



دانشکده مهندسی شیمی و مواد رشته مهندسی مواد گرایش سرامیک پایان نامه کارشناسی ارشد

بررسی تاثیر پوشش هادی سرامیکی بر روی عملکرد و خواص صفحات دو قطبی تیتانیومی مورد استفاده در پیل های سوختی پلیمری

نگارنده: مهدی گودرزی

استاد راهنما: دکتر مجید محمدی استاد مشاور: دکتر رضا طاهریان

شهريور ۱۳۹۵

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده :مهندسی شیمی و مواد گروه :مهندسی مواد

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای/ خانم مهدی گودرزی تحت عنوان: بررسی تاثیر پوشش هادی سرامیکی بر روی عملکرد و خواص صفحات دو قطبی تیتانیومی مورد استفاده در پیل های سوختی پلیمری

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتيد راهنما
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
	دکتر رضا طاهریان		دکتر مجیدمحمدی
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :

امضاء	نماينده تحصيلات تكميلى	امضاء	اساتيد داور
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
	دكتر عليرضا ارجمندزاده		دکتر مجتبی قطعی
			نام و نام خانوادگی :
			دکتر آرش یزدانی
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :

تقديم به

«پدر و مادر مهربانم

و تنها ياورم»

که با دعای خیرشان و کمک بی منتشان، همواره پشتوانهی تمام دوران زندگیام بودهاند. ضمن سپاس فراوان از درگاه باری تعالی، بسی شایسته است از استاد ارجمندم **جناب آقای** دکتر مجید محمدی به خاطر زحمات گرانقدر و راهنماییهای دلسوزانه شان در هدایت این تحقیق صمیمانه تقدیر و تشکر نمایم. همچنین جا دارد از همراهی و همدلی **جناب** آقای دکتر طاهریان که بیش از یک مشاور برای به ثمر رسیدن این پروژه دل سوزاندند، کمال تشکر و قدردانی را داشته باشم. در پایان از دوست خوب و همراه همیشگی من در این پروژه جناب آقای مهندس مطبوع قربانی گرامی که با دلگرمی خود موجبات تسهیل در امر اجرای پایان نامه را شدند هم کمال تشکر را دارم.

تعهد نامه

اینجانب مهدی گودرزی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد-سرامیک دانشکده مهندسی شیمی و مواد دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی تاثیر پوشش هادی سرامیکی بر روی عملکرد و خواص صفحات دو قطبی تیتانیومی مورد استفاده در پیل های سوختی پلیمریتحت راهنمائی دکتر مجید محمدی متعهد می شوم .

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
 - در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدر ک یا امتیازی
 در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام «
 دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایح اصلی پایان نامه تأثیر گذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده
 است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
 - در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا
 استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاريخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
 - استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

در این تحقیق تاثیر تشکیل پوشش نیترید تیتانیوم با استفاده از روش اسپاترینگ بر روی خواص تیتانیوم مورد استفاده در صفحات دو قطبی پیل سوختی پلیمری مورد بررسی قرار گرفت. به همین منظور عملیات پوشش دهی با استفاده از تیتانیوم خالص در اتمسفر گاز آرگون و نیتروژن با خلوص بالا انجام شد. یوشش نیترید تیتانیوم با ضخامت ۳۵۰۰m ه ۳۵۰۰m و ۵۰۰۰m به ترتیب در زمانهای ۱۲۰، ۱۵۵ و ۱۸۰ دقیقه روی زیر لایه ایجاد گردید. در طول فرآیند پوشش دهی گازهای نیتروژن و آرگون با نسبت ۱۲ به ۱ بر روی نمونه ها جریان یافت. با استفاده از آنالیز XRD فازهای موجود در پوشش شناسایی شد و مقاومت به خوردگی نمونه ها توسط آزمون پلاریزاسیون پتانسیل متغیر در محلول نیم مولار HF و HzSO4 و HF بررسی گردید. نتایج XRD نشان داد که در هر سه ضخامت سطح نمونه ها شامل فاز نیترید تیتانیوم می باشد. بررسی های SEM سطح مقطع نمونه ها نشان داد لایه نیترید تیتانیوم با چسبندگی مناسب روی زیرلایه تیتانیومی شکل گرفته و اندرکنش بین نیتروژن موجود در محفظه با تيتانيوم منجر به شكل گيري يک منطقه نفوذي با چسبندگي مناسب بين فصل مشترک زيرلايه و پوشش می شود. با افزایش زمان پوشش دهی ضخامت پوشش نیز افزایش می یابد. بر اساس نتایج آزمون EDS عناصر تیتانیوم و نیتروژن با نسبت اتمی برابر در پوشش نمونه ها ایجاد گردید. بررسی مقاومت به خوردگی نمونه ها نشان داد که ایجاد پوشش نیتریدی باعث افزایش مقاومت به خوردگی می شود و همچنین افزایش ضخامت نمونه ها از ۲۰۰nm به ۵۰۰nm منجر به بهبود آشکار در مقاومت به خوردگی نمونه ها می شود. به گونه ای که چگالی جریان خوردگی از ۶/۲۹µA/cm² برای نمونه بدون توان به تشکیل فازهای نیتریدی در سطح مرتبط دانست. خواص خوردگی پوشش ایجاد شده در این تحقیق با نمونه بدون پوشـش تیتانیوم مقایسـه شـد. برای بدسـت آوردن پارامترهای بهینه در تولید اســتک پیل سـوختی، مقاومت تماسـی^۱ ICR میان نمونه ها و لایه نفوذی گاز کربنی، در فشـارهای مختلف اندازه گیری شد با افزایش ضخامت پوشش اعمال شده و همچنین اعمال پوشش بر روی تیتانیوم بدون پوشــش مقاومت تماســی از ۳Ω.cm² در نمونه ۲۰۰nm به ۳Ω.cm²در نمونه ۵۰۰nm کاهش یافت .

كلمات كليدى: پيل سوختى، صفحات دوقطبى، اسپاترينگ، پوشش نيتريد تيتانيوم، مقاومت تماسى، مقاومت خوردگى.

¹ Impact Contact Resistance

فصل اول مقدمه
فصل دوم
مروری بر منابع
۶-۱-۲ پیل سوختی
۲-۲- تاریخچه پیل سوختی
۲-۳- معرفی انواع پیل سوختی
۲-۴- اجزای پیل سوختی
۲-۵- معرفی خواص مواد مورد استفاده برای ساخت صفحات دوقطبی
۲-۶- دستهبندی صفحات دوقطبی BP
۲-۶-۲- گرافیت غیرمتخلخل
۲-۶-۲- کامپوزیتهای پلیمری
۲-۶-۳ مواد فلزی
۲-۷- روش اسپاترینگ
۲۵۲ مقدمه
۲-۷-۲ مصارف اسپاترینگ
۲-۷-۳ مکانیزم فرآیند
۲-۷-۲- کاربردهای اسپاترینگ
۸-۲- خواص و کاربردهای TiN
۳۹
۲-۹- پژوهشهای صورت گرفته تا کنون
فصل سوم
روش تحقيق
۵۴
۵۵۵۰- پوشش دهی نمونه ها به وسیله ی دستگاه اسپاترینگ۵۵
۵۲-۳- بررسی فازهای بلورین با استفاده از روش پراش اشعه ایکس۵۷
۲-۴- آنالیز شیمیایی و ارزیابی محل شکلگیری لایه TiN با استفاده ازمیکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM)

فهرست مطالب

۵۸.	۵-۳- بررسی مقاومت به خوردگی
۶۱.	۳-۶- بررسی مقاومت تماسی (ICR)
۶۳.	فصل چهارم
۶۳.	نتايج و بحث
۶۴.	۴-۱- نتایج پراش اشعه ایکس (XRD)
٧٠.	۴-۲- نتایج مربوط به آزمون مقاومت تماسی ICR
٧۶.	۴–۴– نتایج آزمون مقاومت به خوردگی
۸۲.	۴-۵- نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM)
۸۷.	۴-۶- نتایج آنالیز پراش انرژی پرتوایکس (EDS)۴
۹۳.	فصل پنجم
۹۳.	نتیجه گیری و پیشنهادها
۹۴.	۵–۱–نتیجه گیری
۹۷.	فصل ششم
۹۷.	مراجع

فهرست شكلها

۶.	شکل(۳–۷) نمای کلی الکترودهای مورد استفاده
۶.	شکل(۳-۸) شمای کلی دستگاه های مورد استفاده در تست خوردگی
۶١	شکل(۳-۹)شماتیک آزمون مقاومت تماسی.
۶۵	شکل (۴–۱) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه پوشش شده ۲۰۰ نانومتر به روش اسپاترینگ
بد	شکل (۴-۲) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه پوشش شده ۲۰۰ نانومتر به روش اسپاترینگ در مقایسه با تیتانیوم نیتری
۶۵	و تيتانيوم
99	شکل (۴–۳) مقایسه تطابق پیک های نمونه ۲۰۰ نانومتر و پیک مرجع تیتانیوم و تیتانیوم نیترید
99	شکل (۴-۴) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه پوشش شده ۳۵۰ نانومتر به روش اسپاترینگ
۶۷	شکل (۴-۵) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه پوشش شده ۳۵۰نانومتر به روش اسپاترینگ
۶۷	شکل (۴–۶) مقایسه تطابق پیک های نمونه ۳۵۰ نانومتر و پیک مرجع تیتانیوم و تیتانیوم نیترید
۶۸	شکل (۴–۷) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه پوشش شده ۵۰۰ نانومتر به روش اسپاترینگ
۶۸	شکل (۴–۸) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه پوشش شده ۵۰۰ نانومتر به روش اسپاترینگ
۶٩	شکل (۴–۹) مقایسه تطابق پیک های نمونه ۵۰۰ نانومتر و پیک مرجع تیتانیوم و تیتانیوم نیترید
۷۴	جدول (۴–۱) مقادیر بدست آمده برای نمونه های مختلف در آزمون مقاومت تماسی
۷۴	شکل (۴-۱۰) مقاومت تماسی نمونه ۵۰۰ نانومتری در فشارهای مختلف
۷۵	شکل (۴–۱۱) مقاومت تماسی نمونه ۳۵۰ نانومتری در فشارهای مختلف
۷۵	شکل (۴–۱۲) مقاومت تماسی نمونه ۲۰۰ نانومتری در فشارهای مختلف
٧۶	شکل (۴–۱۳) مقایسه مقدار مقاومت تماسی نمونه های مختلف با یکدیگر
۷۷	جدول(۴-۲) نتایج تست خوردگی بدست آمده برای نمونه های مختلف
	شکل (۴–۱۴) نمودار نتایج تست پلاریزاسیون پتانسیل متغیر برای نمونه با ضخامت ۲۰۰نانومتر پوشش تیتانیوم
۷۷	نيتريد
	شکل (۴–۱۵) نمودار نتایج تست پلاریزاسیون پتانسیل متغیر برای نمونه با ضخامت ۳۵۰ نانومتر پوشش تیتانیوم
γ٩	نيتريد.
	شکل (۴–۱۶) نمودار نتایج تست پلاریزاسیون پتانسیل متغیر برای نمونه با ضخامت ۵۰۰ نانومتر پوشش تیتانیوم
γ٩	نيتريد
٨٠	شکل (۴–۱۷) نمودار نتایج تست پلاریزاسیون پتانسیل متغیر برای زیر لایه تیتانیومی
	شکل (۴–۱۸) نمودار نتایج تست پلاریزاسیون پتانسیل متغیر برای زیر لایه بدون پوشش(bare)، نمونه ۲۰۰ نانومتر،
۸١	۳۵۰ نانومتر و ۵۰۰ نانومتر پوشش تیتانیوم نیترید۳۵۰ نانومتر و ۵۰۰ نانومتر
٨٢	شکل (۴–۱۹) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه ۲۰۰ نانومتر
٨۵	شکل (۴-۲۰) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه ۳۵۰ نانومتر
٨۶	شکل (۴–۲۱) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه ۵۰۰ نانومتر
	شکل (۴–۲۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در بزرگنمایی ۱۰۰۰۰۰برابر را برای نمونه های الف) ۲۰۰،ب)
٨٧	۳۵۰و ج) ۵۰۰۵نانومتر

٨٨	شکل (۴–۲۳) آنالیز EDS از نمونه با پوشش ۲۰۰ نانومتر
٨٨	جدول (۴–۳) نتایج آنالیز EDS از نمونه با پوشش ۲۰۰ نانومتر.
٨٩	شکل (۴-۲۴) آنالیز EDS از نمونه با پوشش ۳۵۰ نانومتر
٩٠	جدول (۴-۴) نتایج آنالیز EDS از نمونه با پوشش ۳۵۰ نانومتر.
۹۱	شکل (۴–۲۵) آنالیز EDS از نمونه با پوشش ۵۰۰ نانومتر
۹۱	جدول (۴-۵) نتایج آنالیز EDS از نمونه با پوشش ۵۰۰ نانومتر.

فهرست جدولها

۲١	جدول (۲-۱) انواع مختلف کامپوزیتهای کربنی مورد استفاده در ساخت صفحات دو قطبی
٣٩	جدول(۲-۳) خواص فیزیکی نیترید تیتانیم (TiN) در حالت بالک
۷ź	جدول (۴–۱) مقادیر بدست آمده برای نمونه های مختلف در آزمون مقاومت تماسی
۷١	جدول(۴–۲) نتایج تست خوردگی بدست آمده برای نمونه های مختلف
٨/	جدول (۴-۳) نتایج آنالیز EDS از نمونه با پوشش ۲۰۰ نانومتر
٩.	جدول (۴-۴) نتایج آنالیز EDS از نمونه با پوشش ۳۵۰ نانومتر
٩١	جدول (۴-۵) نتایج آنالیز EDS از نمونه با پوشش ۵۰۰ نانومتر

فصل اول مقدمه

پیلهای سوختی یک تکنولوژی بسیار مهم در کاربردهای بالقوه و گسترده مانند منابع برق کوچک، تجهیزات کمکی، انرژی لازم در صنایع حمل و نقل، منبع نیروی ثابت در ساختمانها و به عنوان منبع اصلی انرژی برق، می باشند. این کاربردها به طور گستردهای در صنایع مختلف به صورت جهانی نمود پیدا میکنند.

