نفوذ گازی بر حسب فشار اعمالی در دما و چگالی جریان ثابت اندازهگیری شد و نهایتاً مقاومت الکتریکی تماسی مطابق با قانون أهم محاسبه شد:

 $R = \frac{E \times As}{L}$ (1)

در جایی که R مقاومت کل، As سطح صفحه دوقطبی، E افـت ولتاژ کل بین سطح صفحه دوقطبی و لایه نفوذ گازی و I جریان اعمال شده است. در این تحقیق، عملکر د صفحات دوقطبی فلزی رسوب داده شده توسط پوشش های Ni-Mo و -Ni-Mo P و نیز صفحه دوقطبی از جـنس فـولاد زنـگنـزن ۳۱۶L در شرایط عملی کارکرد پیل نیز مورد بررسی قرار گرفتند. با توجه به اینکه تمامی اجزا و پارامترهای مورد بررسی حین آزمون عملکردی ثابت در نظر گرفته شدند، تنها تفاوت میان نتایج منحنی پلاریزاسیون پیل مربـوط بـه تفـاوت در نـوع صـفحات دوقطبمي ممورد استفاده بود و بدين ترتيب منحنى هاي پلاریزاسیون (منحنی I-V)، تفاوت میان عملکرد صفحات دوقطبي مختلف را نمايان ساخت. روش انجام آزمون عملكردي به این صورت بود که در شرایط کاری پیل در دمای ۸۰ درجـه سانتی گراد، رطوبت ۹۰ درصد در دو سمت آند و کاتـد، فشـار اعمالی ۸ بار (۸۰ نیوتن بر سانتیمتر مربع) و سرعت ورود گازهای اکسیژن و هیدروژن خـالص معـادل ۶۰ میلـیلیتـر بـر دقیقه، ابتدا در شرایط مدار باز پتانسیل پیل ثبت شـد و سـپس توسط دستگاه پتانسيواستات Autolab مدل PGSTAT30 متصل به یک تقویت کننده، جریانهای مختلف به سیستم اعمال شدند و در هر جریان ثابت، ولتاژ برقرار شده در سیستم ثبت شد. نهایتاً با داشتن ولتاژهای ثبت شده در هر چگالی جریان ثابت، منحنى جريان- ولتاژ بهعنوان منحنى پلاريزاسيون رسم شد.

۲-۵- مشخصهیابی سطوح پوشش
جهـت مطالعـه سـطوح پوشـش، روش هـای مشخصـهیابی



شکل ۳- الگوی تفرق اشعه ایکس پوشش های Ni-Mo و Ni-Mo

نیکل سپس به مکانهای شبکه کریستالی FCC نفوذ می کند. احیا و رسوب همزمان فسفر، نفوذ سطحی نیکل و در نتیجه رشد جوانههای کریستال را محدود می کند. در نتیجه، سرعت رشد جوانهها نسبت به سرعت جوانهزنی کم می شود. در حالتی که درصد اتمی فسفر در پوشش بیش از یک حد بحرانی (بیشتر از ۱۰ درصد اتمی) باشد، سرعت جوانهزنی بسیار بیشتر از سرعت رشد بوده و عملاً هیچ گونه رشد جوانهای انجام نمی شود. در این حالت، یک ساختار آمورف که دارای نظم کم دامنه بوده تشکیل می شود [۲۲]. در حین رسوب آلیاژ آمورف ترکیب با اتم های نیکل و مولیدن، کولونی هایی از اتم های نیکل، مولیدن و فسفر با مرکزیت اتم فسفر تشکیل می شود. این کولونی های اتم ها نظم پردامنه پیوندهای OM–IN را از بین برده

Ni-Mo تصاویر میکروسکوپی الکترونی سطح پوشش های Ni-Mo و P-Mo-Mo به همراه تصاویر سطح مقطع آنها و نیز نتایج آزمون پراش پرتو ایکس از سطح پوشش ها، در شکل (۴) نشان داده شده است. دیده می شود که تمامی پوشش ها دارای مورفولوژی گل کلمی هستند که مطابق با مشاهدات حلیم و همکاران [۴۰] است. با مقایسه مورفولوژی پوشش های Ni-Mo

و P—Mo–Mo دیده می شود که افزودن فسفر به ترکیب Ni–Mo موجب کم شدن زبری سطح شده است [۴۱]. تصاویر میکروسکوپی گرفته شده از سطح مقطع پوشش ها نشان می دهد که هر دو پوشش به صورت یکنواخت و پیوسته و بدون هیچ گونه حفره یا ترک روی سطح زیرلایه فولاد زنگ نزن رسوب داده شدهاند. همچنین نتایج آزمون پراش پرتو ایکس از سطح پوشش ها که با کادر قرمز رنگ مشخص شدهاند، نشان می دهد که افزودن عنصر فسفر به ترکیب Ni–Mo موجب کم شدن درصد نیکل و مولیدن پوشش می شود.

توپوگرافی سطح پوششهای Ni-Mo و No-Mo اعمال اعمال شده بر فولاد زنگنزن ۳۱۶L به روش رسوب دهی الکتریکی در شکل (۵) نشان داده شده است. تصاویر میکروسکوپی نیروی اتمی، جزئیات توپوگرافی سطح پوشش ها را نشان می دهد. پستی های و بلندی ها عمیق موجود در تصاویر مذکور ناشی از عملیات آماده سازی زیرلایه است. با توجه به شکل (۵)، ملاحظه می شود که دانه های گرانوله ای با جهت گیری راندم رشد ستونی داشته اند. به علاوه، پوشش No-Mo نسبت به پوشش Po-Mo از زیری سطح بالاتری برخوردار است.

