

رسوب‌دهی الکتریکی پوشش نیکل-مولبیدن بر فولاد زنگنزن جهت استفاده به عنوان صفحات دوقطبی پیل سوختی پلیمری

حامد رشتچی^{*}، مرتضی شمعانیان و کیوان رئیسی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۰۹/۱۸ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۵/۰۹/۰۳)

چکیده - صفحات دوقطبی فولاد زنگنزن گزینه‌ای مناسب جهت به کارگیری در پیل سوختی پلیمری هستند، لیکن با توجه به دمای کاری ۸۰ درجه سانتی‌گراد 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 الکترولیتی و مقاوم به خوردگی محافظت شود. در این پژوهش، با اعمال پوشش‌های Ni-Mo-P و Ni-Mo به روش رسوب‌دهی الکتریکی بر صفحه دوقطبی فولاد زنگنزن ۲۱۶L، مقاومت به خوردگی بهبود و تشکیل لایه‌های اکسیدی روی سطح زیرلایه 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 ولتاکتری سیکلی جهت بررسی رفتار الکتروشیمیایی، آزمون ترشوندگی سطح پوشش‌ها جهت تعیین میزان آبگیری، آزمون مقاومت تماسی برای تعیین مقاومت الکتریکی پوشش و آزمون پلاریزاسیون پیل سوختی جهت بررسی عملکرد صفحات دوقطبی در شرایط کاری در یک سلول پیل سوختی است. در نهایت نتایج نشان دادند که پوشش‌های فوق به طور مؤثری خوردگی و مقاومت الکتریکی تماسی فولاد زنگنزن را کاهش دادند.

واژه‌های کلیدی: پیل سوختی پلیمری، صفحه دوقطبی، پوشش نیکل-مولبیدن، 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 مکاتبات، پست الکترونیکی: h.rashtchi@gmail.com

coatings considerably decreased the corrosion and electrical resistance of the stainless steel.

Keywords: PEM fuel cell, Bipolar plate, Ni-Mo coatings, Electroplating, Wettability, Polarization test.

سوختی است. خوردگی صفحات دوقطبی فلزی باعث نفوذ یون‌های مخرب و آلاینده نظیر Fe^{+2} از زیرلایه فلزی به محیط پیل و نیز تشکیل لایه اکسیدی روی سطح و متعاقباً کاهش هدایت الکتریکی می‌شود [۸-۶]. به علاوه، علیرغم تأثیر زیاد مقاومت به خوردگی و مقاومت تماسی صفحات دوقطبی در توان خروجی پیل، تأثیر آلدگی غشاء پیل توسط نفوذ یون‌های فلزی صفحات دوقطبی پایه فلزی نباید نادیده گرفته شود. چنگ و همکاران [۹] در تحقیقی، سه منبع ایجاد آلدگی در غشاء در پیل سوختی را بررسی کردند. تایج نشان دادند که ناخالصی‌های کاتیونی پس از خوردگی صفحات دوقطبی فلزی، صفحات ابتدایی و انتهایی و یا حتی از سیستم لوله‌کشی پیل می‌توانند آزاد شوند. در همین راستا کولیر [۱۰] حضور یون‌های Fe^{+3} , Cu^{+2} و دیگر یون‌ها را در غشاء پیل سوختی پس از ۱۰۰۰۰ ساعت از گذشت زمان کارکرد آن تأیید کرده است. تقریباً تمامی کاتیون‌ها در غشاء پیل سوختی تمایل بیشتری برای تشکیل گروه‌های سولفونیک نسبت به یون H^{+} از خود نشان می‌دهند [۹]. بنابراین، وقتی سایر کاتیون‌ها در ساختار پلیمر مبادله می‌شوند، واکنش تشکیل آب کاهش می‌یابد. در تحقیق مشابهی، کلی و همکاران [۱۱ و ۱۲] تأثیر غلظت یون‌های Fe^{+3} , Cu^{+2} و Ni^{+2} را بر هدایت یونی غشاء پیل سوختی بررسی و مشاهده کردند که وقتی غلظت یون‌های فوق به حدود ۱۰۰ ppm رسید، افت شدیدی در هدایت یونی غشاء حاصل شد که علت آن هیدراته شدن غشاء به واسطه آبگریزی کمتر کاتیون‌های ناخالصی در مقایسه با یون H^{+} است. به علاوه، کاتیون‌های 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 یون هیدروژن است، هدایت یونی در غشاء پیل کاهش می‌یابد. در تحقیقی آنگستروم [۱۳] به بررسی مسمومیت پیل توسط آلاینده‌های مختلف که از طریق گازهای ورودی وارد پیل

۱- مقدمه

پیل‌های سوختی فن آوری جدیدی برای تولید انرژی هستند که بدون ایجاد آلدگی‌های زیست‌محیطی و صوتی، از طریق یک واکنش الکتروشیمیایی بین یون هیدروژن (به عنوان سوخت) که پس از اکسیداسیون اتم هیدروژن و تبدیل آن به یون هیدروژن در سمت آند و عبور یون‌های تولید شده از مسیر الکتروولیت و ترکیب با اکسیژن (به عنوان عامل اکسیده) 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 الکتریسیته تولید شده به مدار خارجی را بر عهده دارد [۲]. هدایت الکتریکی بالا و مقاومت عالی در برابر خوردگی از مهم‌ترین ویژگی‌هایی هستند که صفحات دوقطبی حتماً باید دارا باشند که رنج مجاز مقادیر آنها توسط انجمان انرژی آمریکا تدوین شده است [۴-۲]. نسل اول صفحات دوقطبی از جنس 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 ماشین‌کاری مطلوب بودند. به همین دلیل صفحات دوقطبی کامپوزیتی بر پایه ذرات پلیمری و گرافیتی جایگزین صفحات گرافیتی شدند. این دسته از صفحات دوقطبی خواص مکانیکی و قابلیت ماشین‌کاری بهتری نسبت به نسل اول داشتند. لیکن هدایت الکتریکی آنها با توجه به اینکه پلیمرها عموماً مواد عایق هستند، بسیار کاهش یافت. بنابراین ماده‌ای به عنوان جایگزین مناسب گرافیت مورد نیاز بود تا ضمن استحکام مکانیکی مطلوب، پایداری شیمیایی و هدایت الکتریکی بالایی نیز داشته باشد. به همین دلیل صفحات دوقطبی فلزی به عنوان جایگزین دیگری به جای صفحات گرافیتی مطرح شدند [۲، ۵ و ۶]. با وجود هدایت الکتریکی بالا، مهم‌ترین مطرح نقطه ضعف آنها مقاومت ضعیف در برابر خوردگی در محیط خورنده و اسیدی پیل

می شوند، پرداخت. نتایج نشان دادند که آلینده‌های NH_3 , CO , H_2S و SO_2 که موجب افت عملکرد پل شدند. از سوی دیگر هیدروکربن‌هایی CH_4 و C_2H_6 هیچ گونه مکانیزم سمومیتی در پل نشان ندادند. متان رایج‌ترین ناخالصی از نوع هیدروکربن‌های پل است و تاکنون هیچ تأثیر آلیندگی و سمومیت از این ماده در پل سوختی گزارش نشده است [۱۴].

مؤثرترین روش جهت کاهش این مشکل، اعمال پوشش‌های هادی محافظه و مقاوم به خوردگی روی سطح صفحات دوقطبی فلزی است [۶، ۱۵-۱۸]. روش رسوب‌دهی الکتریکی^۲ به دلیل سادگی فرایند، عدم نیاز به تجهیزات گران قیمت، عدم آلودگی محیط و قابلیت تولید انبوه به عنوان روشی مناسب جهت پوشش‌دهی صفحات دوقطبی قلمداد می‌شود [۱۹-۲۲]. پوشش‌هایی که تاکنون مورد بررسی قرار گرفته‌اند، بهندرت توانسته‌اند تمامی خواص لازم را طبق استاندارد انجمان امریکا برآورده سازند. آلیاژ‌های پایه نیکل-مولیبدن دارای خواص منحصر به فردی نظیر مقاومت بالا در برابر خوردگی در حضور یون‌های مخربی Cl^- و F^- ، پایداری حرارتی بالا، مقاومت به سایش مطلوب و سختی بالا هستند [۲۱، ۲۲-۲۸]. مولیبدن در مقایسه با عناصر آلیاژی تنگستن و کبالت، دارای ویژگی‌هایی نظیر مقاومت الکتریکی پایین‌تر، هدایت حرارتی بالاتر، قیمت پایین‌تر و مقاومت به خوردگی بالا ناشی از تشکیل لایه پاسیو بوده و می‌تواند به عنوان عنصر آلیاژی مناسبی جهت ساخت پوشش‌های محافظه به همراه نیکل در صفحات دوقطبی مورد استفاده قرار گیرد [۲۰، ۲۶ و ۲۹].