به دلیل دوستدار محیط زیست بودن و آسیب بسیار کم پیلهای سوختی به محیط زیست و قابلیت پایین آوردن مخاطرات زیست محیطی، این منابع به عنوان جانشین اصلی موتورهای دیزلی و احتراق داخلی که صدمات جبرانناپذیری را به محیط پیرامون ما میزنند، مطرح هستند. درست مانند موتورهای احتراق داخلی، پیلهای سوختی از منابعی به عنوان سوخت در فرآیند تولید انرژی خود استفاده می-نمایند. با این تفاوت که مانند باتریها، انرژی را به صورت مستقیم و بدون نیاز به فرآیندهای واسطه، به نیروی برق تبدیل مینمایند. به دلیل آلودگی محیطی در حد صفر و قابلیت تجمعی و جداپذیری، این منابع انرژی دارای جذابیتهای زیادی از دید محققین حوزهی انرژیهای پاک هستند. در رابطه با سوختهای هیدروژنی، پیلهای سوختی هم اکنون نقش مهمی را ایفا مینمایند و به عنوان یکی از صنایع مهم مصرف کننده این سوختها شناخته میشوند.

یکی از اولین کاربردهای پیلهای سوختی مذکور تامین انرژی لازم برای وسایلی نظیر کولر، بخاری، رادیو و غیره در اتومبیلهای سنگین است. در حالیکه اینگونه اتومبیلها درجا کار نمی کنند بلکه در حال حرکت هستند. زیرا اگر انرژی لازم برای این وسایل در حالت درجا کار کردن از موتور گرفته شود مشکلی بوجود نمی آید. اما اگر اتومبیل در حال حرکت باشد مقداری از نیروی موتور به جای اینکه صرف جلو بردن اتومبیل شود صرف به کار انداختن این وسایل می شود. به هر ترتیب ضرورت انتخاب جایگزین مناسب، ارزان قیمت و تمیز برای سوختهای فسیلی آشکار است. از جمله انرژیهای مطرح، انرژی الکتریکی تولید شده به وسیله پیلهای سوختی است، که به دلیل بازدهی بسیار بالا و عدم آلایندگی محیط زیست و نیز مصرف هیدروژن به عنوان سوخت، در حال حاضر راه حل مناسبی جهت عبور از

تنگنای انرژی و آلودگی محیط زیست میباشد. گاز هیدروژن را میتوان از منابع انرژی تجدیدپذیر و تجدیدناپذیر بدست آورد، امروزه اقتصادیترین روش تولید هیدروژن استفاده از گاز طبیعی است. پیلهای سوختی بسیار کمتر از سوختهای فسیلی باعث الودگی هوا میشوند، چون تنها خروجی انها آب خالص است در صورتی که از متانول بعنوان سوخت استفاده شود، آلایندههای خروجی مقدار بسیار ناچیزی منوکسیدکربن و اکسیدهای نیتروژن هستند که در حین تبدیل سوخت حاصل می شوند. بازدهی پیلهای سوختی حدود سه برابر موتورهای احتراق داخلی است (بازدهی پیل سوختی ۴۰ تا ۶۰ درصد است، در حالی که بازدهی خودروهای دارای موتور احتراق داخلی، کمتر از ۱۷ درصد میباشد). پیلهای سوختی دارای قسمت یا قسمتهای متحرک نیستند، بنابراین به تعمیر یا تعویض قطعات احتیاج ندارند. صدای ناشی از کار پیلهای سوختی بسیار کمتر از صدای موتور خودروهای احتراق داخلی است و احتمال انتقال پیل سوختی از یک خودرو از کار افتاده به خودرو دیگر وجود دارد. ابعاد استفاده از پیلهای سوختی بسیار گسترده است، به عنوان مثال می توان از آنها در زیردریاییها، سفینههای فضایی، کشتیها، هواپیماها و غیره استفاده نمود و یا آنها را در خودروها اعم از اتوبوسها، کامیونها، مینیبوسها و سواریها بکار برد. پیل های سوختی با الکترولیت پلیمری(PEFC) که هم چنین با نام پیل های سوختی با غشاء پلیمری (PEMFC)^۲، نیز شناخته می شوند، پیل هایی با دمای کاری پایین (معمولا کم تر از $^{\circ}$ ۲۰۰) هستند که دارای یک غشاء پلیمری خاص می باشند. بدلیل دمای پایین کاری، راه اندازی سریع و قابل حمل بودن، کاربرد این دسته در میکرو پیلها و در صنعت حمل ونقل بسیار مطلوب میباشد. صفحات دو قطبی، کلیدی ترین جز سیستم پیل سوختی می باشد. به دلیل انکه سل های مختلف الکتریکی را به هم متصل می کند،گازهای واکنشگر را برای آند و کاتد فراهم می کند و محصولات واکنش را از سل خارج می کند. صفحات دو قطبی در ابتدا از گرافیت با دانسیته بالا ساخته می شدند، اما در فلزات هدایت الکتریکی بالایی دارند و به راحتی ماشین کاری می شوند. فلزات متخلخل نبوده و

¹ Polymer Exchange Fuel Cell

² Proton Exchange Membrane Fuel Cell

لذا قطعات نازک فلزی میتواند واکنش دهنده ها را از یکدیگر جدا نگه دارد. مهمترین عیب فلزات چگالی بالا و استعدادشان برای خوردگی میباشد. چرا که اتمسفر داخل پیل سوختی پلیمری خورنده بوده و شامل بخار آب، اکسیژن، محیط اسیدی الکترولیت و گرما میباشد. با توجه به اینکه ماشین کاری شیار برروی صفحات فلزی انرژی و هزینه بر است، لذا بهتراست که از فلزات فوم شده برای ساخت مسیرهای جریان هوا و سوخت استفاده گردد. فلزات فوم شده دارای ساختاری شبیه ابر با فضاهای خالی بسیار کوچک میباشند. تیتانیوم برای این منظور مناسب میباشد. مقاومت الکتریکی تیتانیوم ۳۰ برابر کمتر از گرافیت بوده و در صورت پوشش دادن آن با نیترید تیتانیوم مقاومت بسیار خوبی در برابر خوردگی از خود نشان میدهد.

در این پژوهش در فصل مروری بر منابع مطالعاتی، در مورد پیلهای سوختی و انواع آن، پیل سوختی پلیمری(PEMFC) و اجزای آن، صفحات دو قطبی و رسوب دهی شیمیایی از فاز بخار به روش کندوپاش توضیحاتی داده شده است. در ادامه کار بردهای فرآیند کندوپاش^۱ و خواص پوششهای TiN لایه نشانی شده مورد بررسی قرار گرفته وکاربردهای این پوششها مورد مطالعه قرار گرفته است. در نهایت مسایل مربوط به تست خوردگی و نحوه بدست آوردن پارامترهای آن بررسی شده است. در فصل سوم روش کلی انجام آزمایشها، مشخصات مواد اولیه استفاده شده، پوشش دهی نمونه ها به روش اسپاترینگ، نتایج مربوط به آزمایش پراش اشعه ایکس(XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM)، شرایط آزمون مقاومت به خوردگی و آزمون مقاومت تماسی شرح داده شده است. در فصل پنجم از مون مقاومت به خوردگی و آزمون مقاومت تماسی شرح داده شده است. در فصل پنجم از مون مقاومت به خوردگی و آزمون مقاومت تماسی شرح داده شده است. در فصل پنجم از مایشهای انجام شده مورد بحث و تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. در نهایت در فصل پنجم از مایشهای انجام شده مورد بحث و تجزیه و تحلیل قرار گرفته است. در نهایت در فصل پنجم

¹ Sputtering

فصل دوم مروری بر منابع

۲-۱- پیل سوختی

پیل سوختی واحدی است که بوسیله واکنش شیمیایی برق تولید میکند. هر پیل سوختی دو عدد الکترود دارد که یکی مثبت و دیگری منفی میباشد که به طور عام کاتد و آند نامیده می شوند. واكنشهايي كه توليد الكتريسيته ميكنند در الكترودها اتفاق ميافتد. همچنين هر پيل سوختي يک الکترولیت دارد که ذرات دارای بار الکتریکی را از یک الکترود به الکترود دیگر منتقل میکند و یک كاتاليست كه انجام واكنش در الكترودها را تسريع ميكند. با اين حال بر خلاف باترىها، كاهندهها و اکسیدکنندهها برای تولید انرژی پیوسته و ادامه یافتن فرآیند، باید به طور مستمر با سوخت جدید جایگزین شوند. پیلهای سوختی شباهت بسیاری به الکترولیزها دارند. در اصل برخی از پیلهای سوختی که دارای مصارف ذخیره انرژی هستند، دقیقا بر عکس فرآیند الکترولیز عمل می کنند. پیلهای سوختی سريع و تميز بوده و محصول جانبي آنها آب دياكسيد كربن و گاهي نيتروژن ميباشد. در باتريها الکترودها در طول شارژ یا دشارژ دچار تغییر شیمیایی میشوند. اما در پیل سوختی از آنجا که الکترود ها كاتاليزور هستند دچار تغيير شيميايي نميشوند. سازه و بدنه اصلي پيل سوختي از الكتروليت، الكترود آند و الکترود کاتد تشکیل شده است. نمای کلی یک پیلسوختی به همراه گازهای واکنش دهنده و توليد شده و مسير حركت يونها در شكل(۲-۱) ارائه شده است . در واقع فرآيند درون پيلهاي سوختي می تواند از بسیاری از سوختها به عنوان منبع تامین انرژی استفاده کند، که در این میان می توان از سوختهای مصرفی رایج و یا هیدروژن به عنوان عامل احیا کننده و از اکسیژن به عنوان عامل اکسیدکننده در فرآیند، استفاده نمود.

اغلب پیلهای سوختی از قسمتهایی تشکیل شدهاند که شامل:

واحدهای سازنده، که در واقع هرکدام واحدهایی هستند که فرآیند الکتروشیمیایی در آنها رخ میدهد و از اجزای اصلی تشکیل دهندهی پیل سوختی هستند. انباره ^۱، که از به هم متصل شدن هر کدام از واحدها به صورت الکتریکی و مکانیکی به یکدیگر تشکیل می شود.

ساختار فیزیکی اصلی پیلهای سوختی یا همان پیکره اصلی، شامل لایههای الکترولیتی است که با سوخت خالص به عنوان کاتد و آند، در ارتباط هستند [1].



شکل (۲-۱) شمای کلی یک سلول سوختی [2].

به طور معمول، سوخت گازی شکل به طور مستمر به درون محفظه آند (الکترود منفی) تزریق می شود و اکسیژن هم به عنوان عامل اکسیدکننده، در سمت دیگر محفظه که کاتد (الکترود مثبت) نام دارد، تزریق می شود و فرآیند الکتروشیمیایی بر روی الکترودها صورت گرفته که منجر به تولید جریان الکتریکی می گردد.

¹ Stack

پیلهای سوختی ساختار و اجزایی بسیار شبیه به باتریها دارند، تفاوت آنها با باتریها، در برخی ویژگیها است. باتریها مخزنهای انرژی هستند و انرژی را بر اساس واکنشهایی که امکان رخ دادن دارند، در خود ذخیره میکنند و میزان انرژی ذخیره شده به میزان سوخت ذخیره شده در آنها وابسته است.

در باتریهای شارژ شونده، پس از تمام شدن تمامی واکنشهای شیمیایی که منجر به تولید الکتریسیته می شوند، این باتریها به منابع خارجی متصل می شوند تا واکنش عکس واکنش درون آنها در حالت دی شارژ اتفاق افتد و پس از جدا شدن از منبع می توانند دوباره تولید الکتریسیته کنند.

از سمتی دیگر پیلهای سوختی مبدلهای انرژی هستند که به صورت تئوری قابلیت تولید پیوسته انرژی را به شرط تامین سوخت، دارا میباشند. شکل(۲-۲) شماتیکی ساده از پیل سوختی و نحوه عملکرد آن را نشان میدهد. در عمل به دلیل خوردگی پیل و افزایش مقاومت الکتریکی واحدهای سازنده، شاهد تعریف عمر مفید برای پیلهای سوختی هستیم که منجر به پایین آمدن زمان آماده به کار و کاربرد این مبدلها می گردد [۳].



شکل (۲-۲) نمای کلی یک پیل سوختی به همراه گازهای واکنش دهنده و تولید شده و مسیر حرکت یونها [۳].

این نکته قابل ذکر است که نوع یونها و مسیر حرکت آنها، تحت تاثیر محل تولید و تخلیه آب، میتوانند متفاوت باشند. یونها میتوانند مثبت یا منفی باشند، بدین معنا که حاملها میتوانند بار مثبت و یا منفی را حمل کنند که بار منفی به معنای الکترون اضافه در یونها و بار مثبت به کمبود الکترون میباشد.

سوخت گازی یا اکسیدکننده ^۱از میان سطح آند و یا کاتد، در مقابل الکترولیت جریان یافته و با اکسید کردن سوخت در طی یک واکنش الکتروشیمیایی، منجر به تولید الکتریسیته می شود که به طور معمول هیدروژن در این نقش قرار دارد و اکسیژن معمولا با شرکت کردن در یک واکنش کاهشی در نقطه مقابل قرار می گیرد [3].