در پیل سوختی، آب توسط واکنش بین پروتـون و اکسـیژن در سمت کاتد تولید میشود. همچنین، جهت افـزایش هیدراتـه

٩



شکل ۴– تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از مورفولوژی و سطح مقطع پوشش های: الف، ب) Ni–Mo و پ، ت) Ni–Mo–N به همراه نتایج آزمون پراش پرتو ایکس از سطح پوشش ها (رنگی در نسخه الکترونیکی)

سوختی بسیار حائز اهمیت است. مشخص شده است که ویژگی آبگریزی در صفحات دوقطبی با زاویه ترشوندگی بالا میتواند در خروج آب تولیدی پیل بسیار مؤثر باشد [۴۲ و ۴۳]. شکل (۶) نتایج آزمون ترشوندگی سطوح نمونههای بدون پوشش و پوشش داده شده با قطره آب به حجم ۲ میکرولیتر را نشان میدهد. ملاحظه میشود که سطح نمونه فولاد زنگنزن بدون پوشش دارای بیشترین میزان ترشوندگی ([°]۳۳/۳۳ = θ) است که حاکی از آبدوست بودن^{۲۸} سطح است. این در حالی است که با اعمال پوششهای MoiNe و PoM-iN، میزان شدن غشاء پیل، گازهای ورودی قبل از ورود به پیل توسط مرطوب کننده ا تا درصد بالایی (۹۰ درصد) مرطوب می شوند [۳۶]. تجمع آب تولیدی در پیل در صورت عدم امکان خروج سریع آن در مدت زمان کافی و مسدود شدن مسیر انتقال گازهای واکنش گر به الکترودها می تواند باعث مختل شدن مکانیزم انتقال جرم شود [۳۷]. به علاوه، آب موجود با انتقال یون های خورنده فلوراید که از غشاء وارد آب درون پیل شدهاند، می تواند منجر به افزایش نرخ خوردگی صفحات دوقطبی فلزی شود [۳۷]. بنابراین مدیریت خروج آب در پیل



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپی نیروی اتمی پوششهای رسوب الکتریکی: الف) Ni-Mo و ب) Ni-Mo به همراه مقادیر زبری پوششها



ترشوندگی سطح کاهش مییابد. علت آبگریز شدن پوششهای حاوی عنصر نیکل، وجود لایه نازکی از اکسید نیکل روی سطح بوده که تمایل به جذب هیدروکربنهای هوا یا محیط دارنـد. همان طور که در مقدمه اشاره شد، هیدروکربنهای هوا هیچگونه مکانیزم مسمویتی در پیل ایجاد نمیکنند. در بین پوشش های اعمالی، Ni-Mo دارای ترشوندگی به مراتـب کمتـر از Ni-Mo-P بوده، به طوری که پوشش Ni-Mo با توجه به بالاترین زاویه ترشوندگی ([°] ۸۰۱ = θ) دارای طبیعـت آبگریزی^{۲۹} است.

طبق ساير مطالعات انجام شده [۴۴ و ۴۵]، خصوصيات توپوگرافیکی و شیمیایی سطوح، مهمترین فاکتورهای تأثیرگذار در میزان زاویه ترشوندگی آنها هستند. بهطور معمول سطح با زبری بالاتر دارای ویژگی آبگریزی بالاتری نسبت به سطح صافتر است [۴۴، ۴۶-۴۸]. بهعلاوه، الكترونگاتيويته بالاتر موليبدن نسبت به نيكل باعث تمايل بيشتر سطح پوشـش.هـاي حاوی درصد مولیبدن بیشتر با آب شده و نهایتاً منجر به کاهش ترشوندگی سطح پوشش Ni-Mo با کاهش درصد مولیبدن مـی شود. بنابراین نتیجه گرفته می شود که اعمال پوشش Ni-Mo بهعنوان فيلم محافظ صفحات دوقطبي فلزي مي تواند باعث كاهش تجمع آب در سمت كاتد پيل شود. به علاوه، مطابق بـا شکل (۶)، پوشش کریستالی Ni-Mo دارای زاویه ترشوندگی Ni-Mo-P بالاترى نسبت به پوشش أمورف Ni-Mo-P (۰۵۰<) بوده که نشاندهنده آبگریزی بالاتر سطوح کریستالی نسبت به آمورف است [۴۹-۵۱]. دو دلیل بـرای ایـن موضـوع مي توان مطرح كرد. اول اينكه ساختار أمورف داراي شيمي سطح با توزیع تصادفی شبکه بهدلیل نظم کم دامنه در چیـدمان اتمی در مقایسه با ساختار کریستالی است که منجر به ایجاد مکانهای با سطح انرژی بالاتر و نهایتاً قطبیت بیشتر سطح شده که باعث افزایش ترشوندگی سطح در مقایسه بـا سـاختار كريستالي مي شود [٥١–٥٣]. دوم اينك مطابق بـ شـكل (۶)، افزودن فسفر به ترکیب Ni-Mo باعث کاهش زبری سطح می شود. بنابراین، پوشش Ni-Mo دارای آبگریزی بالاتری نسبت

به P-Mo-Mo است و گزینه مناسب تری جهت استفاده در ساخت صفحات دوقطبی فلزی است. در مورد نمونه فولاد زنگنزن ۲۱۶L بدون پوشش می توان استدلال نمود که لایه اکسید آهن FerOr تشکیل شده روی سطح دارای تمایل بیشتری به تماس با آب نسبت به پوشش های NO-NO و P-Mo-IN است، زیرا اکسیژن دارای الکترونگاتیویته بیشتری نسبت به نیکل و مولیبدن بوده و بنابراین آبگریزی سطح فولاد زنگنزن کمتر از سطوح پوشش است [۵۴].