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

صفحه دوقطبی ۳۱۶L نسبت به کربن پایین‌تر است که به دلیل 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 زنگ‌زن ۳۱۶L رسوب داده شده الکتریکی در محلول حاوی غلاظت‌های مختلف NaF بررسی شد. نمونه‌های مختلف در محلول اسید سولفوریک یک‌مولار حاوی 20 ppm یون F^- در دمای محیط تحت آزمون خوردگی قرار گرفتند. ملاحظه شد که چگالی جریان خوردگی فولاد زنگ‌زن در پتانسیل آزاد خوردگی با اعمال پوشش اکسید سرب از مقدار $19/20 \text{ mV}$ به $37/1 \text{ mV}$ آمپر بر سانتی‌متر مربع کاهش یافت. پارک و همکاران [۳۲] در تحقیقی به بررسی مقاومت الکتریکی تماسی و مقاومت به خوردگی فولاد زنگ‌زن ۳۱۶L پوشش داده با اکسید قلع-روی دوب شده با فلوئور (ZnSnOx:F) پرداخت. نتایج این تحقیق نشان داد که مقاومت الکتریکی تمامی نمونه‌ها با افزایش فشار اعمالی در فشارهای کم به سرعت کاهش و در فشارهای بالا به تدریج به حالت پایدار رسیدند. به علاوه، پوشش اکسیدی فوق دارای مقاومت الکتریکی کمتری نسبت به فولاد زنگ‌زن بدون پوشش بود. همچنین نتایج آزمون خوردگی پتانسیو دینامیک در محیط اسید سولفوریک یک مولار در دمای ZnSnOx:F ۷۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد که پوشش دارای کمترین چگالی جریان خوردگی در محیط شبیه‌سازی شده پل سوختی است. همچنین در تحقیقی که توسط یامارا و همکاران [۳۳] انجام شده است، پوشش آمورف P-Ni-Cr به روش رسوب‌دهی الکتریکی روی زیرلایه مس جهت استفاده به عنوان صفحه دوقطبی پل سوختی پلیمری اعمال شد. نتایج آزمون پلاریزاسیون پل حاکی از آن بود که آلیاژ مذکور عملکرد پلاریزاسیونی (V-I) (V-I) بسیار خوبی مشابه با صفحات دوقطبی از جنس کربن از خود نشان می‌دهد. همچنین این عملکرد در مورد آلیاژ Ni-Cr-P به مراتب بهتر از Ni-P است. در پژوهشی توسط کوماگای و همکاران [۳۴]، خوردگی و عملکرد پل سوختی حاوی صفحات دوقطبی گرافیت و فولاد زنگ‌زن

جدول ۱- ترکیب شیمیایی زیرلایه فولادی AISI316L مورد استفاده (بر حسب درصد وزنی)

نام عنصر	درصد وزنی	پایه	C	Fe	Si	S	Mn	P	Ni	Cr	Mo
۰/۰۳	۰/۸	۰/۰۱۵	۱/۶	۰/۰۴	۱۰	۱۶	۲				

حائز اهمیت است.

در تحقیق حاضر، مولیدن به عنوان عنصر افزودنی در کنار نیکل برای تهیه پوشش آلیاژی Ni-Mo جهت پوشش دهی بر صفحات دوقطبی فولاد زنگنزن نوع ۳۱۶L انتخاب شده است. همچنین با افزودن عنصر فسفر به ترکیب Ni-Mo و دستیابی به ساختار آمورف Ni-Mo-P، مقایسه جامعی بین پوشش‌های 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 پوشش‌های مذکور با پارامترهای اپراتوری پوشش دهی نظیر چگالی جریان و ترکیب شیمیایی حمام رسوب‌دهی مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین عملکرد این پوشش‌ها برای صفحات دوقطبی در سلول واحد پیل سوختی پلیمری با تغییر پارامترهای اپراتوری پیل سوختی نظیر فشار اعمالی پیل مورد بررسی قرار گرفته است.

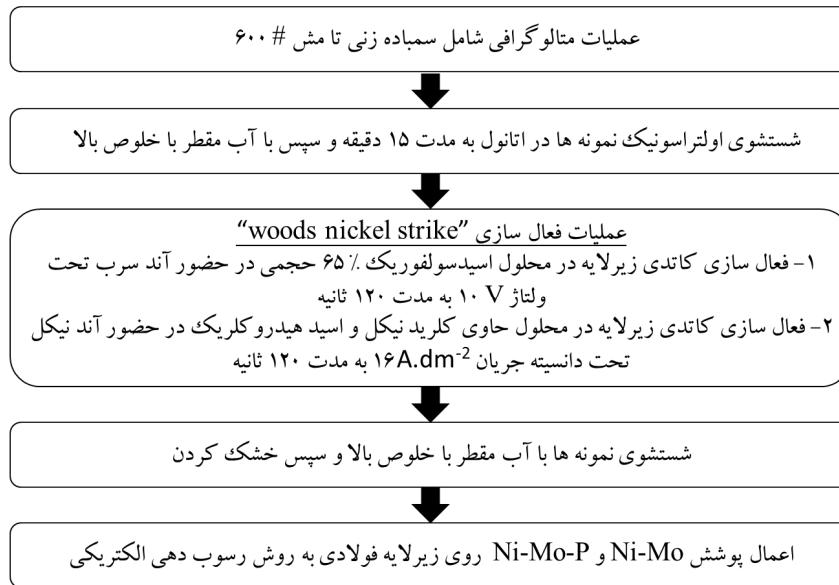
۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- تهیه و ساخت صفحات دوقطبی

۲-۱-۱- آماده‌سازی زیرلایه

زیرلایه مورد استفاده جهت پوشش دهی، فولاد زنگنزن AISI316L انتخاب شد. ترکیب شیمیایی و درصد عناصر موجود در این فولاد توسط آزمون طیف‌سنجی نوری (کواتومتری^۳) تعیین شد که در جدول (۱) ملاحظه می‌شود. جهت ساخت صفحات دوقطبی مورد استفاده در آزمایشات پیل سوختی تحت شرایط شبیه‌سازی شده^۴، ابتدا ورق فولادی به ضخامت یک میلی‌متر توسط دستگاه برش سیم^۵ به نمونه‌های دیسکی شکل با قطر ۳۰ میلی‌متر و سطح ۷ سانتی‌متر مربع بریده شد و دایره‌ای به قطر دو میلی‌متر در مرکز دیسک جهت

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 به دلیل مقاومت به خوردگی بالاتر بهتر بوده و افت ولتاژ کمتری با افزایش چگالی جریان دارد. در پژوهشی دیگری توسط اویارک و همکاران [۳۵] که 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 پوشش و پوشش داده شده با لایه نازکی از طلا پرداخته است. مشاهده شد که مقاومت الکتریکی صفحه دوقطبی پوشش 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 بدون پوشش بسیار بیشتر از دیگر صفحات بوده و نیز دارای شبیه‌سازی شدید با افزایش فشار اعمالی است که به علت هدایت الکتریکی کمتر سطح فولاد بدون پوشش و نیز وابستگی بیشتر سطح آن به فشردنی 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 توان است، در حالی که پیل حاوی صفحه دوقطبی فولاد پوشش داده شده با طلا دارای عملکرد مطلوب و نزدیک به پیل دارای صفحه گرافیتی است. بنابراین اعمال پوشش‌های محافظ و مقاوم به خوردگی جهت جلوگیری از افزایش مقاومت الکتریکی و نیز افت عملکرد پیل برای صفحات دوقطبی فلزی فولادی که مستعد به خوردگی در محیط اسیدی پیل هستند، ضروری و



شکل ۱- مراحل آماده‌سازی و پوشش دهی زیرلایه فولاد زنگ‌زن

نیکل و مولیبدن در حمام، هیپوفسفیت سدیم به عنوان عامل کاهنده و منع تأمین فسفر، سدیم سیترات به عنوان عامل کمپلکس کننده و آمونیاک به عنوان 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 پوشش‌های سالم و عاری از عیوب، آماده‌سازی اولیه سطح زیرلایه بود. در این تحقیق، به منظور آماده‌سازی سطح فولاد زنگ‌زن مطابق با استاندارد ASTM B254-92، مراحل مختلف مطابق با فلوچارت شکل (۱) به ترتیب انجام شدند. به دلیل چسبندگی ضعیف پوشش‌های آلیاژی به فولاد زنگ‌زن، پیش از عملیات پوشش دهی نهایی لازم بود تا عملیات فعال‌سازی سطح زیرلایه به روشنی^۱ که در شکل (۱) توضیح داده شده است، انجام گیرد.