از نظر تئوری، هر مادهای که به صورت شیمیایی قابل اکسید شدن باشد و بتوان آن را به صورت پیوسته (به صورت سیال) به پیلسوختی تزریق کرد، میتواند به عنوان سوخت در الکترود آند پیلسوختی مورد استفاده قرار گیرد. به طور مشابه ماده اکسید کننده سیالی است که بتواند با نرخ مناسبی احیا شود. گاز هیدروژن به دلیل تمایل واکنش دهندگی بالا به همراه چگالی انرژی بالا به عنوان سوخت ایدهآل در پیلسوختی مورد استفاده قرار میگیرد. هیدروژن را میتوان از تبدیل هیدروکربنها از طریق واکنش کاتالیستی، تولید و به صورتهای گوناگون ذخیرهسازی نمود [2]. رایج ترین اکسید کننده، اکسیژن گازی است که به طور اقتصادی از اکسیژن موجود در هوا برای کاربردهای به غیر از هوا فضا، مورد

همان طور که در شکل(۲-۳) مشاهده می شود، سه لایه رابط درون پیل مابین اکسید کننده و کاهنده قرار می گیرند که شامل الکترولیت و لایه های کاتالیست روی الکترودهای متخلل می باشند . طبیعت

¹ Oxidant

این لایههای رابط نقشی اساسی را در بازده الکتروشیمیایی پیل سوختی، علیالخصوص در پیلهای با الکترولیت مایع ایفا مینماید [2].



شکل (۲-۳) قسمتهای اصلی یک پیل سوختی [2].

در اینگونه پیلهایسوختی، گازهای واکنش دهنده از میان یک لایه نازک الکترولیت که سطح الکترودهای متخلخل را پوشانده است عبور کرده و واکنش الکتروشیمیایی مناسب روی سطح الکترود در مربوطه انجام میشود. چنانچه الکترود متخلخل حاوی مقادیر بیش از حد الکترولیت باشد الکترود در اصطلاح غرق شده و به این ترتیب انتقال واکنشگرهای گازی محلول در الکترولیت به مکانهای واکنش محدود میشود در نتیجه عملکرد الکتروشیمیایی الکترود متخلخل تضعیف میشود. لذا ضروری است که در ساختار الکترودهای متخلخل یک تعادل مناسب بین الکترود، الکترولیت و فاز گازی ایجاد شود. تلااشهای اخیر جهت بهبود عملکرد واکنش الکتروشیمیایی، کاهش هزینههای تولید، کاهش ضخامت اجزای پیلسوختی و در عین حال اصلاح و بهبود ساختار الکترودها و فاز الکترولیت میمرکز شده است. الکترولیت با هدایت یونها بین الکترودها سبب تکمیل مدار الکتریکی پیلسوختی میشود [4]. الكتروليت يك مانع فيزيكى بين سوخت و گاز اكسيژن ايجاد مىكند و مانع اختلاط مستقيم آنها مىشود. وظيفه صفحات الكترود متخلخل در پيل سوختى شامل موارد زير است [1]:

۱_ ایجاد یک سطح فعال و مناسب که واکنشهای الکتروشیمیایی روی این سطوح انجام میشود.

۲_ هدایت یونهای حاصل از واکنش به داخل یا خارج از ناحیه تبادل سه فازی و انتقال الکترونهای تولیدی به مدار خارجی (الکترودها باید هدایت الکتریکی خوبی داشته باشد).

برای افزایش سطح تماس واکنش دهندهها با کاتالیست لازم است که ساختار الکترود، متخلخل بوده و میزان سطح در دسترس و پوشش داده شده توسط کاتالیست نسبت به حجم الکترود زیاد باشد. ساختار متخلخل، دسترسی راحت اجزاء واکنش دهنده به مراکز فعال را میسر میسازد. نرخ واکنشهای الکتروشیمی با افزایش دما افزایش پیدا می کند، لذا خاصیت کاتالیزوری الکترودها در پیلهای سوختی دما پایین از اهمیت بیشتری در مقایسه با پیل سوختی دما بالا برخوردار است. الکترودهای متخلخل معنا دما پین از اهمیت بیشتری در مقایسه با پیل سوختی دما بالا برخوردار است. الکترودهای متخلخل می باید در هر دو طرف تماس با الکترولیت و گازهای واکنش دهنده، نفوذپذیر باشند تا حدی که توسط باید در هر دو هرف تماس با الکترولیت و گازهای واکنش دهنده، نفوذپذیر باشند تا حدی که توسط باید در هر دو طرف تماس با الکترولیت و گازهای واکنش دهنده خشک نشوند [5]. در نهایت این تلاشها منجر باین شد که پیلهای سوختی جامد اکسیدی مورد بررسی قرار گیرند. همانطور که گفته شد تلاش می شود تا انرژی لازم برای فعالیت وسایل اتومبیلها که در حال حرکت هستند از پیلها گرفته شود. اما تلاش می شود تا همه دستگاههای اتومبیلها که در حال حرکت هستند از پیلها گرفته شود. اما تلاش می شود تا همه دستگاههای اتومبیل (از قبیل پمپها، فنها و ...) که به صورت مکانیکی تغذیه می شوند از این به بعد به صورت الکتریکی تغذیه شوند. زیرا هم باعث کاهش آلودگی صوتی می شود و ...) می شوند از این به بعد به صورت الکتریکی تغذیه هم در مصرف حدود ۸٪ سوخت صرفهجویی می شود [4].

۲-۲- تاریخچه پیل سوختی

سر هامفری دیول در سال ۱۸۲۰ میلادی پیل سوختی بسیار سادهای ساخت. گرچه این اختراع با اهمیت تلقی نشد اما پیل سوختی او امکان تولید شوک الکتریکی بسیار سادهای را فراهم کرد. کریستیان فردریش دانشمند سوئیسی در ژانویه ۱۸۳۹ میلادی مقالههایی با عنوان پیل سوختی اکسیژن- هیدروژن

در مجله فلسفیکال منتشر کرد. در همان سال سر ویلیام روبرت گرو پدرپیل سوختی در مورد روش اتصال سری- موازی کردن باطری روی پلاتینیوم تحقیق می کرد. سر ویلیام گرو مخترع و فیزیکدان از اهل انگلستان برای اولین بار نظریه تولید برق توسط پیلهای سوختی را در این سال تجربه کرد. او آزمایشاتی در مورد تولید اکسیژن و هیدروژن از الکترولیز آب انجام میداد. گرو مشاهده کرد اگر جریان منبع تغذیه در این آزمایش قطع گردد جریان کوچک ولی قابل اندازه گیری در جهت مخالف جاری می شود. او کشف کرد علت این جریان کوچک واکنش بین هیدروژن و اکسیژن و الکترولیت است. او برای اولین بار در فوریه ۱۸۳۹ برای آزمایش این تئوری دو الکترود از جنس پلاتینیم را در دو ظرف جداگانه قرار داد، یکی از ظرفها شامل هیدروژن و دیگری شامل اکسیژن بود. وی دو ظرف را در اسید سولفوریک غوطهور کرد، جریان معین بین دو الکترود جاری شد. گرو برای افزایش ولتاژ تولیدی پیل خود تعدادی از این تجهیزات را سری کرد. او این وسیله را برای اولین بار باطری گازی نامید. واژه پیل سوختی در سال ۱۸۸۹ توسط لودویک مند و چارلز لنجر به کار گرفته شد. آنها نوعی پیل سوختی که هوا و سوخت ذغال سنگ را مصرف می کرد، ساختند. تلاشهای متعددی در اوایل قرن بیستم در جهت توسعه پیل سوختی انجام شد که به دلیل عدم درک علمی مسئله هیچ یک موفقیت آمیز نبود. علاقه به استفاده از پیل سوختی با کشف سوختهای فسیلی ارزان و رواج موتورهای بخار کمرنگ گردید. فصلی دیگر از تاریخچه تحقیقات پیل سوختی توسط فرانسیس بیکن از دانشگاه کمبریج انجام شد. او در سال ۱۹۳۲ بر روی ماشین ساخته شده توسط مند و لنجر اصلاحات بسیاری انجام داد. این اصلاحات شامل جایگزینی کاتالیست گرانقیمت پلاتین با نیکل و همچنین استفاده از هیدروکسیدپتاسیم قلیایی به جای اسيد سولفوريک به دليل مزيت عدم خورندگي آن بود. اين اختراع که اولين پيلسوختي قليايي بود، بیکن سل نامیده شد. او ۲۷ سال تحقیقات خود را ادامه داد تا توانست یک پیل سوختی کامل و کارا ارائه نماید. بیکن در سال ۱۹۵۹ پیلسوختی با توان ۵ کیلو وات را تولید نمود که میتوانست نیروی محرکه یک دستگاه جوشکاری را تامین نماید. تحقیقات جدید در این عرصه از اوایل دهه ۶۰ میلادی با اوج گیری فعالیت های مربوط به تسخیر فضا توسط انسان آغاز شد. مرکز تحقیقات ناسا در پی تامین نیرو جهت پروازهای فضایی با سرنشین بود. ناسا پس از رد گزینههای موجود نظیر باطری (به علت سنگینی)، انرژی خورشیدی (به علت گران بودن) و انرژی هستهای(به علت ریسک بالا) پیل سوختی را انتخاب نمود. تحقیقات در این زمینه به ساخت پیل سوختی پلیمری توسط شرکت جنرال الکتریک منجر گردید. ایالات متحده فنآوری پیل سوختی را در برنامه فضایی جمینی استفاده نمود که اولین کاربرد تجاری پیل سوختی بود [6].



پرت و ویتنی^۱ دو سازنده موتور هواپیما پیلسوختی قلیایی بیکن را به منظور کاهش وزن و افزایش طول عمر اصلاح نموده و آن را در برنامه فضایی آپولو به کار بردند. در هر دو پروژه پیلسوختی به عنوان منبع انرژی الکتریکی برای فضاپیما استفاده شدند. اما در پروژه آپولو پیلهای سوختی برای فضانوردان آب آشامیدنی نیز تولید میکرد. پس از کاربرد پیلهای سوختی در این پروژهها، دولتها و شرکتها به این فنآوری جدید به عنوان منبع مناسبی برای تولید انرژی پاک در آینده توجه روز افزونی نشان دادند. از سال ۱۹۷۰ فنآوری پیل سوختی برای سیستمهای زمینی توسعه یافت. تحریم نفتی از سال ۱۹۷۹– واردات نفتی گشت. در طول دهه ۸۰ تلاش محققین بر تهیه مواد مورد نیاز، انتخاب سوخت مناسب و

¹ Paret and Vitney

کاهش هزینه استوار بود. همچنین اولین محصول تجاری جهت تامین نیرو محرکه خودرو در سال ۱۹۹۳ توسط شرکت بلارد ارائه شد [6].

۲-۳- معرفی انواع پیل سوختی

انواع مختلفی از پیلهای سوختی وجود دارد که هر یک تا حدودی متفاوت عمل میکنند ولی بطور عمومی اتمهای هیدروژن در آند وارد پیل سوختی میشوند جایی که یک واکنش شیمیایی آنها را از الكترونهایشان جدا می كند اتمهای هیدروژن در این حالت یونیزه هستند و حامل بار الكتریكی مثبت میباشند. الکترودهای دارای بار منفی باعث تولید جریان در سیمها میشوند که اگر جریان AC نیاز باشد جریان DC خروجی از پیل سوختی باید از یک واحد تبدیل کننده بنام مبدل عبور کند. اکسیژن در کاتد وارد پیل سوختی می شود و با الکترونهایی که از مدار الکتریکی میآیند ترکیب شوند. الکترولیت باید اجازه عبور بین آند و کاتد را فقط به یونهای معین و از پیش انتخاب شده بدهد. اگر الكترونهاي آزاد يا مواد ديگري بتوانند از بين الكتروليت عبور كنند ميتوانند واكنش شيميايي رادر هم بگسلند. تا زمانی که یک پیل سوختی از نظر هیدروژن و اکسیژن تأمین شود الکتریسیته تولید خواهد کرد. اساس کار یک پیل سوختی برای توضیح دادن ساده به نظر میرسد ولی ساخت آن در عمل با هزینه پایین و بازدهی بالا واقعا پیچیده میباشد [7]. دانشمندان و مخترعین انواع مختلفی از پیلهای سوختی را در اندازههای مختلف برای بدست اوردن بازدهی بیشتر و یافتن جزئیات تکنولوژیکی طراحی کردهاند. بسیاری از انتخابهایی که پیش روی سازندگان پیلهای سوختی وجود دارد مربوط به الكتروليت مىشوند. به عنوان مثال طراحي الكترودها و موادى كه در ساخت آنها بكار مىروند به نوع الكتروليت بستگي دارند. وقتي بيان مي شود پيل سوختي جامد اكسيدي در واقع منظور الكتروليت می باشد. چون الکترولیت از سرامیک که جامد است ساخته شده است. در واقع به این پیلها، پیلهای سوختی سرامیکی میگوییم. ماده سرامیکی به کار رفته به یونهای اکسیژن اجازه میدهد تا از میان ان عبور کند. همچنین در کاتد هوا دمیده می شود تا اکسیژن مورد نیاز مهیا شود. اکسیژن از کاتد الكترون مي گيرد و به يون تبديل مي شود و در الكتروليت باقي مي ماند [7]. يك ماده اصلاح كننده در پیل موجود است که سوخت را تبخیر می کند و یک کاتالیزور نیز سوخت بخار شده را به هیدروژن و مونواکسید کربن(CO) تجزیه می کند. این مخلوط گازی به سمت آند هدایت می شود. جنس آند متخلخل است. بنابراین مخلوط گازی می تواند با الکترولیت در تماس باشد. کربن منواکسید(CO) دچار اکسایش می شود (الکترون از دست می دهد) و با یون اکسیژن محلول در الکترولیت تر کیب می شود و دی اکسید کربن تولید می کند. همچنین هیدروژن هم با از دست دادن الکترون به پروتون تبدیل می شود. پروتون با یون اکسیژن تر کیب می شود و آب تولید می شود. سپس این مواد از طرف آند خارج می شوند. الکترونهای تولید شده در این واکنش اکسایش-کاهش باعث بوجود آمدن یک اختلاف پتانسیل در دو سر پیل می شود. این اختلاف پتانسیل ۴ ولت (DC) است اما می توان آن را به ۱۲ ولت یا حتی ولتاژ AT تبدیل کرد. پیل های سوختی را از نظر نوع الکترولیت بکار رفته می توان به ۲ نوع کلی زیر تقسیم کرد [7] ,[6]:

- ۱- پیل سوختی آلی
- ۲- پیل سوختی فلزی

پیلهای سوختی آلی را میتوان از لحاظ دمای عملکرد و میزان بازده به موارد زیر تقسیم نمود:

Phosphoric acid fuel cell (PAFC) بیل سوختی اسید فسفریک (PAFC)

alkaline fuel cell (AFC) پیل سوختی قلیایی -۲

۳- پیل سوختی کربنات مذاب (MCFC) (MCFC) سوختی کربنات مذاب

solid oxide fuel cell (SOFC) پیل سوختی اکسید جامد -٤

٥- پيل سوختي متانولي (DMFC) Direct methanol fuel cell

۲- پیل سوختی سرامیکی پروتونی

۷- پیلسوختی پلیمری

۲-۴- اجزای پیل سوختی یک تک واحد(Monocell) پیل سوختی پلیمری از اجزای زیر تشکیل شده است:

۱- صفحات دو قطبی(Bipolar plate)

۲- صفحات انتهایی(End plate)

۳- صفحات جمع کننده جریان(Collector plate)

٤- غشاى الكتروليتي يا MEA (Membrane Electrode Assembly)

غشای الکترولیتی شامل پلیمری از جنس نفیون ^۱است که مواد کاتالیستی آندی و کاتدی در دو طرف آن قرار گرفتهاند. به چند تک واحد پیل سوختی که در کنار یکدیگر بین دو صفحه انتهایی قرار گرفته و پیل واحد را تشکیل دهند توده پیل گفته می شود (شکل ۲–۱۱)[8].