رفتار خوردگی پوشش های No–No و No–Ni و Ni–Mo وابسته به دو عامل میزان مولیبدن پوشش و اندازه دانه های پوشش است [۴۰]. با افزایش مولیبدن در پوشش های مذکور، مقاومت به خوردگی ذاتی پوشش افزایش مییابد که می تواند به دلیل تشکیل فیلم اکسیدی روی سطح باشد که از خوردگی بیشتر جلوگیری می کند. از سوی دیگر، با افزایش درصد مولیبدن (کاهش اندازه دانه)، با توجه به افزایش مرزدانه ها و محل اتصالات سه گانه^{۳۰} که نسبت به خود دانه ها به دلیل سطح انرژی بالاتر تمایل بیشتری به خوردگی دارند مقاومت به خوردگی با



شکل ۷- منحنی پتانسیودینامیک پوششهای Ni-Mo و Ni-Mo-T تحت شرایط شبیهسازی شده پیل سوختی پلیمری: محلول حاوی اسیدسولفوریک با ۲ =pH، سرعت دمش اکسیژن: ۶۰ میلیمتر بر دقیقه، دما: ۸۰ درجه سانتیگراد

جدول ۲- چگالی جریان و پتانسیل خوردگی پوششهای Ni-Mo و Ni-Mo تحت شرایط شبیهسازی شده پیل سوختی پلیمری: محلول حاوی اسیدسولفوریک با ۲ =pH، سرعت دمش اکسیژن: ۶۰ میلیمتر بر دقیقه، دما: ۸۰ درجه سانتی گراد

پتانسیل خوردگی (mV vs. SCE)	چگالی جریان خوردگی (^۲ -µA cm)	نوع صفحه دوقطبي
<u> </u>	١.	Ni–Mo
_ k ° k	۲۸	Ni-Mo-P

نشان می دهد. خطاهای اندازه گیری شده در منحنی های شکل (۸) حاصل سه مرحله تکرار آزمایشات، هر مرحله با صفحه دوقطبی مشخص و لایه نفوذی گازی جدید هستند. ملاحظه می شود که در تمامی انواع صفحات دوقطبی، مقاومت الکتریکی تماسی با افزایش فشار اعمالی به دلیل تغییر فرم لایه نفوذی گازی و ایجاد نقاط تماسی بیشتر با صفحه دوقطبی کاهش می یابد. در بین صفحات دوقطبی مورد آزمایش، بیشترین کاهش مقاومت الکتریکی با افزایش فشار اعمالی مربوط به فولاد زنگنزن بدون پوشش است، در حالی که برای صفحات دوقطبی پوشش داده شده، افزایش فشار اعمالی منجر به کاهش توجه به تلفیق هر دو عامل صورت میگیرد [۲۸]. با توجه به شکل (۴) ملاحظه می شود پوشش P–Ni–Mo دارای اندازه دانههای کوچکتری نسبت به Ni–Mo است. همچنین با توجه به درصد کمتر مولیبدن پوشش P–No–in نسبت به on–Ni در شکل (۴) نتیجه گرفته می شود که تمایل به خوردگی پوشش Ni–Mo–P بیشتر از Ni–Mo

شکل (۸) تغییرات مقاومت الکتریکی تماسی بین لایـه نفـوذی گازی و صفحات دوقطبی بدون پوشش و پوشش داده شـده را نسبت به فشار اعمالی پیل در دمای اتاق و شرایط شـبیهسـازی شده تحت چگالی جریان پیل ۱۴۳/۰ میلیآمپـر بـر سـانتیمتـر



شکل ۸- مقاومت الکتریکی تماسی صفحات دوقطبی از جنس فولاد زنگنزن ۳۱۶L بدون پوشش و پوشش داده شده توسط Ni–Mo و Ni–Mo–L در دمای اتاق و شرایط شبیهسازی شده پیل سوختی با استفاده از لایه نفوذی گازی نوع و تحت چگالی جریان پیل ۱۴۳% آمپر بر سانتی متر مربع

مقاومت الکتریکی تماسی در فشار	تغییرات مقاومت الکتریکی در بازه فشار اعمالی	**	رديف
اعمالی ۸ بار میلیاهم بر سانتیمتر مربع	۲ تا ۱۲ بار میلیاهم بر سانتیمتر مربع	توغ پوشش	
٨/۴٩	٧/١٧	Ni–Mo	١
Λ/Δ •	Λ/Λ f	Ni–Mo–P	۲
۲۶/۹۵	۸۲/۶۳	۳۱۶L بدون پوشش	٣

جدول ۳– تغییرات مقاومت الکتریکی تماسی با تغییرات بار اعمالی برای صفحات دوقطبی مختلف