ابتدا طی عملیات فعال‌سازی کاتدی در محلول اسید سولفوریک، کلیه لایه‌های اکسیدی و ناخالصی‌های سطح زدوده شد. در مرحله بعد، بالافصله 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 لایه

عبور گازهای ورودی در پیل روی آن ایجاد شد. سپس عملیات متالوگرافی با استفاده از کاغذ سمباده از مش ۳۲۰ تا ۶۰۰ انجام و نهایتاً شستشو با استفاده از اتانول و آب مقطراً با خلوص بسیار بالا^۲ انجام شد. پس از آن پوشش‌های آلیاژی Mo-Ni-P به روش رسوب دهی الکتریکی روی زیرلایه آماده شده به روشنی که در قسمت بعد توضیح داده خواهد شد، اعمال شدند. جهت آماده‌سازی صفحات دوقطبی مورد استفاده در آزمایشات پیل سوختی تحت شرایط عملی^۳، پس از برش و ایجاد سوراخ در دیسک، کانال‌های عبور سوخت و هوای^۴ توسط عملیات شکل دهی به روش استامپ^۵ به صورت مارپیچ به عمق ۰/۴ میلی‌متر و عرض ۱/۹۲ میلی‌متر ایجاد شدند. سپس، عملیات متالوگرافی و شستشو مطابق با حالت قبل بر نمونه‌های آماده‌سازی شده انجام شد.

۲-۱-۲- پوشش دهی زیرلایه فولادی

مواد اولیه در تحقیق حاضر جهت رسوب دهی الکتریکی پوشش‌های Ni-Mo-P و Ni-Mo-P، نمک‌های فلزات اولیه شامل سولفات نیکل و سدیم مولیبدات جهت تأمین عناصر فلزی

اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی تماسی صفحات دوقطبی و آزمون ولتاژی 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 ایهون که توسط اویارک و همکاران بهینه سازی شده است، انتخاب شد [۳۵-۳۷]. اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی تماسی^{۱۵} بین لایه نفوذی گازی^{۱۶} و صفحه دوقطبی^{۱۷} پیل مطابق با شکل (۲) انجام شد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، در دو سمت پیل، دو جمع کننده جریان^{۱۸} از جنس گرافیت KC-۶۷۳ ساخت کمپانی سوئدی^{۱۹} دارای مسیرهای عبور سوخت و هوا^{۲۰} به عمق یک میلی‌متر و سطح فعال ۷ سانتی‌متر مربع قرار گرفته است. همچنین، تصاویر مربوط به مجموعه تجهیزات مورد استفاده در شکل (۲) نشان داده شده است.

لایه نفوذی گازی مورد استفاده از نوع CarbelTM و غشاء مورد استفاده از نوع PRIMEA[®] GoreTM حاوی ۰/۱ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع در سمت کاتد بود. لازم به ذکر 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 ترموموکوپلهای نوع K که از داخل جمع کننده جریان سمت کاتد وارد پیل شده‌اند، اندازه‌گیری شد. همچنین، حرارت مورد نیاز پیل با استفاده از چهار عدد المتر حرارتی که درون بدنه پیل تعییه شده‌اند، تأمین شد. رطوبت مورد نیاز پیل در دو سمت کاتد و آند با استفاده از دو دستگاه مرطوب کننده^{۲۱} به میزان ۹۰ درصد تنظیم شد. گازهای با خلوص بسیار بالای اکسیژن و هیدروژن در دو سمت کاتد و آند توسط آب با خلوص بالا با استفاده از مرطوب کننده‌های 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 میغان گازهای مرطوب در حین عبور از لوله‌های انتقال دهنده به پیل، دمای لوله‌ها همواره پنج درجه سانتی‌گراد بالاتر از دمای پیل نگه

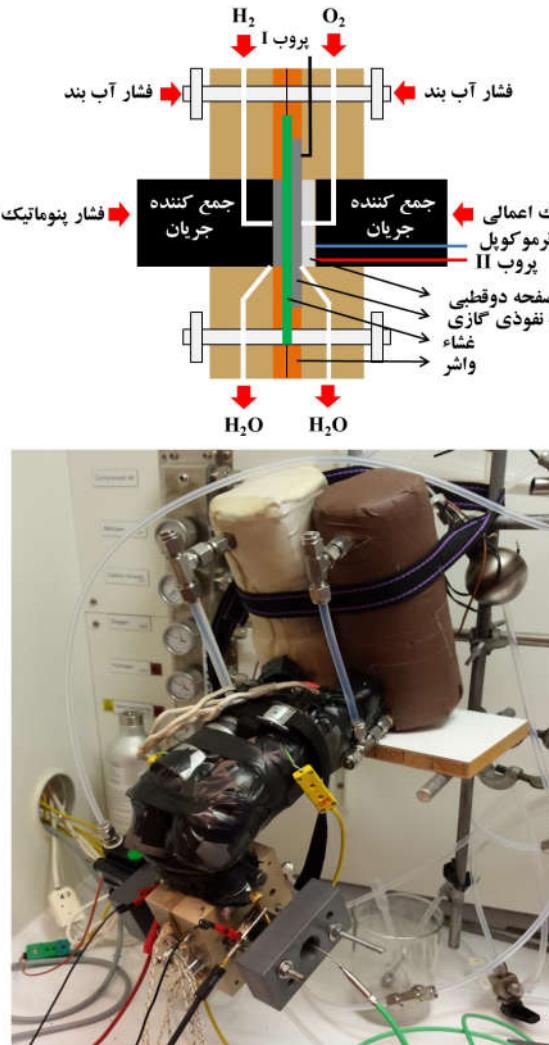
میانی پوشش داده شد. در مرحله نهایی، پس از شستشوی نمونه با آب تقطیر شده با خلوص بالا^{۱۱}، عملیات پوشش دهی نهایی در حمام‌های Ni-Mo-P و Ni-Mo^{۲۳} انجام شد. به منظور اعمال پوشش‌های آلیاژی Ni-Mo-P و Ni-Mo^{۲۴} از دو حمام مختلف استفاده شد. تفاوت دو حمام سیتراتی-آمونیاکی فوق در ترکیب شیمیایی آنها بود، به طوری که حمام دوم حاوی عنصر فسفر جهت دستیابی به ترکیب Ni-Mo-P بود. فرایند ساخت حمام شامل حل کردن نمک فلزات اولیه در آب تقطیر شده با خلوص بالا، رساندن pH محلول به ۹ با افزودن تدریجی محلول آمونیاک و سپس هم زدن محلول حاصل به مدت ۱۲ ساعت بود. عملیات پوشش دهی تحت چگالی جریان ۱۰۰ میلی آمپر بر سانتی‌متر 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 پوشش‌های اعمال شده بر زیرلایه فولاد زنگنزن L ۳۱۶ توسط آزمون پلاریزاسیون تافل با استفاده از دستگاه پتانسیواستات پرینسپتون^{۱۲} مدل ۲۷۳A در محیط شبیه‌سازی شده کاتد پیل سوختی (محلول حاوی اسید سولفوریک با pH=۲، سرعت دمک اکسیژن: ۶۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، دما: ۸۰ درجه سانتی‌گراد) مورد بررسی قرار گرفتند. الکترود مرجع از نوع کالومل اشیاع^{۱۳}، الکترود کمکی از جنس پلاتین و نمونه پوشش داده شده به عنوان الکترود کاری، یک سیستم الکتروشیمیایی سه الکترودی را جهت انجام آزمون تافل تشکیل دادند. نمونه‌ها ابتدا در پتانسیل مدار باز^{۱۴} جهت رسیدن از مقدار ۰/۶ ولت نسبت به پتانسیل مدار باز با نرخ روبش ۱ میلی‌ولت بر ثانیه اسکن شد.

۲-۳- ساخت پیل سوختی پلیمری

در این تحقیق، کلیه آزمون‌های مربوط به ارزیابی و عملکرد پیل سوختی پلیمری شامل آزمون پلاریزاسیون پیل سوختی،



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

افت پتانسیل برقرار شده بین لایه نفوذی گازی و صفحه دوقطبی در فشارهای اعمالی مختلف اندازه‌گیری شد.

۴-۲- اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی تماسی صفحات دوقطبی

در این پژوهش، مقاومت الکتریکی تماسی میان صفحه دوقطبی و لایه نفوذی گازی اندازه‌گیری و تأثیر پارامترهای اپراتوری اشاره شده بر آن بررسی شده است. طبق استاندارد انجمان

داشته شدند. فشار اعمالی به اجزای پیل توسط یک کنترل کننده فشار نوع ۵۸۶۶ Brooks که توسط یک پیستون پنوماتیک نوع Rexroth Mecman کنترل می‌شد، تنظیم شد. پروفوپاتری پلاستینی || به صورت پیوسته مقاومت تماسی بین صفحه دوقطبی فلزی و لایه نفوذی گازی را با استفاده از یک پردازشگر نوع Agilent اندازه‌گیری و ثبت کردند. چگالی جریان ثابت توسط پتانسیومات Autolab PGSTAT30 مدل که به یک تقویت کننده 23 جریان 10 آمپری متصل بود به داخل پیل اعمال شد و

میکروسکوپی نظری میکروسکوپی الکترونی روبشی^{۲۴} (SEM, Philips XL30) به همراه طیف‌سنجی تفرق اشعه ایکس^{۲۵} (EDX, Seron AIS 2300)، میکروسکوپ نیروی اتمی^{۲۶} (AFM, BRUKER) و آنالیز تفرق اشعه ایکس^{۲۷} (X'Pert MPD, Philips) مجهز به تکفام ساز مس با مشخصات (۳۰ میلی‌آمپر ۴۰ کیلووات Cu K_α at در بازه زوایای $30^\circ - 120^\circ$ با $2\theta = 0^\circ / 0^\circ$ درجه و سرعت روش ۱۱ درجه بر دقیقه مورد استفاده قرار گرفتند. به علاوه، ترشوندگی سطوح نمونه‌های مختلف توسط سیستم اندازه‌گیری زاویه تماس سطح با قطره آب به حجم دو میکرولیتر محاسبه شد.