شکل(۲-۵) اجزای اصلی یک استک پیل سوختی [8].

اولین لایه در پیل های سوختی صفحات قطبی هستند که به عنوان لایه نگهدارنده نیز شناخته می شوند. صفحات دوقطبی نقش های زیادی را در پیل سوختی بازی می کنند. آنها سوخت و اکسید کننده را در درون پیل سوختی پخش می کنند، جریان الکتریکی تولیدی را جمع آوری می کنند، آب را به بیرون هر پیل می برند، گازها را مرطوب می سازند و سلول ها را خنک نگه می دارند. به علت انجام این موارد به صورت همزمان، مواد و طراحی خاصی برای این صفحات نیاز می باشد. عموما طراحی های استفاده شده می تواند شامل شیارها و خطوط جریان مستقیم، مارپیچ، موازی و بهم پیوسته باشد. صفحات دو قطبی همچنین سهم موثری در تعیین حجم، وزن و هزینه یک توده پیل که متشکل از چند تک سل می باشد، دارند

صفحات دوقطبی سه وظیفه دیگر نیز بر عهده دارند[8]:

¹ Nafion

۲-۵- معرفی خواص مواد مورد استفاده برای ساخت صفحات دوقطبی موادی که برای ساخت صفحات دوقطبی در پیلهای سوختی پلیمری مورد استفاده قرار می گیرند، باید دارای مشخصههای زیر باشند:

امکان شکل پذیری یا ماشین کاری صفحات به منظور ایجاد شیارهایی با طرحهای مختلف بر روی هر دو طرف آن وجود داشته باشد تا توسط این شیارها، جریان هیدروژن(سوخت) و جریان اکسیژن(اکسیدان) به صورت یکنواخت در سطح موثر پیل توزیع شده و هم چنین قطرات آب به سمت مجرای خروجی پیل هدایت شوند [8].

> ۲-۶- دستهبندی صفحات دوقطبی BP انواع موادی که به عنوان صفحات دو قطبی مورد استفاده قرار گرفته اند عبارتند از:

> > ۱- مواد غیرفلزی: انواع گرافیت غیرمتخلخل(EK400,EK20 و...)

- ۲- كامپوزيتها: پليمر كربن، پليمر فلز
 - ۳- مواد فلزی: با پوشش و بدون پوشش

۲-۶-۱- گرافیت غیرمتخلخل به طور معمول، ماده اصلی که برای ساخت صفحات BP مورد استفاده قرار می گیرد، گرافیت طبیعی یا مصنوعی غیر متخلخل میباشد، زیرا پایداری شیمیایی خوبی در محیط پیل سوختی دارد.



شکل (۲-۶) طبقهبندی مواد مورد استفاده در ساخت صفحات BP در پیلهای PEM [9]. همچنین مقاومت الکتریکی گرافیت پایین بوده و در نتیجه تلفات الکتریکی کمی دارد ولی گرافیت دارای مشکلاتی است که از جمله آن میتوان به موارد ذیل اشاره نمود [9]:

الف-استحکام مکانیکی آن پایین است، استحکام فشاری گرافیت ۱۵۵ مگاپاسکال میباشد که در مقایسه با استحکام ۶۰۰ مگاپاسکال برای فولاد پایینتر است.

ب- قیمت آن بالا است، قیمت هر سانتیمتر مربع گرافیت EK20 با ضخامت mm ۶ در ایران(سال ۱۳۹۵)، ۱۶۲۵۰ ریال است.

پ- برای ایجاد شیارهای جریان بر روی سطح آن باید آن را ماشین کاری نمود که هزینه آن در تولید انبوه بالاتر از روشهای دیگر، نظیر استامپینگ⁽در صفحات فلزی یا قالبسازی و روش تزریق در ساخت صفحات کامپوزیتی است [10].

¹ stamping

۲-۶-۲- کامپوزیتهای پلیمری

هر چند نتایج استفاده از صفحات BP فلزی پوشش داده شده در آزمایشگاهها مطلوب بوده است، ولی به دلیل آنکه ممکن است عملیات پوشش دهی روی فلز در سطح تجاری و تولید انبوه به صورت کامل و مطلوب انجام نگیرد و همچنین به دلیل وزن بیشتر صفحات فلزی، امروزه بیشتر از صفحات JBP از جنس کامپوزیتهای پلیمری استفاده می گردد. کامپوزیتها سبک بوده و میتوانند در ترکیبها، شکلها و اندازههای متنوع قالب گیری شده و در پیل سوختی مورد استفاده قرار گیرند. صفحات کامپوزیت را میتوان به دو در توکیبها، شکلها و اندازههای متنوع قالب گیری شده و در پیل سوختی مورد استفاده قرار گیرند. صفحات کامپوزیت را میتوان به دو دسته پایه کربن و پایه فلز طبقهبندی نمود [11].

۲-۶-۲-۱- کامپوزیتهای پایه فلز آزمایشگاه ملی (Los Alamos) در امریکا صفحات دوقطبی از جنس یک نوع کامپوزیت پایه فلز متشکل از گرافیت متخلخل، پلی کربنات پلاستیک و فولاد زنگ نزن را پیشنهاد نموده است. بدین ترتیب با بهرهمندی از ارزان بودن گرافیت متخلخل در مقایسه با گرافیت غیر متخلخل میتوان عدم نفوذ پذیری گازی را با استفاده از فولاد زنگ نزن تأمین نمود. استفاده از فولاد زنگ نزن میتواند صلبیت صفحات دوقطبی را در کنار افزایش مقاومت دوقطبی در مقابل خوردگی تضمین نماید. این نوع صفحه دوقطبی از نظر پایداری و هزینه گزینه مناسبی برای ساخت صفحات دوقطبی میباشند [11].

۲-۶-۲-۲ کامپوزیتهای پایه کربن

در زمینه ساخت صفحات دوقطبی از کامپوزیتهای پایه کربن تحقیقات وسیعتری صورت پذیرفته است. جدول ۲–۱ تعدادی از کامپوزیتهای پایه کربن را نشان میدهد. همانطور که در جدول ۲–۱ مشاهده میشود.این کامپوزیتهای کربنی از رزینهای ترموپلاست مانند پلیپروپیلن، پلیاتیلن، پلیونیلیدن فلوراید یا رزینهای ترموست مانند فنولیکها، اپوکسیها و ونیل استرها ساخته میشوند که به همراه فیبرکربن استحکام لازم را خواهند داشت. صفحات BP، از جنس کامپوزیت پلیمر-گرافیت اکنون در بازار در دسترس است و توسط شرکتهای Nod, ICM plastics, Dupont Stack تولید و عرضه می شود که نشان می دهد تحقیقات در زمینه استفاده از صفحات کامپوزیت پلیمری به حد بلوغ خود رسیده است [9].

Resin	Filler	Fiber
Poly(Viny lidene fluoride)	Carbon/graphite particles	
Poly(Viny lidene fluoride)	Carbon/graphite particles	Carbon/graphite fibers
Polypropylene	Carbon black, graphite powder	
Mixture of epoxy resin and amine hardener	Graphite powder	
Phenyl-aldehyde resin or novolac	Graphite powder	Graphite fibers
Phenyl-aldehyde resin or novolac	Coke-graphite particles	
Reichhold 24-655 phenolic resin	Graphite powder	Cellulose fibers(not rayon and cellulose acetate)
Phenol resin or furan resin	Graphite powder	Cellulose fibers(not rayon and cellulose acetate)
Phenolic resin		Carbon fiber (PAN-based)
Vinyl ester	Graphite powder	Cotton flack(graphite/carbon, glass, cotton & polymers)
Vinyl ester	Graphite powder	

جدول (۲-۱) انواع مختلف کامپوزیتهای کربنی مورد استفاده در ساخت صفحات دو قطبی [9].

۲-۶-۳ مواد فلزی

از مزایای استفاده از مواد فلزی در ساخت صفحات دوقطبی می توان به استحکام مکانیکی بالا، رسانایی الکتریکی و حرارتی خوب و سهولت در ایجاد شیارهای جریان سیال به روش استامپینگ اشاره نمود. ولی به دلیل آنکه دمای محیط داخل پیلهای سوختی حدود ۸۰ درجه سانتیگراد و pH آن بین ۲ الی ۳ میباشد، خوردگی صفحات فلزی در پیل سوختی بسیار بالا بوده که این مسئله باعث مسمومیت غشاء MEA و کاهش رسانایی یونی آن خواهد شد. بعلاوه تشکیل یک لایه ناشی از خوردگی روی سطح صفحه دو قطبي فلزي باعث بالا رفتن مقاومت الكتريكي شده و در نتيجه جريان خروجي كاهش مييابد. هر چند در تحقیقات آزمایشگاهی برای ساخت صفحات BP، استفاده از فولاد زنگ نزن با ترکیبهای خاص، نظير فولاد آستنيي (Austentitc349) و فريتيي(Feritic AISI 446) بدون هرگونه پوشش نتيجه مطلوبي داده است ولي با توجه به آنكه مشكل خوردگي فلز به صورت كامل رفع نشده است. توصيه می شود که برای ساخت صفحات BP از پوشش های مناسب و مقاوم در برابر خوردگی و اکسیداسیون استفاده گردد. در ساخت صفحات BP، با پوشش می توان از آلومینیوم، فولاد ضدزنگ، تیتانیوم و نیکل استفاده نمود. پوششهای مورد نظر نیز از دو نوع پایه کربن و پایه فلز میباشند. مواد پوششی پایه کربن شامل گرافیت، پلیمر رسانا و مونوپلیمرهای با قابلیت خودآرایی ارگانیک (Organic self assembled monopolimers) هستند. مواد پوششی فلز پایه شامل فلزات نجیب، نیتریدهای فلزی و کاربیدهای فلزى مىباشند.

برای بهبود عملکرد صفحات دو قطبی فلزی تمرکز بر روی دو خاصیت خوردگی و مقاومت تماسی این مواد شده است که این دو خاصیت عمده ترین عوامل کاهش بازدهی صفحات دو قطبی در پیل های سوختی پلیمری می باشند. در صورت خورده شدن سطح این مواد با تشکیل یک فیلم اکسیدی مواجه شده که علی رغم افزایش دادن مقاومت به خوردگی سطح صفحه دو قطبی منجر به ایجاد یک لایه ی عایق شده که باعث کاهش جریان الکتریکی کل پیل و در نتیجه کاهش بازدهی الکترکی پیل می گردد [9].
داویس(Davis) و همکاران با مطالعه ی مقاومت الکتریکی دسته های مختلف فولاد ضدزنگ و مواد دیگر مورد استفاده در صفحات دو قطبی به این نتیجه رسیدند که مقاومت الکتریکی مواد مورد برررسی در فشار ۲۲۰ نیوتون بر سانتی متر مربع به ترتیب فولاد های زنگ نزن ۲۲۱،۳۰۴٬۳۴۷، ۳۱۶، تیتانیوم، اینکونل ۸۰۰، اینکونل 601 و گرافیت، کاهش می یابد و فولاد های زنگ نزن مقاومت الکتریکی بالاتری نسبت به مواد غیر آهنی از خودشان نشان میدهند. هم چنین با مطالعهی ضخامت لایهی اکسیدی ایجاد شده، نتیجه گیری شد که ضخامت لایه ی مورد نظر به ترتیب زیر کاهش می یابد:

ضخامت لایه اکسیدی فولاد ضد زنگ ۳۲۱> ۳۰۴> ۳۴۷> تیتانیوم> فولاد ضد زنگ ۳۱۰> اینکونل ۸۰۰> اینکونل ۶۰۱ > گرافیت.

کاملا واضح است که ماده ای که دارای ضخامت لایه اکسید شده کمتر و مقاومت تماسی کم تر است، بدلیل عدم ایجاد مقاومت الکتریکی در استک پیل سوختی، موجب عدم ایجاد گرما و تلفات انرژی شده و در نتیجه بر روی بازده ی نهایی پیل سوختی، اثر مثبت گذاشته و باعث بالا رفتن طول عمر و بازدهی پیل سوختی می گردد.

لایه ی اکسیدی تشکیل شده بر روی فلزات غیر آهنی مانند آلومینیوم، تیتانیوم، نیکل و غیره با تشکیل یک لایه منفعل باعث بالا رفتن مقاومت در برابر خوردگی صفحه دو قطبی می گردد اما در عین حال باعث کاهش چشمگیر مقدار رسانایی بر روی صفحات دو قطبی نیز می گردد. مواد موجود بر روی سطوح صفحات دو قطبی بدون پوشش، بدلیل بالا بودن دما و پایین بودن pH با حل شدن می توانند موجب ایجاد مشکل بر روی لایه رابط شده و در نهایت باعث کاهش چشمگیر عملکرد کلی پیل سوختی شوند [1].