پوشش ها می توانند استانداردهای مورد نیاز انجمن انرژی آمریکا (DOE) را تأمین و از این لحاظ به عنوان گزینه های مناسبی جهت صفحات دوقطبی جایگزین گرافیت مطرح شوند. صفحات دوقطبی پوشش داده شده نه تنها دارای مقاومت الکتریکی تماسی کمتری نسبت به صفحه بدون پوشش هستند، بلکه درصد کاهش مقاومت الکتریکی تماسی در اثر افزایش بار اعمالی نیز در صفحات پوشش داده شده کمتر است. لذا می توان نتیجه گرفت که مقاومت الکتریکی تماسی در صفحه دوقطبی بدون پوشش بیشتر به تغییرات نقاط تماسی بین صفحه دوقطبی و لایه نفوذ گازی وابسته است [20]. با توجه به جدول (۳)، مقاومت الکتریکی با شیب بسیار ملایم و نسبتاً یکنواخت می شود. این مشاهده بیانگر تأثیر مثبت پوشش های هادی –Ni Mo و P–M–M بر کاهش مقاومت الکتریکی تماسی و جلوگیری از تغییرات ناگهانی و شدید آن است. تغییرات مقاومت الکتریکی تماسی با تغییرات بار اعمالی برای صفحات دوقطبی مختلف براساس نتایج به دست آمده در شکل (۸) در جدول (۳) آورده شده است. با توجه به نتایج جدول (۳)، صفحات دوقطبی پوشش داده شده دارای مقادیر مقاومت الکتریکی تماسی کمتر از ۱۰ میلیاهم بر سانتی متر مربع در فشارهای بالاتر از ۶ بار هستند. این بدان معناست که این



شکل ۹- منحنی های پلاریزاسیون حالت پایدار پیل های سوختی با استفاده از صفحات دوقطبی مختلف پس از ۴۵ ساعت کارکرد پیل در شرایط عملی و تحت چگالی جریان ۱۴۳٬۰ آمپر برسانتی متر مربع (دما: ۸۰ درجه سانتی گراد، زمان: ۴۵ = ساعت، فشار اعمالی: ۸ بار، رطوبت نسبی در آند و کاتد: ۹۰ درصد، سرعت دمش گازهای ورودی: ۶۰ میلی لیتر بر دقیقه، نوع لایه نفوذی گازی: CARBELTM ، نوع فشاء: ®GoreTM Primea)

میزان مقاومت الکتریکی تماسی برای صفحات دوقطبی پوشش داده شده با Mo–N و Ni–M در فشار اعمالی ۸ بار برابر ۷٫۰ ±۵/۸ میلیاهم سانتی متر مربع و برای صفحه فولادی بدون پوشش برابر ۷±۲۶/۹ میلیاهم بر سانتی متر است. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که اعمال پوشش های فوق بر فولاد زنگ نزن L۶/۹ به طور مؤثری مقاومت الکتریکی تماسی را کاهش می دهد. مقایسه نتایج به دست آمده در این پژوهش و تحقیقات اویارک و همکاران [۳۵] که به مقایسه مقاومت پوشش و پوشش داده شده با فیلم طلا پرداخته است نشان الکتریکی تماسی کمتری نسبت به فیلم طلا (با مقاومت الکتریکی تماسی کمتری نسبت به فیلم طلا (با مقاومت الکتریکی تماسی کمتری نسبت به فیلم طلا (با مقاومت الکتریکی ۲۵ میلیاهم بر سانتی متر مربع در فشار ۸ بار) هستند [۳۵].

Ni–Mo و iumprovent of the set of the se

کرد. مطابق تصاویر AFM، تعداد بسیار زیادی هرمهای رشد یافته در مقیاس نانو سطح پوششهای Ni–Mo و P–Ni–Mo را در بر گرفته است. به طور کلی، الکترونها از سطح مکانهای تیز به راحتی می توانند پرش کنند و جریان یابند. در این حالت نوک تیز هرمهای رشد یافته در سطح پوششها می تواند بهعنوان مکان تماسی برای انتقال الکترونها عمل کرده و مقاومت الکتریکی تماسی را به طور قابل ملاحظهای کاهش دهد. در مقابل، انتقال الکترونها از سطح فولاد زنگنزن بدون پوشش نسبتاً دشوار است، چرا که فیلم اکسیدی تشکیل شده روی سطح دارای هدایت الکتریکی پایین و نیز فاقد دانههای رشد یافته به شکل هرمهای نوک تیز است.

شکل (۹) منحنی های پلاریزاسیون پیل های سوختی حاوی صفحات دوقطبی مختلف پس از ۴۵ ساعت کار در شرایط عملی پیل و تحت چگالی جریان ۱۴۳/۰ آمپر بر سانتی متر مربع را نشان می دهد. به طور کلی با افزایش چگالی جریان پیل، ولتاژ پیل کاهش می یابد. در جریان صفر آمپر (ولتاژ مدار باز)، تفاوت بسیار اندکی در مقادیر ولتاژ پیل های مختلف وجود دارد. در چگالی جریان ۱۴۳/۰ آمپر بر سانتی متر مربع این



شکل ۱۰ – منحنی های ولتامتری سیکلی پیلهای سوختی با استفاده از صفحات دوقطبی مختلف پس از ۴۵ ساعت کارکرد پیل در شرایط عملی و تحت چگالی جریان ۱۴۳/۰ آمپر برسانتیمتر مربع (دما: ۸۰ درجه سانتیگراد ، زمان: ۴۵= ساعت، فشار اعمالی: ۸ بار، رطوبت نسبی در آند و کاتد: ۹۰ درصد، سرعت دمش گازهای ورودی: ۶۰ میلیلیتر بر دقیقه، نوع لایه نفوذی گازی: CARBELTM، نوع غشاء: (GoreTM Primea[®]