۳- نتایج و بحث

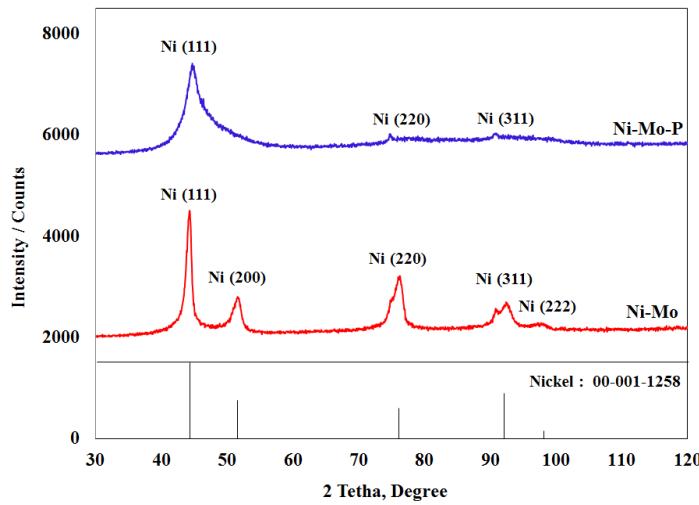
الگوهای تفرق اشعه ایکس پوشش‌های Ni-Mo-P و Ni-Mo در شکل (۳) نشان داده شده‌اند. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، در مورد پوشش Ni-Mo، پیک‌ها همگی به صورت شارپ بوده که نشان دهنده وجود ساختار بلوری پوشش است. به علاوه، وجود پیک (۱۱۱) در تمامی چگالی جریان‌های پوشش‌دهی نشان می‌دهد که تمامی پوشش‌ها دارای محلول جامد تک فازی با ساختار FCC هستند. در صورتی که مقدار مولیبدن پوشش از ۱۲-۱۳ درصد اتمی تجاوز نکند، پوشش حاصل فقط شامل محلول جامد تک فازی مولیبدن در نیکل خواهد بود [۲۶]. در مورد پوشش Ni-Mo-P، پوشش‌های اعمالی دارای یک پیک پهن در حدود $2\theta = 43^\circ$ هستند که مربوط به حضور ساختار آمورف در پوشش است. بنابراین، ملاحظه می‌شود 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 Mo-Ni ایفا 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 می‌باشد کمتر از ۱۰ میلی‌آمپر 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 اهم محاسبه شد:

$$(1) \quad R = \frac{E \times A_s}{I}$$

در جایی که R مقاومت کل، A_s سطح صفحه دوقطبی، E ولتاژ کل بین سطح صفحه دوقطبی و لایه نفوذ گازی و I جریان اعمال شده است. در این تحقیق، عملکرد صفحات دوقطبی Ni-Mo و Ni-Mo-P و نیز صفحه دوقطبی از جنس فولاد زنگ‌زن L ۳۱۶ 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 مربوط به تفاوت در نوع صفحات دوقطبی مورد استفاده بود و بدین ترتیب منحنی‌های پلاریزاسیون (منحنی I-V)، تفاوت میان عملکرد صفحات دوقطبی مختلف را نمایان ساخت. روش انجام آزمون عملکردی به این صورت بود که در شرایط کاری پیل در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، رطوبت ۹۰ درصد در دو سمت آند و کاتد، فشار اعمالی ۸ بار ($80 \text{ نیوتون بر سانتی‌متر مربع}$) و سرعت ورود گازهای اکسیژن و هیدروژن خالص معادل ۶۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، ابتدا در شرایط مدار باز پتانسیل پیل ثبت شد و سپس توسط دستگاه پتانسیومترات 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 ثابت شده در هر چگالی جریان ثابت، منحنی جریان- ولتاژ به عنوان منحنی پلاریزاسیون رسم شد.

۴- مشخصه‌های سطوح پوشش جهت مطالعه سطوح پوشش، روش‌های مشخصه‌یابی



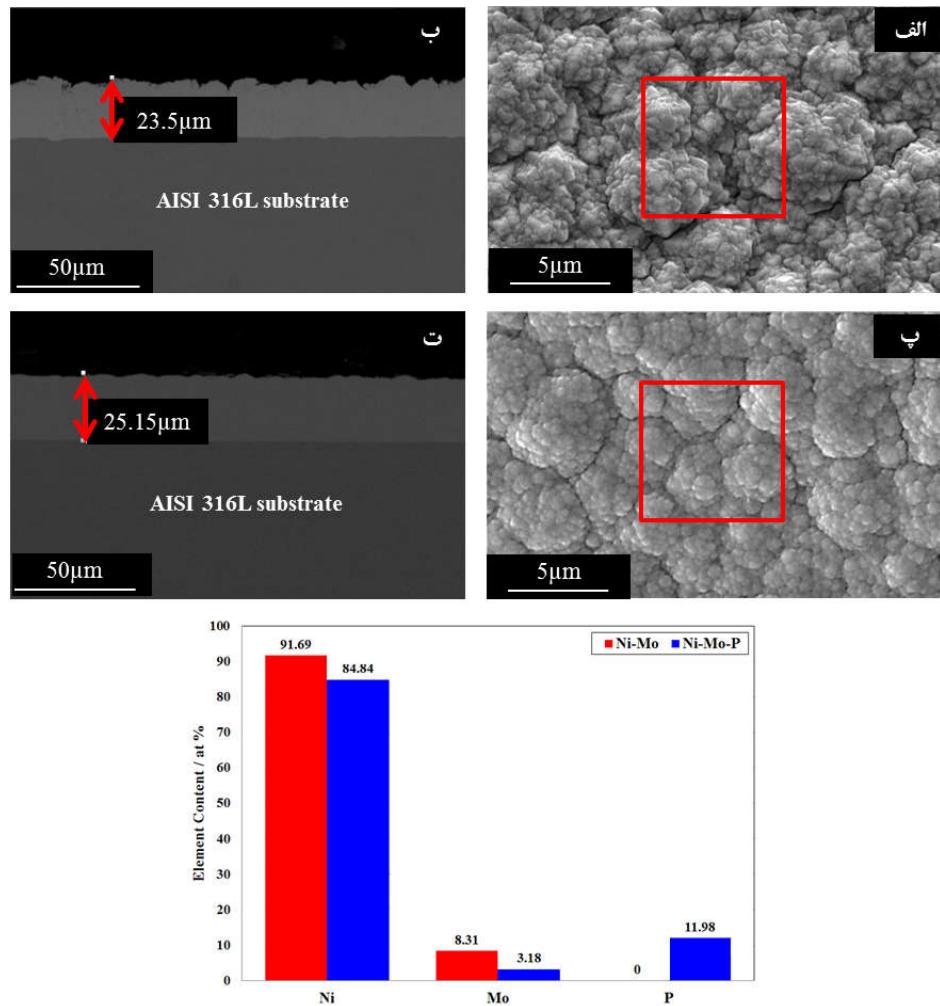
شکل ۳- الگوی تفرق اشعه ایکس پوشش‌های Ni-Mo-P و Ni-Mo

و Ni-Mo-P دیده می‌شود که افزودن فسفر به ترکیب Ni-Mo موجب کم شدن زبری سطح شده است [۴۱]. تصاویر میکروسکوپی گرفته شده از سطح مقطع پوشش‌ها نشان می‌دهد که هر دو پوشش به صورت یکنواخت و پیوسته و بدون هیچ گونه حفره یا ترک روی سطح زیرلایه فولاد زنگنزن رسبور داده شده‌اند. همچنین نتایج آزمون پراش پرتو ایکس از سطح پوشش‌ها که با کادر قرمز رنگ مشخص شده‌اند، نشان می‌دهد که افزودن عنصر فسفر به ترکیب Ni-Mo موجب کم شدن درصد نیکل و مولیبدن پوشش می‌شود.