برای ساخت صفحات BP از جنس فلز بهترین انتخاب فولاد ضدزنگ SS316L میباشد که با روشهای ماشینکاری، اچینگ(Etching) و پرسکاری(Embossing)، شیارهای مربوط به عبور گاز و سیال خنک کننده روی سطح آن ایجاد می گردد. همانطور که اشاره شد صفحات دو قطبی فلزی به دلیل استحکام مکانیکی بالا و رسانایی الکتریکی و حرارتی خوب، بیشترین کاربرد را دارند اما یکی از مشکلات این صفحات بحث مقاومت الکتریکی و بحث مقاومت به خوردگی این صفحات میباشد که برای بهبود این مشکلات از روشهای پوشش دهی استفاده می کنیم تا این مشکلات بهبود یابد. برای پوشش سطح فلز از روشهای پوشش دهی یونی(Ion Plating)، الکتروپلیتینگ (Electroplating)، تبخیر حرارتی(Thermal Evaporation) و پراکنشی(Sputtering) استفاده می گردد [9].

پوشش های مورد استفاده باید موجب افزایش چشمگیر در مقاومت تماسی صفحات دو قطبی نگردند. برای این منظور از دو دسته از پوشش ها می توان استفاده نمود: مواد پایه کربنی و مواد پایه فلزی.

مواد پایه کربنی شامل:گرافیت، پلیمرهای رسانا، کربن شبه الماسی، مواد آلی مونو پلیمری خود انباشت شده هستند. فلزات نجیب، نیترید های فلزی و کاربیدهای فلزی مثال هایی از پوشش های پایه فلزی می باشند.

نکته ی قابل توجه درباره ی پوشش های پایه فلزی توجه به این موضوع است که نباید تفاوت فاحشی میان ضریب انبساط حرارتی پایه فلزی مورد استفاده با پوشش وجود داشته باشد چون بدلیل این اختلاف شاهد میکرو ترک ها و تنش بر روی پوشش خواهیم بود که باعث کاهش چشمگیر خواص مورد انتظار مانند خوردگی و رسانایی مطلوب، می گردد. روش پوشش دهی مطلوب که منجر به کمترین مقدار خواص نامطلوب مانند حفرات سوزنی می گردد، هنوز در دست بررسی و توسعه دادن هستند. در جدول(۲-۲) مواد مورد استفاده، نوع پوشش و روش پوشش دهی به طور مختصر آورده شده است [12]. بدلیل گران بودن قیمت طلای مصرفی در پوشش دادن فلزات، تحقیقات جدید بر مبنای استفاده از مواد جایگزین طلا با هزینه ی تمام شده ی ناچیز متمرکز شده است. یکی از بهترین جایگزین ها برای پوشش دهی فولاد های زنگ نزن، آلومینیوم، آلیاژهای پایه نیکل و دیگر مواد سازنده ی زیر لایه صفحات قطبی، TiN یا تیتانیوم نیترید است که هم قیمت تمام شده ی پایین تری نسبت به طلا دارد و هم می تواند خواص مطلوب خوردگی و رسانایی را ارائه دهد [12].

- ۲-۷- روش اسپاترینگ
 - ۲–۷–۱– مقدمه

روش اسپاترینگ فرآیندی است که در آن توسط فرآیند تبادل گشتاور ^۱ ناشی از بمباران سطح توسط ذرات پرانرژی، مواد از سطح یک جامد(هدف)^۲ جدا و دور میشوند. ذرات پرانرژی معمولاً یونهای یک گاز خنثی (ذرات خنثای انرژیدار) هستند. معمول ترین روش در این رابطه، استفاده از تخلیه سریع الکتریکی در اتمسفری از گاز آرگون است. یونهای تولید شده بدین ترتیب، با کاتد برخورد کرده و مواد را از سطح آن آزاد می کنند. ذرات آزاد شده معمولاً به شکل اتمی هستند. اتمهای آزاد شده به هر سطحی که در حوالی کاتد مستقر شده باشد برخورد کرده و آن را پوشش می دهند. این فرآیند به رسوب اسپاترینگ ^۳ موسوم است. تنها در حدود یک درصد از انرژی ذرات بمباران کننده موجب پراکنش ماده از سطح هدف میشود. این در حالی است که در حدود ۵۷ درصد انرژی موجب گرم کردن هدف شده و بقیه آن صرف انتشار الکترونهای ثانویه از هدف می گردد. بازده اسپاترینگ ^۴، که عبارت است از؛ نسبت تعداد اتمهای هدف به تعداد ذرات بمباران کننده، به: ۱) جنس ماده هدف ۲) سطح بمباران

¹ - Momentum Exchange Process

² - Target

³ - Sputtering Deposition

⁴ - Spttering Yield

شونده، ۳) انرژی ذرات بمباران کننده و ۴) زاویه برخورد بستگی دارد. بازده اسپاترینگ ، مستقل از بار ذرات بمباران کننده است (ذرات خنثی و یونهای انرژی دار شده اثرات یکسان دارند). همچنین دمای هدف اثر قابل ملاحظهای بر روی بازده پراکنش ندارد. شکل(۲–۱۳) اثر انرژی یون بر روی بازده اسپاترینگ را نشان میدهد. بازدههای اسپاترینگ را به روش تجربی تعیین میکنند [13].



شکل (۲-۲) بازده پراکنش بر حسب تابعی از انرژی یون [13].

۲-۷-۲- مصارف اسپاترینگ
این روش یکی از پرکاربردترین روشهای لایهنشانی فیزیکی میباشد که در سیستمهای خلأ انجام می گیرد با این روش میتوان مواد رسانا و نارسانا را روی سطوح مختلف پوشش داد. پوشش دهی اسپاترینگ میتواند لایههایی با ضخامت چند نانومتر تا چند میکرومتر را بوجود بیاورد. در این روش امکان لایهنشانی روی نمونهها با ابعاد و شکلهای مختلف وجود دارد. در این روش، در محیط خلأ، وینهای پر انرژی به سطح منبع یا هدف برخورد میکنند و اتمهای منبع یا هدف را جدا کرده و در فضا پوشهای پر انرژی به سطح منبع یا هدف برخورد میکنند و اتمهای منبع یا هدف را جدا کرده و در فضا پخش میکنند. با قرار دادن نمونه در منطقه مناسب، اتمهای هدف روی سطح نمونه نشسته و ساختار میکند. با قرار دادن نمونه در منطقه مناسب، اتمهای هدف روی سطح نمونه با ایهنشانی مواد

مختلف میتوان مشخصات و خصوصیات ماده را به نحو دلخواه تغییر دهیم، به عنوان مثال با تشکیل لایهٔ نازک فلزاتی مثل تیتانیوم، مس، طلا و ... روی شیشه خصوصیات الکتریکی و بازتابی آن را در گستره مورد نظر تنظیم کنیم. یکی از روشهای لایه نشانی از فاز بخار است که بطور عمده برای تولید فیلم فلزات از نانو تا میکرو میباشد و تحت شرایط کنترل شده می توان نانوذراتی ۳ نانومتری هم به این شیوه بدست آورد. اما فرآیند اسپاترینگ عبارت است از کندوپاش اتمهای یا مولکولهای هدف و ایجاد یک فیلم با یونهای یک گاز خنثی که در پلاسما ایجاد شده و درمیدان ایجاد کننده پلاسما شتاب میگیرند [14].

۲-۷-۳- مکانیزم فرآیند

لایه نشانی اسپاترینگ بطور ذاتی یک روش پوشش دهی خلاء است. در عمل ماده مورد نظر یا همان هدف جهت لایه نشانی در مقابل زیرلایه ۱۰ قرار می گیرد. معمول ترین شیوه تامین یون، عبور مداوم گازی همچون آرگون است که فشار را به ۱ تا ۲۰۲ افزایش داده و قوس درخشان یا همان پلاسما را تشکیل می دهد . پتانسیل منفی بین ۱/۰ تا ۵ کیلو ولت به هدف اعمال می شود. یونهای شتابدار انرژی جنبشی بسیار بالایی دارند بطوری که رسیدن به این سطح انرژی با حرارت دادن به نمونه امکان پذیر نیست. بعلاوه لایه ایجاد شده مورد اصابت ذرات مختلف اما کم انرژی مثل اتمهای هدف، یونهای برگشتی گاز آلاینده و غیره نیز قرار می گیرند [15]. بنابراین اندر کنش یون – سطح تنها منحصر به هدف نیست بلکه در سینیتیک جوانهزنی و رشد فیلم نیز تاثیر بسزایی دارد و کنترل بمباران یونی در هدف، خواص و ریزساختار فیلم را تعیین می کند. مهمترین ویژگی فرآیند اسپاترینگ عمومیت و همه گیر بودن آن است. بدلیل اینکه ماده مورد نظر بجای فرآیند شیمیایی یا تبخیر حرارتی با تغییر تکانه به فاز وارد می شود هر مادهای کاندیدای تبخیر خواهد بود. این یعنی بسیاری از مواد که در یک فرآیند شیمیایی قابل تولید نیست و یا برای تبخیر به حرارت زیادی نیز دارد می توان معرو یا می راد شیمیایی قابل تولید نیست و یا برای تبخیر به حرارت زیادی نیز دارد را می توان در در یک فرآیند شیمیایی قابل تولید نیست و یا برای تبخیر به حرارت زیادی نیون و تران مالا نیاز دارد. در پوشش داد. به عنوان مثال فلز تنگستن برای تبخیر به حرارت و تو می فرات خوان دانه دارا نیازی در این تولی در در بر اسپاترینگ جریان مستقیم معمولا برای فلزات استفاده می شود در حالیکه پتانسیل فرکانس رادیویی برای نارساناها و نیمرساناها به کار می رود.

در کندوپاش فلزات با توجه به رسانا بودن آن ها می توان با اعمال ولتاژ مستقیم پلاسمای موجود در محفظه را جذب هدف کرده و کندوپاش انجام داد. ولی چنانچه ماده هدف نارسانا باشد در صورت استفاده از روش جریان مستقیم، به علت عدم امکان انتقال بار، بین یون ها و سطح، به تدریج پتانسیل منفی سطح کاتد، به دلیل تجمع یون های مثبت روی آن کاهش می یابد و نهایتاً عمل کندوپاش متوقف می

برای رفع این مشکل از روش های کندوپاشRF و کندوپاش واکنشی بهره می برند. برای کندوپاش مواد دی الکتریک، به جای ولتاژDC ، می بایست از ولتاژ متناوب بهره برد. برای انجام آن هر فرکانس بالای ۱۰ MHz می تواند مورد استفاده قرار گیرد، ولی فرکانس متداول معادل ۱۳/۵۶ MHz می باشد. توجیه ساده این فرایند به اختلاف جرمی الکترون و یون های مثبت ایجاد شده بر می گردد. فرض كنيد كه در نيم سيكل اول فرآيند، پتانسيل هدف مثبت باشد. در حاليكه الكترونها با شتاب بالا، به سمت هدف (أند) رفته در أنجا تجمع مي كنند، يون ها به دليل سنگين بودن(نسبت به الكترون ها) قادر به دنبال نمودن نوسانات پتانسیل نبوده و در نتیجه، در نیم سیکل اول، تجمع یون ها نزدیک کاتد (نسبت به تجمع الکترون ها در نزدیک آند) کم می شود. در برگشت و در نیم سیکل دوم، به دلیل وجود يون ها، حركت الكترون ها كند تر مي شود (در اين حال تركيب بعضي از الكترون ها و يون ها ناحيه خنثي را تشکیل مي دهد که ناحیه سیاه خوانده مي شود). از طرفي دیگر، با توجه به اینکه جرم الکترون ها خیلی کمتر از جرم یون های متناظر انهاست هدف تنها برای مدت زمان بسیار کمی مثبت است. بدین صورت، پتانسیل سطح هدف تا هنگامی که مدت چرخه ولتاژ، کمتر از زمان لازم برای تخلیه بار منفی روی آن (توسط یون های مثبت) باشد، منفی می ماند. بدین ترتیب یک ولتاژ منفی مؤثر ساخته می شود تا بتوانیم دی الکتریک ها را نیز با آن لایه نشانی کنیم. نکته مهم و حیاتی در تمایز کاتد و اند ان است که مساحت موثر الکترود هدف (کاتد) نسبت به الکترود زیرلایه که به بدنه و در نتیجه به زمین (آند) متصل است، به مراتب کوچک تر بوده و در نتیجه چگالی الکترون ها در سطح الکترود ها در سطح الکترود هدف به مراتب بیشتر از چگالی الکترون ها در روی الکترود زیرلایه می باشد.

متأسفانه آهنگ کندوپاش در این حالت به دلیل هدایت گرمایی ناچیز هدف های نارسانا محدود است و بنابراین در بسیاری موارد ترجیح داده می شود که لایه های عایق به صورت واکنشی از چشمه فلزی تهیه شوند. از طرفی دیگر، استفاده از منبع تغذیه های بزرگ RF به خاطر قیمت بالای آنها مقرون به صرفه نمی باشد. همچنین به علت ولتاژ بالای بایاس وابسته توان RF ، درجه حرارت زیادی در مواد عایق ایجاد می گردد. بنا به همین دلایل، از روش کندوپاش RF برای کاربردهای تجاری، کمتر استفاده می شود.

برای برخی کاربردها به جای اینکه پلاسما هدف را کاملاً احاطه کند، راحت تر این است که از یک پر تو یونی بهره گرفته شود [16].



شکل (۲-۸) شماتیکی از فرآیند اسپاترینگ [16].

سیستمی که در بالا شرح داده شد اساس اسپاترینگ بود اما روشهای پیشرفته تری نیز وجود دارد مثلاً می توان از یک هدف که مخلوطی از مواد است بهره جست تا یک ترکیب لایه نشانی شود. رایج ترین حالت اسپاترینگ ایجاد ساختار چند لایه ^۱ است که شدیداً مورد علاقه دانشمندان الکترونیک می باشد. حالت خاصی از اسپاترینگ ایجاد پتاسیل منفی جزئی در زیرلایه است که باعث بمباران فیلم در حال رشد می شود و ساختار آن را شدیداً تحت تاثیر قرار می دهد. حالت آخر که توجه دانشمندان مواد و الکترونیک را به خود جلب کرده بهره مندی از گازهایی چون 20، 2N و H2S و غیره است که بنام اسپاترینگ واکنش پذیر شهرت یافته اند [17].