شکل (۱۰) منحنی های ولتامتری سیکلی پیل های سوختیحاوی صفحات دوقطبی مختلف پس از ۴۵ ساعت کارکرد در شرایط کاری پیل را نشان می دهد. به طور کلی، منحنی ولتامتری سیکلی یک پیل ایده ال باید به گونه ای باشد که میانگین کمترین و بیشترین جریان منحنی در حدود صفر باشد. در صورتی که این میانگین از صفر آمپر تجاز کند، نشان دهنده نفوذ هیدروژن در غشاء در اثر کاهش بازده و عملکرد غشاء در مدت زمان کارکرد پیل است. بنابراین با توجه به شکل (۱۰)، ملاحظه می شود که منحنی ولتامتری سیکلی پیل حاوی صفحه دوقطبی یا ۲۹۲ بدون پوشش، بیشترین انحراف را دارد. علت این مشاهده را می توان این گونه بیان کرد که صفحه دوقطبی پیل داشته و در اثر کارکرد به مدت ۴۵ ساعت و خوردگی آن، پیل داشته و در اثر کارکرد به مدت ۴۵ ساعت و خوردگی آن، غونهای فازی نظیر ۲۰۹⁻¹ به محیط پیل نفوذ کرده و با ورود به غشاء باعث مسمومیت و کاهش کارایی آن می شوند. در اثر تفاوت هنوز اندک است و مقدار ولت اژ پیل ها در حدود ۸/۰ ولت است. در چگالی جریان های بالاتر به عنوان مثال در یک آمپر بر سانتی متر مربع، تفاوت در مقادیر ولتاژ پیل آشکار می شود، به طوری که برای پیل های حاوی صفحات قطبی بدون پوشش و نیز حاوی پوشش های Mo-Mo و P-Mo-In این مقادیر به ترتیب برابر ۸۵۶/۰، ۶۶۱/۰ و ۹۵/۰ ولت هستند. بنابراین بهترین منحنی جریان – ولتاژ پس از ۴۵ ساعت کارکرد پیل که با افزایش چگالی جریان از ۰ تا یک آمپر بر سانتی متر مربع دارای کمترین مقدار افت ولتاژ در پیل باشد، مربوط به پیل صفحه دوقطبی مذکور بهترین عملکرد را از خود نشان می دهـ و می توان نتیجه گیری کرد که پوشش Mo-Ni می تواند به عنوان یک پوشش اید ال برای صفحات دوقطبی فولاد زنگنزن ۲۰۶۲ و یک جانشین مناسب برای صفحات گرافیتی در پیل سوختی مطرح شود.

ییل مورد بررسی قرار گرفتند. مشاهده شد که با اعمال پوشش های محافظ، بهبود قابل ملاحظهای در مقاومت الکتریکی تماسی فولاد زنگنزن ایجاد شد. نتایج نشان دادند که مقاومت الكتريكي تماسى فولاد زنگنزن بدون پوشـش بسـيار بيشـتر از صفحات پوشش داده شده با Ni-Mo و Ni-Mo-P بود. سطح تماس مؤثر میان صفحه دوقطبی و لایه نفوذی گازی در بهبود مقاومت الكتريكي تماسي بهخصوص در مورد سطح فولاد زنگنزن بدون يوشش بسيار حائز اهميت است. در مورد تمامي صفحات يوشش داده شده، مقاومت الكتريكي تماسى با افزايش فشار اعمالي پيل كاهش يافتند. صفحات Ni-Mo و Ni-Mo-P پوشش داده شده دارای مقاومت الکتریکی تماسی کمتر از ۱۰ میلیاهم بر سانتیمتر مربع بوده بهطوری که استاندارد انجمن انرژى امريكا جهت استفاده بهعنوان صفحات دوقطبي در پیل سوختی پلیمری را دارا هستند. مقادیر مقاومت الکتریکی تماسی برای صفحه فولاد بدون پوشش در فشار اعمالی پیل هشت بار حدود ۲۹ میلیاهم بر سانتیمتر مربع بود، در حالی که این مقدار برای صفحات دوقطبی پوشش داده شده در همان فشار کمتر از ۱۰ میلیاهم بر سانتیمتر مربع بود. منحنیهای پلاریزاسیون پیلها در شرایط عملی کارکرد نشان داد که برخلاف پیل حاوی صفحه دوقطبی فولاد بدون پوشـش، سـایر پیل های حاوی صفحات پوشش داده شده دارای افت ولتاژ بسيار كمي با افزايش چگالي جريان طي مدت زمان كاركرد پيل بودند. به عـ لاوه، مطالعـ ه مشخصـ ه يـ ابي جريـ ان – ولتـ اژ و نيـز منحنىهاى ولتامترى سيكلى ييلها نشان دادند كه ييـل حـاوى صفحه دوقطبی Ni-Mo يوشش داده شده دارای بهترين عملكرد

تخریب غشاء، گاز هیدروژن امکان نفوذ به داخل غشاء را پیدا کرده و بنابراین انحراف قابل تـوجهی در منحنـی ولتـامتری سیکلی آن دیده میشود. این در حالی است که پیلهای حاوی صفحات دوقطبی یوشش داده شده انحراف به مراتب کمتری را دارند. در بین صفحات دوقطبی پوشش داه شده، پیل حاوی صفحه دوقطبی Ni-Mo دارای کمترین انحراف و بهعبارتی بهترين عملكرد است.