توبوگرافی سطح پوشش‌های Ni-Mo و Ni-Mo-P اعمال شده بر فولاد زنگنزن ۳۱۶L به روش رسبوردهی الکترونی در شکل (۵) نشان داده شده است. تصاویر میکروسکوپی نیروی اتمی، جزئیات توبوگرافی سطح پوشش‌ها را نشان می‌دهد. پستی‌های و بلندی‌ها عمیق موجود در تصاویر مذکور ناشی از عملیات آماده‌سازی زیرلایه است. با توجه به شکل (۵)، ملاحظه می‌شود که دانه‌های گرانولهای با جهت‌گیری راندم رشد ستونی داشته‌اند. به علاوه، پوشش Ni-Mo نسبت به پوشش Ni-Mo-P از زبری سطح بالاتری برخوردار است. در پیل سوختی، آب توسط واکنش بین پروتون و اکسیژن در سمت کاتد تولید می‌شود. همچنین، جهت افزایش هیدراته

نیکل سپس به مکان‌های شبکه کریستالی FCC نفوذ می‌کند. احیا و رسبور هم‌زمان فسفر، نفوذ سطحی نیکل و در نتیجه رشد جوانه‌های کریستال را محدود می‌کند. در نتیجه، سرعت رشد جوانه‌ها نسبت به سرعت جوانه‌زنی کم می‌شود. در حالی 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 نمی‌شود. در این حالت، یک ساختار آمورف که دارای نظم کم دامنه بوده تشکیل می‌شود [۲۲]. در حین رسبور آلیاژ آمورف Ni-Mo-P، با توجه به تمایل شیمیایی بالای اتم فسفر به ترکیب با اتم‌های نیکل و مولیبدن، کولونی‌هایی از اتم‌های نیکل، مولیبدن و فسفر با مرکزیت اتم فسفر تشکیل می‌شود. این کولونی‌های اتم‌ها نظم پردازه‌ای پیوندهای Ni-Mo را از بین برده و ساختار آمورف شکل می‌گیرد [۳۹].

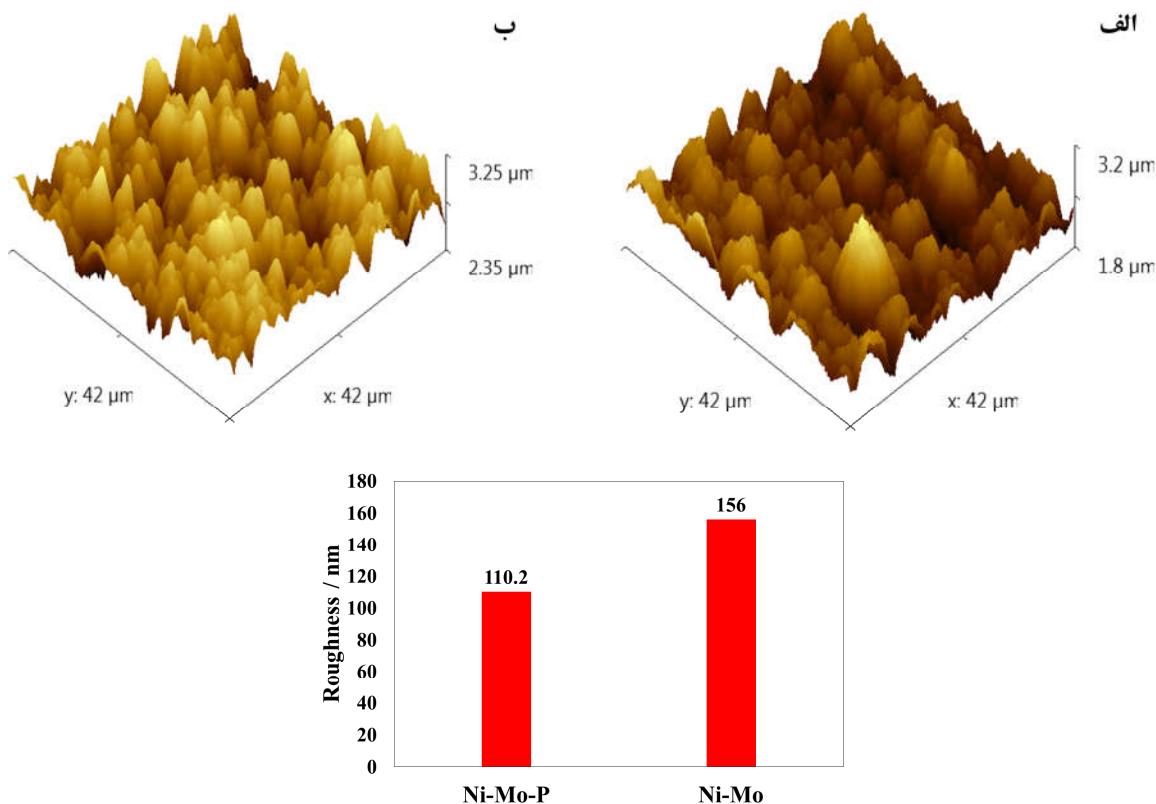
تصاویر میکروسکوپی الکترونی سطح پوشش‌های Ni-Mo و Ni-Mo-P به همراه تصاویر سطح مقطع آنها و نیز نتایج آزمون پراش پرتو ایکس از سطح پوشش‌ها، در شکل (۴) نشان داده شده است. دیده می‌شود که تمامی پوشش‌ها دارای مورفولوژی گل کلمی هستند که مطابق با مشاهدات حلیم و همکاران [۴۰] است. با مقایسه مورفولوژی پوشش‌های Ni-Mo



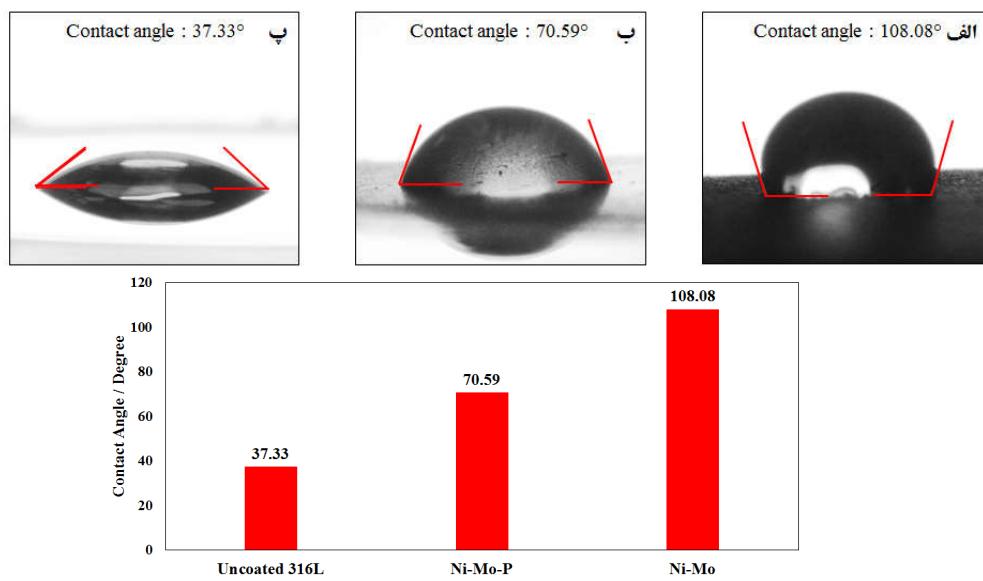
شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از مورفولوژی و سطح مقطع پوشش‌های: الف، ب) Ni-Mo و پ، ت) Ni-Mo-P به همراه نتایج آزمون پراش پرتو ایکس از سطح پوشش‌ها (رنگی در نسخه الکترونیکی)

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 زنگ‌زن بدون پوشش دارای بیشترین میزان ترشوندگی ($\theta = ۳۷/۳۳^{\circ}$) است که حاکی از آبدوست بودن^{۲۸} سطح است. این در حالی است که با اعمال پوشش‌های Ni-Mo و Ni-Mo-P، میزان

شدن غشاء پیل، گازهای ورودی قبل از ورود به پیل توسط مرطوب کننده‌ها تا درصد بالای (۹۰ درصد) مرطوب می‌شوند [۳۶]. تجمع آب تولیدی در پیل در صورت عدم امکان خروج سریع آن در مدت زمان کافی و مسدود شدن مسیر انتقال گازهای واکنش‌گر به الکتروودها می‌تواند باعث مختل شدن مکانیزم انتقال جرم شود [۳۷]. به علاوه، آب موجود با انتقال یون‌های خورنده فلوراید که از غشاء وارد آب درون پیل شده‌اند، می‌تواند 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-P به همراه مقادیر زبری پوشش‌ها



شکل ۶- زوایای تماس قطره آب با سطوح پوشش‌های: (الف) Ni-Mo، (ب) Ni-Mo-P و (پ) فولاد زنگزن ۳۱۶L بدون پوشش به همراه مقادیر زوایای تماسی سطوح نمونه‌ها با قطره آب