شكل (۲-۹) فرآيند اسپاترينگ[17] .

۲-۷-۴- کاربردهای اسپاترینگ

بطور صنعتی محصولات زیادی با اسپاترینگ تولید می شوند. تفلون در صنایع خانگی، آلومینیم و فلزات دیرگداز به عنوان رسانا و انواع عایق در صنایع میکرو الکترونیک، الکترودهای شفاف روی زیرلایه های شفاف، فیلم نوری آمورف برای ادوات نوری مجتمع، ترانسدیوسر پیزوالکتریک، نور رسان ها و لومینستها

¹ Multilayer structure

در صنایع نمایشگر، ادوات حافظه نوری، ادوات حافظه آمورف، خازن و مقاومت لایه نازک، دیسک های ویدئویی، الکترولیتهای جامد و لیزرهای لایه نازک و بسیاری ادوات دیگر با اسپاترینگ تولید می شوند. اما می توان کاربردهای اسپاترینگ را به چهار دسته عمده تقسیم کرد [15].

۱- لایه نشانی: بطور کلی میتوان گفت تمام موادی که قابلیت لایهنشانی فیزیکی دارند را میتوان با تکنیک اسپاترینگ لایهنشانی نمود. اگرچه در گذشته بسیاری از لایه های نازک به این شیوه ایجاد می شدند اما نانو فناوری در تلاش است با تکنیکهای ساده چاپ از جوهر حاوی نانو ذرات کلوئیدی و یک آنیل ساده بدون نیاز به خلاء گران قیمت لایه نازک تولید کند. البته گستره مواد قابل چاپ به گستردگی موادی که با اسپاترینگ لایه نشانی می شوند نیست. از طرفی دیگر تکنیک هایی برای لایه نشانی لایه نانوساختار با ضخامت نانومتری توسط اسپاترینگ در حال توسعه است که در مورد طلا، تیتانیوم نیترید و غیره برای مصارف کاتالیستی تجاری شده است.

۲- سونش^۱: در صنایع نیمه هادی برای سونش (حکاکی) هدف از اسپاترینگ بهره می برند. سونش اسپاترینگ را زمانی انتخاب می کنند که میزان زیاد سونش ناهمسانگرد (سونش عمود بر صفحه) نیاز است و قصد سونش انتخابی نداشته باشند. از معایب این روش به تخریب ویفر در اثر آن می توان اشاره نمود.

۳- آنالیز: همانطور که قبلاً اشاره شد ماده هدف در اسپاترینگ حکاکی می شود و می توان با مطالعه گازهای یونیزه شده به عناصر و آنالیز نمونه ها دست یافت.

روش پوششدهی یونی، در واقع روشی اصلاح شده یا توسعه یافته دو روش قبلی میباشد و به عنوان یک فرآیند مجزا و مستقل تعریف نمی شود. اگر در ضمن فرآیندهای تبخیری در خلا و یا رسوب پراکنشی، پتانسیل منفی زیادی بر روی زیرلایه اعمال گردد، به نحوی که توسط یونهای مثبت موجود

¹ Etch

در پلاسما بمباران شود فرآیند به پوششدهی یونی مرسوم میشود. از معایب روش پوششدهی یونی میتوان به اتصال نمونه به الکترود با ولتاژ بالا، نیاز به کار کردن در یک فشار گازی بالا، مشکل بودن پوششدهی موضعی و عدم پوششدهی سطوح داخلی اشاره کرد [15]. در میان این روشها لایهنشانی در خلا به روش اسپاترینگ یکی از پرکاربردترین روشهای لایهنشانی فیزیکی میباشد که در سیستمهای خلا انجام میگیرد. با این روش میتوان مواد رسانا و نارسانا را روی سطوح مختلف پوشش داد. همچنین در روش پراکنشی امکان تولید پوششهای آلیاژی وجود داشته و چسبندگی بهتر و آلودگی کمتر نسبت به روشهای تبخیری حاصل خواهد شد.

TiN خواص و کاربردهای TiN

در اواخر دهه ۱۹۶۰ میلادی مادهای تحت عنوان TiN معرفی شد که به علت دارا بودن خواص منحصر به فرد به سرعت جای خود را در مهندسی سطح پیدا کرد. از این ماده در صنعت هوافضا، وسایل جراحی، قالبهای تزریق پلاستیک، قالبهای اکستروژن، تجهیزات داروسازی، تیغها و چاقوها، قالبها و سنبهها، خودروسازی، صنایع دریایی، اسلحهسازی، ابزارهای برشی و صنایع تزئینی استفاده میشود. استفاده از نیترید تیتانیم بهعنوان پوششی برای زیرلایههای کاربید تنگستنی و فولادهای ابزار در چند دهه اخیر رواج یافته است. پوششهای اولیه با ضخامتی حدود ۵ تا ۱۰ میکرومتر و به روش CVD و در دمایی حدود ^C

با توجه به دیاگرام فازیTi-N (شکل ۲–۱۸)، میتوان محدوده ی تشکیل فاز تیتانیوم نیترید را بر حسب میزان نیتروژن موجود در محیط مشاهده نمود که در درصد های اتمی بالای ۱۲ درصد نیتروژن امکان به وجود آمدن این فاز وجود دارد.[19]. تیساندیر ^۱ و همکارانش [19]، با محاسبات انجام شده بر اساس قوانین ترمودینامیک توانستند محدوده شکل گیری هر کدام از فازهای مختلف نیتریدتیتانیم به روش CVD را با توجه به فشار گازهای ۲iCl₄ و N₂ موجود در محفظه نشان دهند.

شکل(۲–۱۹) نتایج محاسبات انجام شده را در دمای ۱۹۰۰K و فشار ۱atm نشان میدهد. با توجه به نمودار مشاهده میشود که تشکیل فاز γ در گستره وسیعی از فشار گازهای محفظه، امکانپذیر است.



شکل (۲-۱۰) دیاگرام تعادلی فاز Ti-N].

¹ Teyssandier



شکل(۲–۱۱) محدوده تشکیل فازهای مختلف TiN برحسب کسر حجمی ۲iCl₄ و N2 و 1900K و فشار 11] 1atm [19].

خطوط مشخص شده در شکل(۲–۱۹) نشاندهنده ترکیب شیمیایی ثابت است که نسبت نیتروژن به تیتانیم موجود در ترکیب بین فلزی نیترید تیتانیم را نشان میدهد. این شکل نشان میدهد که از یک مقدار آستانهای به بعد، با افزایش فشار ۲iCl4 امکان تشکیل نیترید تیتانیم وجود ندارد. با استفاده از این نمودار میتوان فشار جزئی اجزا واکنش دهنده در فرآیند CVD را به نحوی انتخاب کرد که ترکیب شیمیایی مورد نظر به دست آید. نیترید تیتانیم درحالت کلی دارای ساختار مشابه NaCl است که در حالت استوکیومتری پارامتر شبکهای برابر با ۴/۲۴۰ آنگستروم خواهد داشت. البته بسته به ترکیب شیمیایی نیترید تیتانیم، پارامتر شبکه با مقدار بیان شده متفاوت خواهد بود. در مورد پوششهای نیترید تیتانیم نیز پارامتر شبکه گزارش شده، بیشتر از مقدار بالک است که این اختالف به دلایل زیر میتواند رخ دهد:

- اختلاف بین ضریب انبساط حرارتی پوشش و زیرلایه موجب ایجاد تنشهای داخلی در پوشش می شود و پارامتر شبکه را تغییر میدهد. – وجود ناخالصیهای بین نشین مانند اکسیژن و کربن که موجب تغییر در پارامتر شبکه میشوند. – وجود تنشهای فشاری بالا که به دلیل بمباران یون آرگون در طی فرآیند پوشش دهی ایجاد میشود. – حضور نیتروژن در مکانهای بیننشین تتراهدرال که باعث افزایش پارامتر شبکه میشود. شرایط رشد غیرتعادلی مانند اختلاف ولتاژ بالا، سرعت رشد بالا و دمای پایین فرآیند، موجب قرار گرفتن نیتروژن در فضاهای بیننشین میشود.

- تنشهای داخلی که بهدلیل چگالی بالای مرزدانهها و عیوبی مانند نابهجاییها که معمولا در پوششهای نازک وجود دارند.

شکل(۲-۲۲) مورفولوژی کلی پوشش TiN را نشان میدهد. پوشش TiN معمولا دارای ساختار فیبری شکل است که بر اساس دستهبندی ترونتون' (شکل ۲-۲۱) در ناحیه T قرار می گیرند.

شایان ذکر است که مورفولوژی پوششهای ترکیبی، مانند TiN بهطور کاملا دقیق از الگوی ارائه شده توسط ترونتون پیروی نمی کند و انتقال بین ناحیههای مختلف، معمولا در دماهای پایین تر رخ می دهد. بهعنوان مثال انوموتو^۲ و همکارانش دریافتند که برای پوشش TiN انتقال از ناحیه یک به دو، در دمایی حدود C[°] می دهد که این مقدار برای پوشش TiN برابر با ۲۲۳m است در حالی که طبق الگوی ارائه شده، این فرآیند برای فلزات خالص در دمای ۲۰۳m رخ می دهد [20].

¹ Thronton

² Enomoto



شكل(۲-۱۲) مورفولوژی پوشش TiN [18].



شکل(۲-۱۳) نمودار منطقه ساختاری برای رسوب¬دهی پرانرژی [20].

علاوه بر دمای ذوب بالا و پایداری حرارتی خوب، یکی از مهم ترین ویژگیهایی که استفاده از TiN را در صنایع به صورت گستردهای رواج داده، سختی بالای این پوشش است. سختی پوشش TiN بسته به ترکیب شیمیایی آن از حدود ²-۱۵۰۰kg.mm تا ² ۳۵۰۰kg.mm تغییر می کند. شکل(۲-۲۲) سختی این پوشش را در ترکیبات مختلف نشان می دهد. در ترکیبات بالای استوکیومتری، سختی پوشش افت

می کند در حالی که نیتریدهایی با ترکیب شیمیایی کم تر از استوکیومتری، رفتار دوگانهای از خود نشان میدهند [21].

از آنجایی که تحرک نابجاییها در ترکیبات نیتریدی در دمای زیر C^o ۲۰۰۰ کم است، استحکام مرزدانهها نقش تعیین کنندهای در مقدار سختی ماده پلی کریستال خواهد داشت. در ترکیبات بالای استوکیومتری احتمال وجود حفرات و عیوب در مرزدانه زیاد است، لذا این عیوب بهعنوان مکانی برای جوانهزنی و رشد ترک عمل می کنند و سختی پوشش کاهش می یابد. البته اندازه دانه هم در مقدار سختی پوشش تاثیر گذار است. در شرایطی که اندازه دانه بزرگ و دانسیته نابه جاییها کم باشد، سختی پوشش بر اساس مقدار تنش پیرلز^۱ و استحکام پیوند تعیین می شود. استحکام پیوند متاثر از پارامترهای مختلفی مانند استوکیومتری ترکیب، غلظت جاهای خالی و مقدار ناخالصیهای حل شده در شبکه است [21].

¹ Peierls-Nabarro force



شکل(۲-۱۴) سختی پوشش TiN برحسب انحراف از مقدار استوکیومتری [21].

بهعنوان مثال، انحراف از ترکیب استوکیومتری، موجب برهم خوردن توازن بین الکترونهای به اشتراک گذاشته شده در لایه ظرفیت میشود، نتیجه استحکام پیوند و سختی کاهش مییابد. برهمین اساس در ترکیبات بالای استوکیومتری و زیر استوکیومتری TiN مقدار سختی کمتر از حالت استوکیومتری است. در مورد ترکیبات بالای استوکیومتری این رفتار مشاهده میشود ولی نیتریدهایی با ترکیب شیمیایی زیر استوکیومتری در بعضی اوقات افزایش زیادی در سختی گزارش دادها ند که میتواند مربوط به ریزساختار ویژه این ماده در این ترکیبات باشد [21]. جدول(۲-۳) برخی خواص فیزیکی نیترید تیتانیم (TiN) را در حالت بالک نشان میدهد.

مقدار	و یژ گی		
°C ۳۲۰۰ درجه سیلیسیوس	دمای ذوب		
^۲ -۱۰×۸ بر درجه سیلیسیوس	انبساط حرارتي		
۱۷۷۰ کیلوگرم بر میلی متر مربع	سختى		
٥/٤ گرم بر سانتی متر مربع	چگالی		
۲۰ میکرو اهم درسانتی متر	مقاومت الكتريكي		

جدول(۲-۳) خواص فیزیکی نیترید تیتانیم (TiN) در حالت بالک [21].

۲-۸-۱ - خوردگی

برای اغلب مردم، کلمه خوردگی یادآور زنگزدگی است که پدیدهای نامطلوب میباشد و زنگزدگی اصطلاحی است که به خوردگی آهن اطلاق میشود. در حالیکه خوردگی پدیدهای است که تقریبا دامنگیر تمام فلزات است. البته از بین رفتن غیر فلزات را غالبا فساد یا تخریب می نامند. اگر چه آهن اولین فلزی نیست که توسط انسان مورد استفاده قرار گرفته، ولی مطمئنا بیشترین کاربرد را در بین سایر فلزات به خود اختصاص داده است .

رومی های باستان با زنگ زدگی آهن آشنا بوده و این یکی از سوالات پلینی (فیلسوف بزرگ یونانی که در سالهای ۷۹-۲۳ میلادی میزیسته) است که چرا آهن راحت ر از بقیه فلزات زنگ میزند.