۴- نتيجه گيري

پوشش های Ni-Mo و Ni-Mo-P با موفقیت بر فولاد زنگنزن ۳۱۶L به روش رسوبدهمی الکتریکی پوشـش داده شـدند. تصاویر میکروسکوپی الکترونے روبشے، سطح یکنواخت و متراکم پوشش ہای مذکور را با مورفولوژی گل کلمی که بهخوبی بر زیرلایه رسوب داده شدهاند، نشان دادند. مطابق نتایج میکروسکوپی نیروی اتمی دیدہ شـد کـه افـزودن عنصـر فسفر به ساختار بلوری Ni-Mo باعث تغییر ریزساختار به حالت آمورف شده و نیز باعث کاهش زبری سطح شد. بررسی قابلیت ترشوندگی سطوح با استفاده از آزمایش زاویه ترشوندگی با قطره آب نشان داد که تمامی پوشـش هـا قابلیـت آبگریزی بیشتری نسبت به سطح فولاد زنگنزن بـدون پوشـش داشتند. پوشش Ni-Mo با توجه به زاویه ترشوندگی حدود ،۱۰۸°، دارای سطوح آبگریز بوده که می تواند باعث بهبود خروج آب در کاتد از میان کانالهای صفحات دوقطبی شود. همچنین با توجه به اندازهگیری زوایای ترشوندگی، پوشش بلوری Ni-Mo دارای آبگریزی بیشتری نسبت به آمورف Ni-Mo بود. مقاومت الكتريكي تماسي صفحات دوقطبي فولاد زنگنزن ۳۱۶L بدون پوشش و پوشش داده شده در یک تک سل پیل سوختی پلیمری به روش شبیهسازی پیل نسبت به فشار اعمالی

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۶، شمارهٔ ۴، زمستان ۱۳۹۶

Abbreviations:

PEMFC: proton exchange membrane fuel cell MEA: membrane electrode assembly GDL: gas diffusion layer BPP: bipolar plate

بود.

ICR: interfacial contact resistance XRD: X-ray diffraction EDX: energy dispersive X-ray spectroscopy SEM: scanning electron microscopy AFM: atomic force microscopy

- 1. ENGSTRÖM
- 2. electroplating
- 3. quantometry
- 4. ex-situ measurements
- 5. wire cut
- 6. milli-q
- 7. in-situ measurements
- 8. flow field channels
- 9. stamping
- 10. woods nickel strike
- 11. milli-q water
- 12. princeton

- 13. saturated calomel electrode (SCE)
- 14. open circuit potential (OCP)
- 15. interfacial contact resistance (ICR)
- 16. gas diffusion layer (GDL)
- 17. bipolar plate (BPP)
- 18. current collector
- 19. svenska tanso AB Co.
- 20. flow field channel
- 21. humidifier
- 22. mass flow controller
- 23. booster

24. scanning electron microscopy (SEM)

واژەنامە

مراجع

- 25. energy-dispersive x-ray analysis spectrometry (EDX)
- 26. atomic force microscopy (AFM)
- 27. x-ray diffraction (XRD)
- 28. hydrophilic
- 29. hydrophobicity
- 30. triple junction
- 31. nano contacts

Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36, No. 20, pp. 13032-13042, 2011.

- Agneaux, A., Plouzennec, M. H., Antoni, L., and Granier, J., "Corrosion Behaviour of Stainless Steel Plates in Pemfc Working Conditions", *Fuel Cells*, Vol. 6, No. 1, pp. 47-53, 2006.
- Cheng, X., Shi, Z., Glass, N., Zhang, L., Zhang, J., Song, D., Liu, Z.-S., Wang, H., and Shen, J., "A Review of Pem Hydrogen Fuel Cell Contamination: Impacts, Mechanisms, and Mitigation", *Journal of Power Sources*, Vol. 165, No. 2, pp. 739-756, 2007.
- Collier, A., Wang, H., Zi Yuan, X., Zhang, J., and Wilkinson, D. P., "Degradation of Polymer Electrolyte Membranes", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 31, No. 13, pp. 1838-1854, 2006.
- Kelly, M. J., Egger, B., Fafilek, G., Besenhard, J. O., Kronberger, H., and Nauer, G. E., "Conductivity of Polymer Electrolyte Membranes by Impedance Spectroscopy with Microelectrodes", *Solid State Ionics*, Vol. 176, No. 25-28, pp. 2111-2114, 2005.
- Kelly, M. J., Fafilek, G., Besenhard, J. O., Kronberger, H., and Nauer, G. E., "Contaminant Absorption and Conductivity in Polymer Electrolyte Membranes", *Journal of Power Sources*, Vol. 145, No. 2, pp. 249-252, 2005.
- 13. Engström, A., "Determination of Acceptable Contaminant Levels for Pem Fuel Cell Stacks and Poisoning Mitigation Strategies", Ph.D Thesis. Department of Applied Physics. Vol. Master Degree Program Applied Physics: Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden. 2014.

Vielstich, Lamm, W., Hubert, A., and Gasteiger, A. (Eds.), John Wiley and Sons Ltd, Chichester, England, 2003, Vol. 83 (4-5), p. 623, 2004. *Hermann*, A., Chaudhuri, T., and Spagnol, P., "Binolar Plates for Pem Fuel Cells: A Review"

Fundamentals Technology and Applications: Wolf

1. Patrick, J. W., Handbook of Fuel Cells.

- "Bipolar Plates for Pem Fuel Cells: A Review", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 30, No. 12, pp. 1297-1302, 2005.
- Davies, D. P., Adcock, P. L., Turpin, M., and Rowen, S. J., "Bipolar Plate Materials for Solid Polymer Fuel Cells", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 30, No. 1, pp. 101-105, 2000.
- U. S. Department of Energy. Multi-Year Research, Development and Demon-Stration Plan, 2012, Http//:Www1.Eere.Energy.Gov/Hydrogenandfuelcel ls/Mypp/Pdfs/Fuel Cells.Pdf.
- Kumagai, M., Myung, S.-T., Kuwata, S., Asaishi, R., and Yashiro, H., "Corrosion Behavior of Austenitic Stainless Steels as a Function of Ph for Use as Bipolar Plates in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells", *Electrochimica Acta*, Vol. 53, No. 12, pp. 4205-4212, 2008.
- Antunes, R. A., Oliveira, M. C. L., Ett, G., and Ett, V., "Corrosion of Metal Bipolar Plates for Pem Fuel Cells: A Review", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, No. 8, pp. 3632-3647. 2010.
- Feng, K., Wu, G., Li, Z., Cai, X., and Chu, P. K., "Corrosion Behavior of SS3161 in Simulated and Accelerated Pemfc Environments", *International*