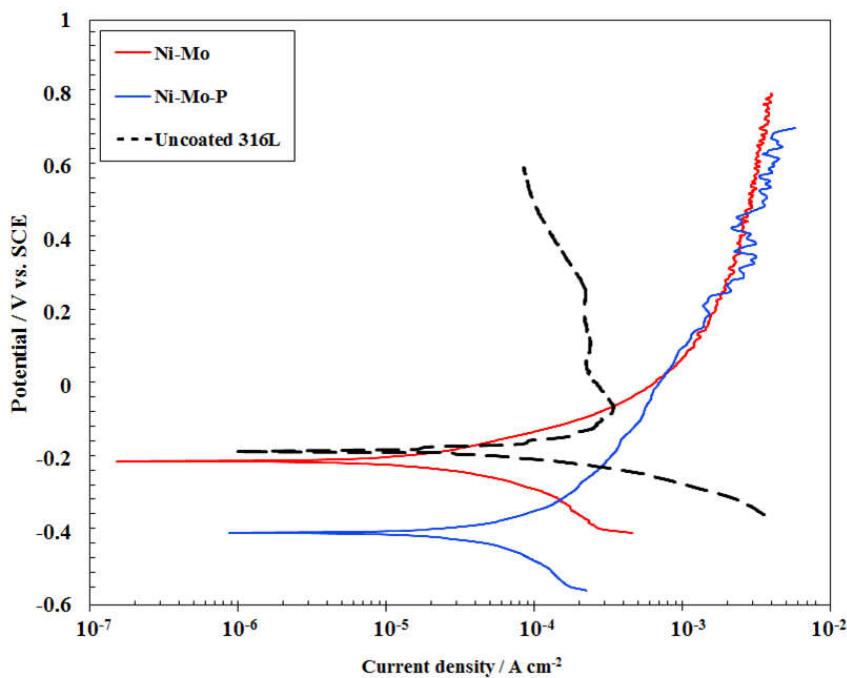
به Ni-Mo-P است و گزینه مناسب تری جهت استفاده در ساخت صفحات دوقطبی فلزی است. در مورد نمونه فولاد زنگنزن ۳۱۶L بدون پوشش می‌توان استدلال نمود که لایه اکسید آهن Fe_xO_y تشکیل شده روی سطح دارای تمایل بیشتری به تماس با آب نسبت به پوشش‌های Ni-Mo-P و Ni-Mo-P به تماس، زیرا اکسیژن دارای الکترونگاتیویته بیشتری نسبت به نیکل و مولیبدن بوده و بنابراین آبگریزی سطح فولاد زنگنزن کمتر از سطوح پوشش است [۵۴].

شکل (۷) منحنی‌های پلاریزاسیون تافل صفحات دوقطبی Ni-Mo-P و Ni-Mo-P پوشش داده شده را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که تمامی پوشش‌ها دارای رفتار خوردنگی فعال هستند. نتایج آزمون فوق در جدول (۲) به صورت خلاصه جهت مقایسه پوشش‌ها آورده شده است. با اعمال پوشش‌های محافظ Ni-Mo-P و Ni-Mo-P مقاومت به خوردنگی زیرلایه فولادی به طور قابل توجهی بهبود یافت. به علاوه، دیده می‌شود که پوشش‌های Ni-Mo-P دارای چگالی جریان خوردنگی بالاتری نسبت به پوشش‌های Ni-Mo هستند. دلیل این رویداد را می‌توان این گونه توجیه کرد که افزودن عنصر فسفر به ساختار باعث کاهش میزان مولیبدن پوشش شده و مقاومت به خوردنگی کاهش می‌یابد. به علاوه، پتانسیل خوردنگی نجیب‌تر پوشش‌های Ni-Mo در مقایسه با Ni-Mo-P حاکی از تشکیل لایه پاسیو پایدارتر پوشش Ni-Mo است [۴۰].

رفتار خوردنگی پوشش‌های Ni-Mo و Ni-Mo-P وابسته به دو عامل میزان مولیبدن پوشش و اندازه دانه‌های پوشش است [۴۰]. با افزایش مولیبدن در پوشش‌های مذکور، مقاومت به خوردنگی ذاتی پوشش افزایش می‌یابد که می‌تواند به دلیل تشکیل فیلم اکسیدی روی سطح باشد که از خوردنگی بیشتر جلوگیری می‌کند. از سوی دیگر، با افزایش درصد مولیبدن (کاهش اندازه دانه)، با توجه به افزایش مرzdانه‌ها و محل اتصالات سه گانه 30 که نسبت به خود دانه‌ها به دلیل سطح انرژی بالاتر تمایل بیشتری به خوردنگی دارند مقاومت به خوردنگی پوشش کاهش می‌یابد. بنابراین کمترین سرعت خوردنگی با

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 دارد. همان‌طور که در مقدمه اشاره شد، هیدروکربن‌های هوا هیچ‌گونه مکانیزم مسمومیتی در پیل ایجاد نمی‌کنند. در بین پوشش‌های اعمالی، Ni-Mo دارای ترشوندگی به مراتب کمتر از Ni-Mo-P بوده، به طوری که پوشش Ni-Mo با توجه به بالاترین زاویه ترشوندگی ($\theta = 108^\circ$) دارای طبیعت آبگریزی 29 است.

طبق سایر مطالعات انجام شده [۴۴ و ۴۵]، خصوصیات توپوگرافیکی و شیمیابی سطوح، مهم‌ترین فاکتورهای تأثیرگذار در میزان زاویه ترشوندگی آنها هستند. به طور معمول سطح با زبری بالاتر دارای ویژگی آبگریزی بالاتری نسبت به سطح صاف‌تر است [۴۴، ۴۸-۴۶]. به علاوه، الکترونگاتیویته بالاتر مولیبدن نسبت به نیکل باعث تمایل بیشتر سطح پوشش‌های حاوی درصد مولیبدن بیشتر با آب شده و نهایتاً منجر به کاهش ترشوندگی سطح پوشش Ni-Mo با کاهش درصد مولیبدن می‌شود. بنابراین نتیجه گرفته می‌شود که اعمال پوشش Ni-Mo به عنوان فیلم محافظ صفحات دوقطبی فلزی می‌تواند باعث کاهش تجمع آب در سمت کاتد پیل شود. به علاوه، مطابق با شکل (۶)، پوشش کریستالی Ni-Mo دارای زاویه ترشوندگی Ni-Mo-P ($> 100^\circ$) بالاتری نسبت به پوشش آمورف ($> 80^\circ$) بوده که نشان‌دهنده آبگریزی بالاتر سطوح کریستالی نسبت به آمورف است [۵۱-۴۹]. دو دلیل برای این موضوع می‌توان مطرح کرد. اول اینکه ساختار آمورف دارای شیمی می‌توان توزیع تصادفی شبکه به دلیل نظم کم دامنه در چیدمان سطح با توزیع تصادفی شبکه به دلیل نظم کم دامنه در چیدمان 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 با ساختار کریستالی می‌شود [۵۳-۵۱]. دوم اینکه مطابق با شکل (۶)، افزودن فسفر به ترکیب Ni-Mo باعث کاهش زبری سطح می‌شود. بنابراین، پوشش Ni-Mo دارای آبگریزی بالاتری نسبت



شکل ۷- منحنی پتانسیو دینامیک پوشش های Ni-Mo-P و Ni-Mo تحت شرایط شبیه سازی شده پیل سوختی پلیمری: محلول حاوی اسید سولفوریک با $\text{pH} = 2$ ، سرعت دمش اکسیژن: ۶۰ میلی متر بر دقیقه، دما: ۸۰ درجه سانتی گراد

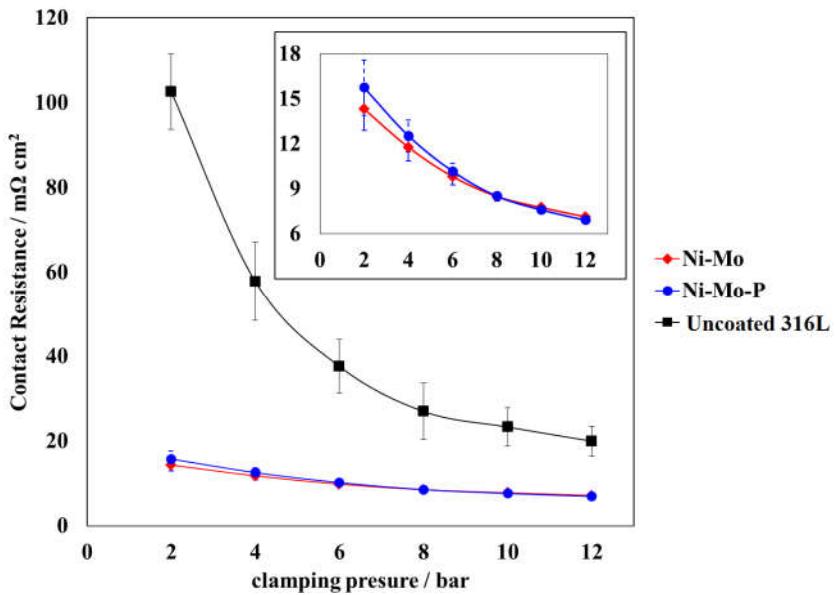
جدول ۲- چگالی جریان و پتانسیل خوردگی پوشش های Ni-Mo-P و Ni-Mo تحت شرایط شبیه سازی شده پیل سوختی پلیمری: محلول حاوی اسید سولفوریک با $\text{pH} = 2$ ، سرعت دمش اکسیژن: ۶۰ میلی متر بر دقیقه، دما: ۸۰ درجه سانتی گراد

نوع صفحه دوقطبی (mV vs. SCE)	چگالی جریان خوردگی ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	پتانسیل خوردگی
-۲۰۲	۱۰	Ni-Mo
-۴۰۴	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 زنگ نزن 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 می گیرد [۲۸]. با توجه به شکل (۴) ملاحظه می شود پوشش Ni-Mo-P دارای اندازه دانه های کوچک تری نسبت به Ni-Mo است. همچنین با توجه به درصد کمتر مولیبدن پوشش Ni-Mo-P نسبت به Ni-Mo در شکل (۴) نتیجه گرفته می شود که تمایل به خوردگی پوشش Ni-Mo بیشتر از Ni-Mo-P است.