خوردگی پدیده مخربی است که موجب اتلاف مواد، انرژی و سرمایه می شود. در واقع همان طوری که فلزات طی مراحل مختلف از دامان طبیعت جدا شدهاند، توسط این پدیده، مجددا به طبیعت باز می گردند. در حقیقت رسالت علم خوردگی در آن است که این برگشت را به تاخیر اندازد و به عبارت دیگر طول عمر مفید آنها را افزایش دهد. نتایج ارزیابیهای به عمل آمده در برخی کشورهای صنعتی پیشرفته نشان می دهد که، زیانهای مالی ناشی از خوردگی سالیانه رقمی در حدود ۵-۴ درصد تولید ناخالص مالی را شامل می شود. این رقم برای کشوری مثل آمریکا سالیانه بالغ بر ۳۰۰ میلیارد دلار بر آورد شده است.

برای بیشتر مردم، خوردگی با مصادیقش شناخته می شود، از قبیل زنگ زدگی و سیاه شدن قاشقهای نقرهای. در واقع خوردگی همه اینها هست، اما به تنهایی هیچ یک نیست. بطور مثال، زنگ زدگی فقط به خوردگی آلیاژهای آهن اطلاق می شود. استاندارد ایزو ۸۰۴۴ ، خوردگی را بدین شکل تعریف می کند [22]:

«« واکنش فیزیکی – شیمیایی متقابل بین فلز و محیط اطرافش که معمولا دارای طبیعت الکتروشیمیایی است و نتیجهاش تغییر در خواص فلز میباشد. این تغییرات خواص ممکن است منجر به از دست رفتن عملکرد فلز، محیط یا دستگاهی شود که این دو، قسمتی از آن را تشکیل میدهند»».

خوردگی، اثر تخریبی محیط بر فلزات و آلیاژها میباشد. خوردگی، پدیدهای خودبهخودی است و همه مردم در زندگی روزمره خود، از بدو پیدایش فلزات با آن روبرو هستند. در واقع واکنش اصلی در انهدام فلزات، عبارت از اکسیداسیون فلز است. فلزات در اثر اصطکاک، سایش و نیروهای وارده دچار تخریب میشوند که تحت عنوان خوردگی مورد نظر ما نیست. همان طور که گفته شد خوردگی یک فرایند خودبخودی است، یعنی به زبان ترمودینامیکی در جهتی پیش میرود که به حالت پایدار برسد. اگر آهن را در اتمسفر هوا قرار دهیم، زنگ میزند که یک نوع خوردگی و پدیدهای خودبهخودی است. انواع مواد هیدروکسیدی و اکسیدی نیز میتوانند محصولات جامد خوردگی باشند که همگی گونه فلزی هستند [22].

۲-۸-۲ روشهای تعیین سرعت خوردگی

ساده ترین روش اندازه گیری سرعت خوردگی یک فلز در محیط خورنده، تمیز کردن فلز از چربی ومحصولات خوردگی، توزین اولیه آن و قرار دادن در محیط خورنده در مدت زمان مشخص و در نهایت تمیز کردن محصولات خوردگی و توزین مجدد فلز می باشد. با داشتن کاهش وزن فلز، می توان متوسط سرعت خوردگی(mpy=mills per year) (mpy) را محاسبه کرد. از مزایای استفاده از نمونه های آزمایش کاهش وزن، ارزان و ساده بودن نمونه و امکان پذیری بررسی آنالیز محصولات خوردگی و انجام تست در آزمایشگاه می باشد. بهر حال نیاز به قرار گیری نمونه به مدت زمان بسیار زیاد در محیط خورنده، اصلی می باشد تا اندازه گیری سرعت خوردگی با دقت همراه شود. نمونه ها دارای شکل های مختلفی بوده و می توانند به صورت ورق، رینگ و استوانه ای باشند. در صنعت نمونه ها با استفاده از یک نگهدارنده (holder) که ایزوله الکتریکی است، در محیط قرار می گیرند [22].

روش دیگری که برای اندازه گیری سرعت خوردگی مورد استفاده قرار می گیرد استفاده از منحنی پلاریزاسیون می باشد. در این روش از دو متد برون یابی^۱ تافل و مقاومت پلاریزاسیون استفاده می شود. روشهای پلاریزاسیون در مقایسه با روش کاهش وزن نیاز به زمان کمتری داشته و سریعتر انجام می شوند. رابطه تافل با کنترل اکتیواسیون فرآیندهای آندی و کاتدی مرتبط می باشد. برای یک واکنش الکتروشیمیایی تحت کنترل اکتیواسیون، منحنی های پلاریزاسیون در صفحه مختصات E بر حسب امور(i) بصورت خطی بوده که رفتار تافل نامیده می شود. نمونه ای از رفتار پلاریزاسیون فلزات در محلول اسیدی در حضور یا عدم حضور اکیسژن و همچنین نمونه ای از رفتار تافل در منحنی های پلاریزاسیون کاتدی را میتوان در شکل های زیر مشاهده کرد. با برون یابی شیب منحنی های کاتدی و آندی تافل

¹extrapolation

می توان پتانسیل خوردگی را بدست آورد(E_{corr}) که در شکل(۲–۲۳) مشاهده میشود. نقطه تقاطع نشان دهنده دانسیته جریان خوردگی(I corr) یا سرعت خوردگی میباشد [22]. $i_a=i_c=i_{corr}$ رابطه(۲–۱)

نهایتا یک محدوده ده میلی آمپر برای خطی بودن برون یابی تافل همراه با داشتن اطمینان در دقت اندازه گیری مناسب، بدست می آید. وقتی پلاریزاسیون غلظتی و مقاومت اهمی به منحنی اضافه می شوند دقت در برون یابی تافل سخت تر می شود. منحنی های پلاریزاسیون در شرایط پایدار نیاز به شناخت واکنش های خوردگی دارند. در زیر نمونه هایی از منحنی ها که ساده ترین فرم منحنی های پلاریزاسیون می باشد مورد بررسی قرار می گیرد [23].



شکل(۲-۱۵) رفتار پلاریزاسیون فلز M در محلول اسیدی بدون هوا [23].

در برون یابی تافل مشکلات زیادی وجود دارد چون منحنی های پلاریزاسیون برگشت پذیر (reversible) نیستند و تحت تاثیر شرایط تجربی آزمایش و شرایط محیطی قرار می گیرند. با روش برون یابی قسمت خطی منحنی های آندی و کاتدی که در شکل(۲-۲۴) ملاحظه می شود می توان Ecorr و I corr را مشخص نمود. واکنش آندی انحلال فلز می باشد و واکنش کاتدی آزاد شدن هیدروژن است. مقادیر Ecorr و I corr را می توان مستقیما از نقطه تقاطع بدست آورد [24].

در پتانسیل خوردگی Ecorr سرعت واکنش کاتدی با سرعت واکنش آندی (خوردگی فلز) برابر می شود.



شكل(۲-۱۶) منحنى تافل براى تعيين ثابت هاى تافل [23].

ثابت های تافلβc و βa از طریق محاسبه شیب منحنی آندی و کاتدی بدست می آیند. نموداری از پتانسیل اضافی نسبت به log i که نشان دهنده تبادل دانسیته جریان می باشد در شکل (۲-۵) نشان داده شده است [25].



شکل(۲-۱۷) پتانسیل اضافی بر حسب لگاریتم جریان در نمودار تافل [25].

در نمودار (۲–۲۶) جریان نسبت به پتانسیل اضافی برای یک واکنش برگشت پذیر از قبیل کوپل فرو-فریک در سطح الکترود خنثی نشان داده شده است. لازم به توضیح است که اختلاف پتانسیل هر یون نسبت به فلز پایه، پتانسیل اضافی نامیده می شود و در این نمودار منظور اختلاف پتانسیل بین یونهای فرو و فریک می باشد. لازم به ذکر است که واکنش برگشت پذیر، واکنشی است که دو طرف معادله شیمیایی در حالت تعادل باشند و با اندکی تغییر بتوان جهت معادله را تغییر داد. در این نمودار شاخه های آندی و کاتدی حاصل از جریان برای واکنش برگشت پذیر را می توان مشاهده کرد [25].



شكل(۲-۱۸)نمودار پلاريزاسيون براي واكنش برگشت [25].

رفتار پلاریزاسیون فلز M در یک الکترولیت دارای هوا با pH نزدیک به خنثی را می توان در شکل(۲-

جریان کاتدی کل، مجموع جریان واکنشهای احیایی اکسیژن و هیدروژن بوده و باید با جریان واکنش آندی تکی موازنه شود. با توجه به تلاطم الکترولیت و بزرگی جریان محدود کننده، که برای احیا اکسیژن است، مقدار جریان تعادلی تغییر می کند [25].



شکل (۲-۱۹) رفتار پلاریزاسیون فلز M در یک محلول خنثی به همراه هوا و بدون به هم زدن محلول [25]. نمودار دیگری که به عنوان مثال می توان داشت در شکل(۲-۲۸) دیده می شود. در پتانسیل خوردگی(Ecorr)، سرعت احیا هیدروژن برابر با سرعت انحلال فلز است. در این صورت سرعت خوردگی (I corr) را می توان بر حسب دانسیته جریان تخمین زد و ثابت های تافل(β**و** مβ) را می توان از نمودارهای تافل برای شاخه های آندی و کاتدی بدست آورد [24].



شكل(۲-۲۰) روش برون يابي تافل [24].

۲-۹- پژوهشهای صورت گرفته تا کنون

لی^۱ و همکارانش(سال۲۰۰۳) [26] با شبیه سازی محیط یک پیل سوختی با اسید کلریدریک و سولفات سدیم با عبور دهی گاز اکسیژن و سپس گاز هیدروژن، به مطالعه ی خواص خوردگی فولاد ضد زنگ ۳۱۶ پوشش دهی شده با TiN پرداختند. نمونه های پوشش دار دارای خواص خوردگی بسیار بهتری نسبت به نمونه های بدون پوشش بودند به طوری که شاهد تلفات جرمی بسیار کمی در مدت زمان ۱۰۰۰ ساعت در محیط با گاز اکسیژن و به مدت ۲۴۰ ساعت در محیط هیدروژن، بودند. در کل می توان گفت نمونههای پوشش دار خواص خوردگی و مقاومت تماسی بهتری را نسبت به نمونههای بدون پوشش فولاد زنگ نزن ۳۱۶ دارا میباشند، اما خواص پوشش و شرایط پوشش دهی یکی از نکاتی است Traقیقات مشابهی توسط چو^۱ و همکاران (درسال ۲۰۰۴) [27] روی خواص انرژی سطحی پوشش TiN اعمالی بر فولاد زنگ نزن ۳۱۶ صورت گرفت. نمونه ها به روش یون پلیتینگ(Ion Plating) در محیط گاز آرگون و خلا بالا و توسط فلز هدف تیتانیوم تحت اتمسفر گاز هیدروژن تا رسیدن به ضخامت ۱ میکرومتر تیتانیوم نیترید، پوشش داده شدند. انرژی سطحی و مقاومت تماسی سطحی دو پارامتر مهم بر روی خواص الکتریکی پیل سوختی می باشند ، که هم چنین میتوانند برای تسریع خروج آب تولید شده عوامل مهمی بر روی خواص الکتریکی پیل سوختی می باشند ، که هم چنین میتوانند برای تسریع خروج آب تولید شده عوامل مهمی به شمار آیند. بالا بودن مقاومت و انرژی سطحی میتوانند برای تسریع خروج آب تولید شده عوامل مهمی به شمار آیند. بالا بودن مقاومت و انرژی سطحی میتواند بر روی جریان خروجی اثر منفی گذاشته و باعث کاهش خروج آب تولید شده و به تبع آن کاهش بازده نهایی پیل سوختی شود. بر اساس این مطالعه مشاهده گردید که پوشش بدست آمده از جنس TiN دارای انرژی سطحی و مقاومت بسیار پایین تری نسبت به نمونه بدون پوشش است. مولف هم چنین به این نتیجه رسید که مقاومت بسیار پایین تری نیان مشاهده گردید که پوشش محرف از جنس TiN دارای انرژی سطحی و انرژی سطحی از انرژی سطحی و انرژی سطحی از خروجی اثر بر اساس این مطالعه مشاهده گردید که پوشش بدست آمده از جنس TiN دارای انرژی سطحی و انرژی سطحی از نیزه بالای انرژی سطحی کاری انرژی سطحی از اساس این مطالعه مشاهده گردید که پوشش بدست آمده از جنس TiN دارای انرژی سطحی و مقاومت بسیار پایین تری نسبت به نمونه بدون پوشش است. مولف هم چنین به این نتیجه رسید که مقاومت اه ان ان نیزیش انحالل فلزات واسطه و خود تیتانیوم منجر به افزایش مقاومت اهمیک کلی پیل میگردد.

آقای کومار^۲ و همکاران (سال ۲۰۰۴) [28] به ارزیابی رنجهای مختلف پوششهای نانومتری از جنس طلا بر روی پوسته زیرین فولاد ضدزنگ در صفحات دوقطبی پرداختند. طبق نتایج پوششهای مورد استفاده در صفحات دوقطبی باید دارای رسانایی الکتریکی و مقاومت سطحی بالا باشند که موارد مورد استفاده در صفحات دوقطبی میتوانند نیکل، مس، آلومینیوم و آهن باشند.

وانگ^۳ و همکاران (سال۲۰۰۶) [29]، صفحات دوقطبی از جنس فولاد زنگنزن ۳۱۶L با پوشش طلا و لی[†](سال۲۰۰۴) [30] نیز صفحات دوقطبی از همان جنس که توسط روش الکتروشیمیایی سطح آن را عملیات داده و سپس با یک جنس مناسب پوشانده شده بود را مورد آزمایش قرار دادند و نشان دادند که عملکرد آنها با حالتی که از صفحات گرافیتی استفاه شده قابل مقایسه است.