مواد پیشرفته در مهندسی، سال ۳۶، شمارهٔ ۴، زمستان ۱۳۹۶

۱۸

- 14. Borup, R., Meyers, J., Pivovar, B., Kim, Y. S., Mukundan, R., Garland, N., "Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation", *Chemical Reviews*, Vol. 107, No. 10, pp. 3904-3951. 2007.
- 15. de Oliveira, M. C. L., Ett, G., and Antunes, R. A., "Materials Selection for Bipolar Plates for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells Using the Ashby Approach", *Journal of Power Sources*, Vol. 206, pp. 3-13, 2012.
- 16. Fukutsuka, T., Yamaguchi, T., Miyano, S. -I., Matsuo, Y., Sugie, Y., and Ogumi, Z., "Carbon-Coated Stainless Steel as Pefc Bipolar Plate Material", *Journal of Power Sources*, Vol. 174, No. 1, pp. 199-205, 2007.
- Ren, Y. J., and Zeng, C. L., "Effect of Conducting Composite Polypyrrole/Polyaniline Coatings on the Corrosion Resistance of Type 304 Stainless Steel for Bipolar Plates of Proton-Exchange Membrane Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 182, No. 2, pp. 524-530, 2008.
- Wind, J., Späh, R., Kaiser, W., and Böhm, G., "Metallic Bipolar Plates for Pem Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 105, No. 2, pp. 256-260, 2002.
- Erb, U., El-Sherik, A. M., Palumbo, G., and Aust, K. T., "Synthesis, Structure and Properties of Electroplated Nanocrystalline Materials", *Nanostructured Materials*, Vol. 2, No. 4, pp. 383-390, 1993.
- Brenner, A, 34 Electrodeposition of Alloys Containing Molybdenum and Nickel, Cobalt, or Iron, in Electrodeposition of Alloys, Academic Press, pp. 413-456, 1963.
- 21. Chassaing, E., Portail, N., Levy, A.-f., and Wang, G., "Characterisation of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-Mo Alloys", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 34, No. 11, pp. 1085-1091, 2004.
- 22. Brenner, A., "Electrodeposition of Alloys", *Academic Press*. 1963.
- Chassaing, E., Roumegas, M. P., and Trichet, M. F., "Electrodeposition of Ni-Mo Alloys with Pulse Reverse Potentials", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 25, No. 7, pp. 667-670, 1995.
- 24. Podlaha, E. J., and Landolt, D., "Induced Codeposition. 2: A Mathematical Model Describing the Electrodeposition of Ni-Mo Alloys", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 143, No. 3, pp. 893-898, 1996.
- 25. Tereszko, B., Riesenkampf, A., and Quang, K. V., "Investigation of the Kinetics of Ni-Mo Codeposition with a Rotating Disc Cathode", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 12, No. 3, pp. 301-307, 1981.
- 26. Donten, M., Cesiulis, H., and Stojek, Z.,

"Electrodeposition of Amorphous/Nanocrystalline and Polycrystalline Ni-Mo Alloys from Pyrophosphate Baths", *Electrochimica Acta*, Vol. 50, No. 6, pp. 1405-1412, 2005.

- Beltowska-Lehman, E., and Indyka, P., "Kinetics of Ni-Mo Electrodeposition from Ni-Rich Citrate Baths", *Thin Solid Films*, Vol. 520, No. 6, pp. 2046-2051, 2012.
- Chassaing, E., Vu Quang, K., and Wiart, R., "Mechanism of Nickel-Molybdenum Alloy Electrodeposition in Citrate Electrolytes", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 19, No. 6, pp. 839-844, 1989.
- Wang, L., and Sun, J., "Molybdenum Modified Aisi 304 Stainless Steel Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cell", *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, Vol. 5, No. 2, p. 021407, 2013.
- 30. Miyazawa, A., Tada, E., and Nishikata, A., "Influence of Corrosion of Ss316l Bipolar Plate on Pefc Performance", *Journal of Power Sources*, Vol. 231, pp. 226-233, 2013.
- 31. Mohammadi, N., Yari, M., and Allahkaram, S. R., "Characterization of PbO₂ Coating Electrodeposited onto Stainless Steel 316l Substrate for Using as Pemfe's Bipolar Plates", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 236, pp. 341-346, 2013.
- 32. Park, J. H., Byun, D., and Lee, J. K., "Employment of Fluorine Doped Zinc Tin Oxide (Znsnox:F) Coating Layer on Stainless Steel 316 for a Bipolar Plate for PEMFC", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 128, No. 1-2, pp. 39-43, 2011.
- 33. Yamaura, S., Kim, S. C., and Inoue, A., "Ni-Based Amorphous Alloy-Coating for Bipolar Plate of Pem Fuel Cell by Electrochemical Plating", *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 417, No. 1, p. 012029, 2013.
- 34. Kumagai, M., Myung, S.-T., Ichikawa, T., and Yashiro, H., "Evaluation of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells by Electrochemical Impedance Spectroscopy under Different Operation Conditions and Corrosion", *Journal of Power Sources*, Vol. 195, No. 17, pp. 5501-5507, 2010.
- 35. Oyarce, A., Holmström, N., Bodén, A., Lagergren, C., and Lindbergh, G., "Operating Conditions Affecting the Contact Resistance of Bi-Polar Plates in Proton Exchange Membrane Fuel Cells", *Journal* of Power Sources, Vol. 231, pp. 246-255, 2013.
- 36. Ihonen, J., Jaouen, F., Lindbergh, G., and Sundholm, G., "A Novel Polymer Electrolyte Fuel Cell for Laboratory Investigations and in-Situ Contact Resistance Measurements", *Electrochimica Acta*. Vol. 46, No. 19, pp. 2899-2911, 2001.
- 37. Oyarce, A., "Electrode Degradation in Proton Exchange Membrane Fuel Cells" Ph.D Thesis, Applied Electrochemistry, Department of Chemical Engineering, Vol. Doctoral thesis, Stockholm: KTH