شکل (۸) تغییرات مقاومت الکتریکی تماسی بین لایه نفوذی گازی و صفحات دوقطبی بدون پوشش و پوشش داده شده را نسبت به فشار اعمالی پیل در دمای اتاق و شرایط شبیه سازی شده تحت چگالی جریان پیل $۰/۱۴۳$ میلی آمپر بر سانتی متر



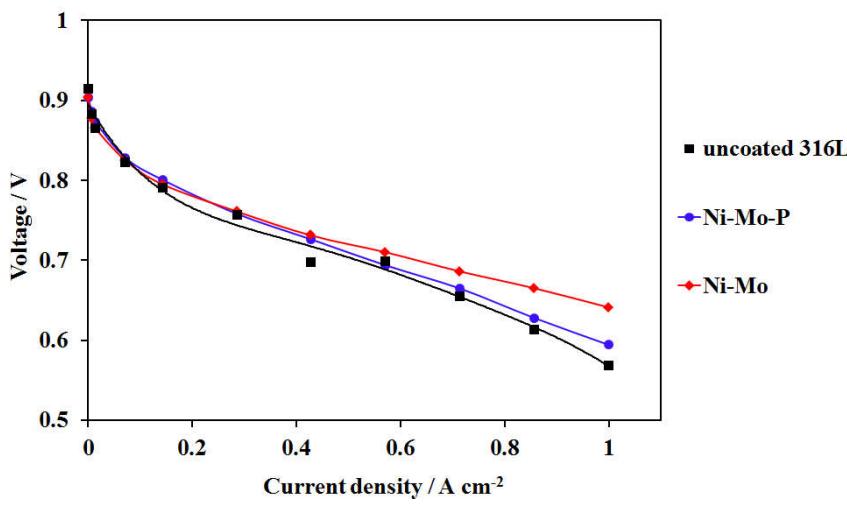
شکل ۸- مقاومت الکتریکی تماسی صفحات دوقطبی از جنس فولاد زنگنزن ۳۱۶L بدون پوشش و پوشش داده شده توسط Ni-Mo-P و Ni-Mo در دمای اتاق و شرایط شبیه‌سازی شده پیل سوختی با استفاده از لایه نفوذی گازی نوع Carbel™ و تحت چگالی جریان پیل ۱۴۳ آمپر بر سانتی متر مربع

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

ردیف	نوع پوشش	مقادیر مقاومت الکتریکی در بازه فشار اعمالی ۲ تا ۱۲ بار میلی اهم بر سانتی متر مربع	تغییرات مقاومت الکتریکی در بازه فشار اعمالی اعمالی ۸ بار میلی اهم بر سانتی متر مربع
۱	Ni-Mo	۷/۱۷	۸/۴۹
۲	Ni-Mo-P	۸/۸۴	۸/۵۰
۳	۳۱۶L بدون پوشش	۸۲/۶۳	۲۶/۹۵

پوشش‌ها می‌توانند استانداردهای مورد نیاز انجمان انرژی آمریکا (DOE) را تأمین و از این لحاظ به عنوان گزینه‌های 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 کمتر است. لذا می‌توان 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 [۳۵]. با توجه به جدول (۳)،

مقاومت الکتریکی با شبیه بسیار ملایم و نسبتاً یکنواخت می‌شود. این مشاهده بیانگر تأثیر مثبت پوشش‌های هادی-Ni-Mo-P 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 بدست 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 میلی اهم بر سانتی متر مربع در فشارهای بالاتر از ۶ بار هستند. این بدان معناست که این



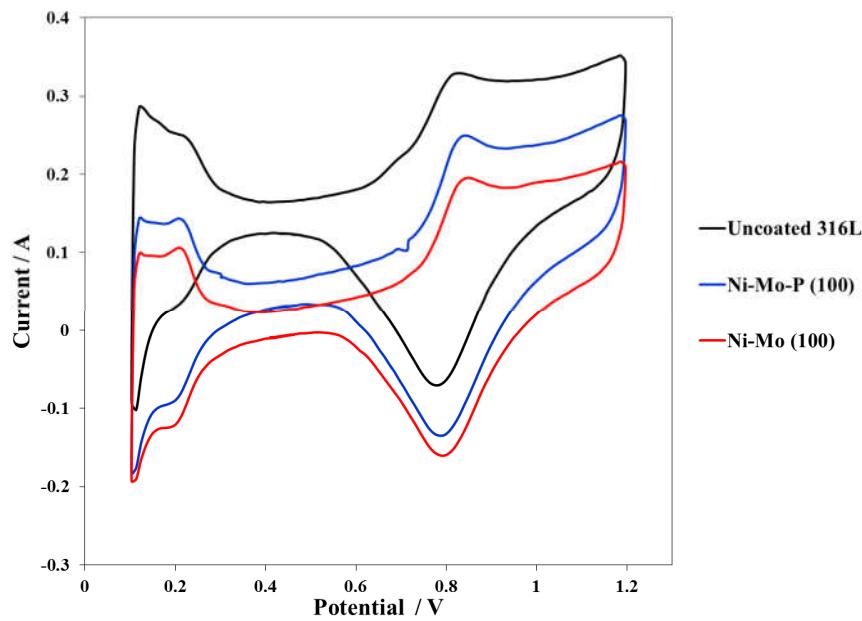
شکل ۹- منحنی های پلاریزاسیون حالت پایدار پیل های سوختی با استفاده از صفحات دوقطبی مختلف پس از ۴۵ ساعت کار کرد پیل در شرایط عملی و تحت چگالی جریان ۱۴۳۰ آمپر بر سانتی متر مربع (دما: ۸۰ درجه سانتی گراد، زمان: ۴۵ ساعت، فشار اعمالی: ۸ بار، رطوبت نسبی در آند و کاتد: ۹۰ درصد، سرعت دمش گازهای ورودی: ۶۰ میلی لیتر بر دقیقه، نوع لایه نفوذی گازی: CARBEL™ ، نوع غشاء: Gore™ Primea®

کرد. مطابق تصاویر AFM، تعداد بسیار زیادی هرم های رشد یافته در مقیاس نانو سطح پوشش های Ni-Mo-P و Ni-Mo را در بر گرفته است. به طور کلی، الکترون ها از سطح مکان های تیز به راحتی می توانند پرش کنند و جریان یابند. در این حالت نوک تیز هرم های رشد یافته در سطح پوشش ها می توانند نوک تیز مکان تماسی برای انتقال الکترون ها عمل کرده و مقاومت الکتریکی تماسی را به طور قابل ملاحظه ای کاهش دهد. در مقابل، انتقال الکترون ها از سطح فولاد زنگ نزن بدون پوشش نسبتاً دشوار است، چرا که فیلم اکسیدی تشکیل شده روی سطح دارای هدایت الکتریکی پایین و نیز فاقد دانه های رشد یافته به شکل هرم های 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 ۱۴۳۰ 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 ۱۴۳۰ آمپر بر سانتی متر مربع این

میزان مقاومت الکتریکی تماسی برای صفحات دوقطبی پوشش داده شده با Ni-Mo-P و Ni-Mo در فشار اعمالی ۸ بار برابر $8/5 \pm 0/3$ میلی اهم سانتی متر مربع و برای صفحه فولادی بدون پوشش برابر $26/9 \pm 7$ میلی اهم بر سانتی متر است. بنابراین، می توان نتیجه گرفت که اعمال پوشش های فوق بر فولاد زنگ نزن ۳۱۶L 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 الکتریکی صفحات دوقطبی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L AISI ۳۱۶ ب بدون پوشش و پوشش داده شده با فیلم طلا پرداخته است نشان می دهد که پوشش های Ni-Mo-P و Ni-Mo دارای مقاومت الکتریکی تماسی کمتری نسبت به فیلم طلا (با مقاومت الکتریکی ۲۵ میلی اهم بر سانتی متر مربع در فشار ۸ بار) هستند [۳۵].

هدایت الکتریکی بالای پوشش های Ni-Mo-P و Ni-Mo نسبت به فولاد زنگ نزن بدون پوشش را می توان با توجه به پدیده ای تحت عنوان "تماس های نانو"^۳ [۵۵] با توجه به تصاویر میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) در شکل (۵) تفسیر



شکل ۱۰- منحنی های ولتاویری سیکلی پیل های سوختی با استفاده از صفحات دوقطبی مختلف پس از ۴۵ ساعت کارکرد پیل در شرایط عملی و تحت چگالی جریان 143 mA بر سانتی متر مریع (دما: 80°C درجه سانتی گراد ، زمان: 45 h = ساعت، فشار اعمالی: ۸ بار، رطوبت نسبی در آند و کاتد: 90 g/dm^3 درصد، سرعت دمش گازهای ورودی: 60 ml/liter بر دقیقه، نوع لایه نفوذی گازی: CARBELTM، نوع غشاء: (GoreTM Primea[®])

شکل (۱۰) منحنی های ولتاویری سیکلی پیل های سوختیحاوی صفحات دوقطبی مختلف پس از ۴۵ ساعت کارکرد در شرایط کاری پیل را نشان می دهد. به طور کلی، منحنی ولتاویری سیکلی یک پیل ایده‌آل باید به گونه‌ای باشد که میانگین کمترین و بیشترین جریان منحنی در حدود صفر باشد. در صورتی که این میانگین از صفر آمپر تجاوز کند، نشان‌دهنده 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 ولتاویری سیکلی پیل حاوی صفحه دوقطبی ۳۱۶L بدون پوشش، بیشترین انحراف را دارد. علت این مشاهده را می توان این گونه بیان کرد که صفحه دوقطبی ۳۱۶L بدون پوشش کمترین مقاومت به خوردگی را در محیط پیل داشته و در اثر کارکرد به مدت ۴۵ ساعت و خوردگی آن، یون های فلزی نظیر Fe^{+2} 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 ولتاژ پیل ها در حدود 0.8 V ولت است. در چگالی جریان های بالاتر به عنوان مثال در یک آمپر بر سانتی متر مریع، تفاوت در مقادیر ولتاژ پیل آشکار می شود، به طوری که برای پیل های حاوی صفحات دوقطبی بدون پوشش و نیز حاوی پوشش های Ni-Mo-P و Ni-Mo این مقادیر به ترتیب برابر 0.568 V ، 0.641 V و 0.594 V ولت هستند. بنابراین بهترین منحنی جریان از 0.594 V پس از ۴۵ ساعت کارکرد پیل که با افزایش چگالی جریان از 0.594 V تا یک آمپر بر سانتی متر مریع دارای کمترین مقدار افت ولتاژ در پیل باشد، مربوط به پیل حاوی صفحه دوقطبی Ni-Mo است. ملاحظه می شود که صفحه دوقطبی مذکور بهترین عملکرد را از خود نشان می دهد و می توان نتیجه گیری کرد که پوشش Ni-Mo می تواند به عنوان یک پوشش ایده‌آل برای صفحات دوقطبی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L و یک جانشین مناسب برای صفحات گرافیتی در پیل سوختی مطرح شود.

پیل مورد بررسی قرار گرفتند. مشاهده شد که با اعمال پوشش‌های محافظ، بهبود قابل ملاحظه‌ای در مقاومت الکتریکی تماسی فولاد زنگزن ایجاد شد. نتایج نشان دادند که مقاومت الکتریکی تماسی فولاد زنگزن بدون پوشش بسیار بیشتر از صفحات پوشش داده شده با Ni-Mo-P و Ni-Mo بود. سطح تماس مؤثر میان صفحه دوقطبی و لایه نفوذی گازی در بهبود مقاومت الکتریکی تماسی به خصوص در مورد سطح فولاد زنگزن بدون پوشش بسیار حائز اهمیت است. در مورد تمامی صفحات پوشش داده شده، مقاومت الکتریکی تماسی با افزایش فشار اعمالی پیل کاهش یافتند. صفحات Ni-Mo-P و Ni-Mo پوشش داده شده دارای مقاومت الکتریکی تماسی کمتر از ۱۰ میلی‌اهم بر سانتی‌متر مربع بوده به طوری که استاندارد انجمان انرژی امریکا جهت استفاده به عنوان صفحات دوقطبی 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 پوشش، سایر پیل‌های حاوی صفحات پوشش داده شده دارای افت ولتاژ بسیار کمی با افزایش چگالی جریان طی مدت زمان کارکرد پیل بودند. به علاوه، مطالعه مشخصه‌یابی جریان- ولتاژ و نیز منحنی‌های ولتاوری سیکلی پیل‌ها نشان دادند که پیل حاوی صفحه دوقطبی Ni-Mo پوشش داده شده دارای بهترین عملکرد بود.

تخربی غشاء، گاز هیدروژن امکان نفوذ به داخل غشاء را پیدا کرده و بنابراین انحراف قابل توجهی در منحنی ولتاوری سیکلی آن دیده می‌شود. این در حالی است که پیل‌های حاوی صفحات دوقطبی پوشش داده شده انحراف به مراتب کمتری را دارند. در بین صفحات دوقطبی پوشش داده شده، پیل حاوی صفحه دوقطبی Ni-Mo دارای کمترین انحراف و به عبارتی بهترین عملکرد است.

۴- نتیجه‌گیری

پوشش‌های Ni-Mo و Ni-Mo-P با موفقیت بر فولاد زنگزن ۳۱۶L به روش رسوب‌دهی الکتریکی پوشش داده شدند. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روشنی، سطح یکنواخت و متراکم پوشش‌های مذکور را با مورفولوژی گل کلمی که به خوبی بر زیرلایه رسوب داده شده‌اند، نشان دادند. مطابق نتایج میکروسکوپی نیروی اتمی دیده شد که افزودن عنصر 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 پوشش‌ها قابلیت آبگریزی بیشتری نسبت به سطح فولاد زنگزن بدون پوشش داشتند. پوشش Ni-Mo با توجه به زاویه ترشوندگی حدود ۱۰۸°، دارای سطوح آبگریز بوده که می‌تواند 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 P ۳۱۶L بدون پوشش و پوشش داده شده در یک تک سل پیل سوختی پلیمری به روش شبیه‌سازی پیل نسبت به فشار اعمالی

Abbreviations:

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

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

واژه‌نامه

- | | | |
|-------------------------|--|---|
| 1. ENGSTRÖM | 13. saturated calomel electrode (SCE) | 24. scanning electron microscopy (SEM) |
| 2. electroplating | 14. open circuit potential (OCP) | 25. energy-dispersive x-ray analysis spectrometry (EDX) |
| 3. quantometry | 15. interfacial contact resistance (ICR) | 26. atomic force microscopy (AFM) |
| 4. ex-situ measurements | 16. gas diffusion layer (GDL) | 27. x-ray diffraction (XRD) |
| 5. wire cut | 17. bipolar plate (BPP) | 28. hydrophilic |
| 6. milli-q | 18. current collector | 29. hydrophobicity |
| 7. in-situ measurements | 19. svenska tanso AB Co. | 30. triple junction |
| 8. flow field channels | 20. flow field channel | 31. nano contacts |
| 9. stamping | 21. humidifier | |
| 10. woods nickel strike | 22. mass flow controller | |
| 11. milli-q water | 23. booster | |
| 12. princeton | | |

مراجع

- Patrick, J. W., Handbook of Fuel Cells. Fundamentals Technology and Applications: Wolf 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., "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 Demonstration Plan, 2012, [Http://Www1.Eere.Energy.Gov/Hydrogenandfuelcells/Mypp/Pdfs/FuelCells.Pdf](http://Www1.Eere.Energy.Gov/Hydrogenandfuelcells/Mypp/Pdfs/FuelCells.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 SS316l in Simulated and Accelerated Pemfc Environments", *International 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.
- 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.

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.
17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
23. 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., Cesulic, 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.
27. 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.
28. 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.
29. 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 Pemfc'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

- 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.
۴۱. رجایی، و، رئیسی، ک، شمعانیان، م، و رشتچی، ح، ۱۳۹۳، بررسی پوشش‌های نانوکریستالی آلیاژ نیکل-مولیدن ایجاد شده بهروش رسوب‌دهی الکتریکی، دومین همایش مهندسی مواد، ملایر، دانشکده فنی و مهندسی ملایر، ص ۸۱-۷۱، http://www.civilica.com/Paper-81-71-NCOMAE02-NCOMAE02_064.html
42. 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.
45. 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.
47. Quéré, D., "Rough Ideas on Wetting", *Journal of Physics A*, Vol. 313, No. 1-2, pp. 32-46, 2002.
48. 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.