[DOR: 20.1001.1.2251600.1396.36.4.1.4]

۱٩

Royal Institute of Technology, 77 p, 2013.

- 38. Han, Q., Cui, S., Pu, N., Chen, J., Liu, K., and Wei, X., "A Study on Pulse Plating Amorphous Ni-Mo Alloy Coating Used as Her Cathode in Alkaline Medium", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, No. 11, pp. 5194-5201. 2010.
- 39. Cheng-hui, G., "Formation Mechanism of Amorphous Ni-Fe-P Alloy by Electrodeposition", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 15, No. 3, pp. 504-509. 2005.
- 40. Halim, J., Abdel-Karim, R., El-Raghy, S., Nabil, M., and Waheed, A., "Electrodeposition and Characterization of Nanocrystalline Ni-Mo Catalysts for Hydrogen Production", *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2012, pp. 18-18, 2012.

۲۱. رجائی، و.، رئیسی، ک.، شمعانیان، م.، و رشتچی، ح.، ۱۳۹۳، بررسی پوششهای نانوکریستالی آلیاژ نیکل-مولیبدن ایجاد شده بهروش رسوبدهی الکتریکی، دومین همایش مهندسی مواد، ملایر، دانشکده فنی و مهندسی http://www.civilica.com/Paper - ۸۱ – ۸۱

NCOMAE02-NCOMAE02 064.html

- Lin, C-. H., and Tsai, S. -Y., "An Investigation of Coated Aluminium Bipolar Plates for Pemfc", *Applied Energy*, Vol. 100, pp. 87-92, 2012.
- 43. Yun, Y. -H., "Deposition of Gold-Titanium and Gold-Nickel Coatings on Electropolished 316l Stainless Steel Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, 4, pp. 1713-1718, 2010.
- 44. Wenzel, R. N., "Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 28, No. 8, pp. 988-994, 1936.
- Blossey, R., "Self-Cleaning Surfaces-Virtual Realities", *Nature Materials*, Vol. 2, No. 5, pp. 301-306, 2003.
- 46. Yoshimitsu, Z., Nakajima, A., Watanabe, T., and Hashimoto, K., "Effects of Surface Structure on the Hydrophobicity and Sliding Behavior of Water Droplets", *Langmuir*, Vol. 18, No. 15, pp. 5818-

5822, 2002.

- Quéré, D., "Rough Ideas on Wetting", *Journal of Physics A*, Vol. 313, No. 1-2, pp. 32-46, 2002.
- Feng, X., Zhai, J., and Jiang, L., "The Fabrication and Switchable Superhydrophobicity of Tio₂ Nanorod Films", *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 44, No. 32, pp. 5115-5118, 2005.
- 49. Buckton, G., "Characterisation of Small Changes in the Physical Properties of Powders of Significance for Dry Powder Inhaler Formulations", *Advanced Drug Delivery Reviews*, Vol. 26, No. 1, pp. 17-27, 1997.
- 50. Newell, H., Buckton, G., Butler, D., Thielmann, F., and Williams, D., "The Use of Inverse Phase Gas Chromatography to Measure the Surface Energy of Crystalline, Amorphous, and Recently Milled Lactose", AAPS PharmSciTech, Vol. 18, No. 5, pp. 662-666, 2001.
- 51. Shete, G., Puri, V., Kumar, L., and Bansal, A. K., "Solid State Characterization of Commercial Crystalline and Amorphous Atorvastatin Calcium Samples", *AAPS PharmSciTech*, Vol. 11, No. 2, pp. 598-609, 2010.
- 52. Wang, W. H., Dong, C., and Shek, C. H., "Bulk Metallic Glasses", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 44, No. 2-3, pp. 45-89, 2004.
- 53. Sheng, H. W., Luo, W. K., Alamgir, F. M., Bai, J. M., and Ma, E., "Atomic Packing and Short-to-Medium-Range Order in Metallic Glasses", *Nature*, Vol. 439, No. 7075, pp. 419-425, 2006.
- 54. Bai, C. -Y., Wen, T. -M., Hou, K. -H., Pu, N. -W., and Ger, M. -D., "The Characteristics and Performance of Aisi 1045 Steel Bipolar Plates with Chromized Coatings for Proton Exchange Membrane Fuel Cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, 6, pp. 3975-3983, 2011.
- 55. Guo, L., Zhang, D., Duan, L., Wang, Z., and Tuan, W. -H., "Formation of Nano-Contacts on Fe-Ni-Cr Alloy for Bipolar Plate of Proton Exchange Membrane Fuel Cell", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, No. 11, pp. 6832-6839, 2011.