 $^{^1}$ E. Cho

² A. Kumar

³ Y. Wang

⁴ S. J. Lee

آقای وانگ ^۱و همکاران (سال ۲۰۰۶) [31] در زمینه بررسی عملکرد پوشش طلا بر روی پوشش تیتانیوم در صفحات دو قطبی مطالعه نمودند. در این پژوهش ابتدا صفحات دو قطبی را با تیتانیوم پوشش دهی کرده و سپس روی تیتانیوم را با طلا پوشش داده و در نتیجه عملکرد آن را مورد ارزیابی قرار دادند. از مزایای این نوع پوشش دهی می توان امکان استفاده از ورقهای با ضخامت کمتر برای استفاده در صفحات دوقطبی، کاهش جرم و وزن صفحه دو قطبی ساخته شده، بهبود خواص هدایت گرمایی و مقاومت مکانیکی صفحه دوقطبی را نام برد.

آقای نورس وود^۲ و همکاران(سال ۲۰۰۷) [32] از تیتانیوم برای پوشش دهی صفحات دو قطبی استفاده نمودند و طبق نتایج رسانایی الکتریکی بسیار خوبی را مشاهده نمودند و با این نوع پوشش مقاومت سطحی به سایش به طور قابل توجهی افزایش یافت و این افزایش از ساییده شدن سطح دوقطبی جلوگیری می کند. ایشان همچنین اثر ضخامت لایه طلا بر روی صفحات دو قطبی را مورد بررسی قرار داد.

آقای هو^۳ و همکاران (سال۲۰۰۷) [33] با اعمال دو نوع پوشش از جنس نیترات کروم و نیترات تیتانیوم روی فولاد ضدزنگ PEMFC به بررسی خواص الکتریکی و خوردگی آنها پرداختند و به این نتیجه رسیدند که هر دو پوشش برای مقاومت به خوردگی و هدایت الکتریکی مناسب میباشد.

پزیو^۴ و همکاران (در سال۲۰۰۸) [34] در پژوهشی اثر پوشش دار شدن، تعویض جنس بدنه را بر روی خواص خوردگی و مقاومت تماسی صفحات دو قطبی پیل سوختی پلیمری با فولاد زنگ نزن 316L و 304L مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش پوشش از جنس CrN با روش رسوب نشانی فیزیکی از فاز بخار (PVD) بر روی فولاد زنگ نزن 316L اعمال شد و پس از انجام تست خوردگی و هم چنین

¹S. H. Wang

² D. O. Northwood

³ W. Y. Ho

⁴ A. Pozio

قبل از آن با استفاده از دستگاه موجود در شکل برای مقایسه از نظر مقاومت تماسی با نمونههای کربنی مرجع، استفاده گردید.



شکل(۲-۲۱) شماتیکی از دستگاه طراحی شده برای تست مقاومت تماسی [34].

با استفاده از فرمول زیر مقاومت تماسی نمونهها بدست میآیند که در آن Rcp مقاومت میان پارچه کربنی و صفحه فلزی مورد مطالعه است، A مساحت سطح در تماس و R مقاومت بدست آمده از دستگاه میباشد.

$$ICR = \frac{(R - R_{CP})}{2} \times A$$
[34](Y-Y)

بر اساس این پژوهش، فولاد ضد زنگ 316L بدلیل حاوی بودن عناصری چون آهن و نیکل با قابلیت اکسیداسیون بالا و مقاومت الکتریکی بالا، از نقطه نظر تست مقاومت تماسی برای کاربرد مناسب به نظر نمی رسد. آلیاژهای پایه نیکل بدلیل مقدار آهن و کروم کمتر مقاومت تماسی پایین تری را از خود نشان میدهند. تمامی آلیاژهای پایه نیکل از گرافیت مقاومت تماسی کمتری نشان داده و نمونههای پوشش دار نیترید کروم با توجه به ماهیت بالک بودن، دارای عدد کوچکتر مقاومت تماسی آورده شده است به نمونههای بدون پوشش هستند. در شکل(۲–۱۴) نتایج مربوط به آزمایش مقاومت تماسی آورده شده است [34].



شکل (۲-۲۲) مقاومت تماسی نمونه های آلیاژی پایه نیکلی و نمونه های پوشش دار فولاد ضد زنگ قبل و بعد از تست پایداری خوردگی(ستون های تیره مربوط به نتایج قبل از تست خوردگی و ستون های روشن مربوط به نتایج بعد از تست خوردگی می باشند) [34]

آقای فوو^۱ و همکاران(سال ۹۰۰۹) [35] صفحات دوقطبی را با کامپوزیتی از جنس Ag-P پوشش داده و اثرات و ویژگیهای آن را مورد مطالعه قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که برای پوششدهی معمولا از مواد با پایه فلزی استفاده کنند. زیرا از نظر مقاومت سطحی و الکتریکی نسبت به مواد دیگر ایدهآل ترند.

دور^۲ و همکارانش (در سال ۲۰۱۱) [36] در پژوهشی برای بهبود خواص خوردگی فولاد ضد زنگ **316**L. از سه پوشش متفاوت سرامیکی بر روی زیر لایه فولادی استفاده نمودند. جنش پوشش ها از تیتانیوم نیترید، کروم نیترید و زیرکونیوم نیترید انتخاب شدند. این آزمایش در سه ضخامت متفاوت ۹٫۵٬۰٫۱ و ۱ میکرومتر از پوشش و به روش رسوب نشانی با تبخیر فیزیکی انجام شد. برای بررسی مقاومت به خوردگی نمونه ها دو روش پتانسیو استاتیک و پتانسیو داینامیک استفاده شد که با توجه به نتایج بدست آمده بهترین مقاومت در برابر خوردگی برای نمونه پوشش داده شده با کروم نیترید و ضخامت ۱

¹ Y. Fu

 $^{^2}$ E. Dur

در پژوهشی دیگر جیاچاندران^۱ و همکاران(در سال ۲۰۰۷) [37] به بررسی اثر میزان درصد غلظت گاز نیتروژن موجود در محفظه اسپاترینگ بر روی خواص لایه تشکیل شده بر روی زیر لایه سیلسیمی پرداختند. بر اساس نتایج بدست آمده در غلظت های پایین تر (۵,۰ درصد وزنی نیتروژن)، فازهای کریستاله تیتانیوم نیترید تشکیل می شوند که با افزایش میزان گاز نیتروژن (تا ۲۰ درصد وزنی) به سمت ترکیبات میانی و فازهای غیر استوکیومتری مانند Ti₂N می رویم. بهینه ترین حالت برای تشکیل فاز کریستاله تیتانیوم نیترید با استوکیومتری ۱ به ۱، در نسبت های نزدیک به هشت درصد وزنی

بدلیل چگالی بسیار پایین تر فلز تیتانیوم و مناسب بودن آن برای کاهش وزن استک پیل سوختی و همچنین پایین تر بودن قیمت تیتانیوم نیترید در مقایسه با دیگر نیترید های فلزی، از فلز تیانیوم به عنوان زیر لایه و از پوشش تیتانیوم نیترید برای افزایش خواص خوردگی فلز تیتانیوم در این پژوهش استفاده شد. اغلب پژوهش های صورت گرفته بر روی زیر لایه فولادهای ضد زنگ صورت گرفته اند که از نظر قیمت در حال حاضر بهترین ماده برای استفاده در پیل های سوختی هستند، اما در این پژوهش سعی شد مشکل اصلی این دسته از فلزات که وزن بالای آنها و همچنین مقاومت به خوردگی کم آنهاست، تا حدودی با جایگزینی فلز تیتانیوم در ازای اندکی افزایش قیمت کلی پیل سوختی، رفع گردد. بدلیل یکسان بودن نوع فلز زیر لایه و پوشش می توان با استفاده از نفوذ گاز نیتروژن به درون زیر لایه تیتانیومی به خواص چسبندگی بهتر میان لایه و زیر لایه دست یافت که این امر منجر به بهبود چشمگیر در خواص مورد نیاز (خوردگی و الکتریکی) صفحه دو قطبی ساخته شده توسط این مواد، می گردد.

¹ Y. Jeyachandran

فصل سوم روش تحقيق

۳-۱- مواد اوليه

تیتانیوم گرید ۲ بواسطه مقاومت به خوردگی مناسب و وزن پایین به عنوان زیر لایه برای کاربرد در صفحات دوقطبی انتخاب گردید. ترکیب شیمیایی فلز پایه در جدول(۳–۱) آورده شده است. صفحات تیتانیومی با ضخامت ۱ mm پس از آمادهسازی در ابعاد۱cm×۱، با روش واترجت تهیه شدند. دلیل استفاده از این روش، پایین بودن دمای آن (حدود ۷۰ درجه سانتی گراد) می باشد که بدلیل پایین بودن دما فازهای کریستالی نمونه ثابت مانده و شاهد هیچ گونه تغییر فازی در نمونه ها نخواهیم بود.



شکل(۳-۱) نمونه های تیتانیوم آماده سازی شده.

سپس نمونهها تحت عملیات آمادهسازی به وسیله سنباده های ۲۴۰، ۳۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰، ۱۲۰۰؛ ۲۵۰۰ قرار گرفته و در نهایت توسط ذرات آلومینا ، پولیش شدند.



شکل(۳-۲)دستگاه پولیش استفاده شده جهت آماده سازی نمونه ها.

قبل از فرایند پوشش دهی عملیات تمیز کاری سطحی نمونهها توسط استون و اتانول، صورت گرفت و چربیهای سطحی و مواد باقیمانده به صورت کامل از بین رفتند.

جدول (۳–۱) آنالیز شیمیایی تیتانیوم گرید ۲ (درصد وزنی).

Ti	0	N	Fe	Н	С	عناصر
۹٩/٣	•/٢٥	•/•٣	۰/٣	•/•10	• / 1	درصد وزنی

۳–۲– پوشش دهی نمونه ها به وسیله ی دستگاه اسپاترینگ سیستم لایهنشانی خلاء بالا، مدل MSS-160 طراحی و ساخته شده توسط جهاد دانشگاهی شریف با منبع تغذیه با قدرت ۱۵۰ وات برای پوشش دهی انتخاب گردید. توان مورد استفاده در زمان پوشش دهی بین ۲۱ تا ۲۶ وات بود و خلاء اولیه برای آغاز فرآیند بین pa ^{5-10×20} و pa ^{5-10×20} اعمال گردید و از هدف فلزی تیتانیوم با خلوص بالا به عنوان فلز پایه برای پوشش دهی استفاده گردید. دلایل کاهش فشار محفظه را میتوان به چند دسته تقسیم بندی نمود:

اکسیژن موجود در محفظه تا حد امکان کاهش یابد.

- ۲) در فشارهای کمتر پتانسیل مورد نیاز برای شروع عملیات رسوبدهی و کنده شدن اتمهای تارگت کمتر بوده و لذا اتمها راحتتر کنده شده و پایدارتر میمانند.
- ۳) عملیات کندوپاش در فشارهای کمتر با شدت بیشتری انجام می گیرد لذا برای تمیز کاری اولیه سطح این فشار مناسب است.



شکل(۳-۳) دستگاه اسپاترینگ.

نمونهها در داخل دستگاه روی یک سکو با قطر ۲۰ سانتیمتر که کاتد دستگاه است، قرار گرفت. البته قبل از شروع فرایند دستگاه و به خصوص سطح کاتد توسط پنبهی آغشته به الکل تمیز شد. در حین عملیات پوشش دهی میزان خلا از pa ³-10^{-x} ۴/۵ تا pa ³-10^{-x} ۶/۹ بدلیل محدودیت های دستگاه متغیر بود. برای رسیدن فشار کاری محفظه به فشار ذکر شده شیر واسطهی بین محفظه و پمپ خلا بسته و فلومتر نیتروژن و آرگون باز شد. البته ورود آرگون زودتر از نیتروژن صورت گرفت چون این عمل باعث می شود کندوپاش از سطح نمونه انجام شده و سطح تمیزکاری می شود. سه ضخامت مختلف 200m، 200m، 500m و محفوان ضخامت نهایی نمونه ها انتخاب شدند.



شکل(۳-۴)دستگاه اسپاترینگ.

زمان رسیدن به این ضخامتها به ترتیب ۱۲۰، ۱۵۵ و ۱۸۰ دقیقه بودند. در طول فرآیند پوششدهی گازهای نیتروژن و آرگون با نسبت ۸ به ۱ بر روی نمونه ها جریان یافتند. میزان گاز ورودی به دستگاه در مجموع SCCM۳۰ به طور میانگین گزارش شده است.

۳–۳– بررسی فازهای بلورین با استفاده از روش پراش اشعه ایکس برای تعیین فازهای بلورین از روش پراش اشعه X استفاده گردید. الگوهای پراش اشعه X با استفاده از دستگاه دیفراکتومتر XPert pro MPD ساخت PANalytical با پرتو ΔιΚα به طول موج ۱/۵۴ آنگستروم و ولتاژ و جریان کاری 40kV و 40mA در محدوده 20 مختلف تهیه شد. شناسایی الگوها با استفاده از کارتهای مرجع JCPDS و نرمافزار YPert Highscore انجام گرفت.

۳–۴– آنالیز شیمیایی و ارزیابی محل شکلگیری لایه TiN با استفاده ازمیکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) به منظور مشاهده و ارزیابی تغییرات ایجاد شده در سطح مقطع پوشش، نمونهها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی(FE-SEM) ساخت شرکت TE-SCAN مدل MIRA3 مورد مطالعه قرار گرفتند. به منظور جلوگیری از کنده شدن لایه نیتریدی، ابتدا نمونهها مانت سرد شدند. پس از آن نمونه به همراه مانت با سنباده ۸۰ سنباده زنی شد تا سطح مقطع از نمونه نمایان شد. در ادامه سطح مقطع بدست آمده از نمونه پوششدار برای بررسی با میکروسکوپ الکترونی روبشی با سنباده تا مش ۲۵۰۰ آماده سازی شد. سپس توسط آلومینا با اندازه ۲/۳ میکرون پولیش گردید.

۳-۵- بررسی مقاومت به خوردگی

به منظور تعیین خواص خوردگی یک مربع با سطح مقطع ² 1cm از سطح نمونهها انتخاب شد. برای انجام تست خوردگی از دستگاه Behpajoo شرکت potansiostat/Galvanosatat PGS استفاده شد. از سل سه الکترودی استاندارد EG&G شامل الکترود مرجع کالومل(RE)، الکترود کمکی گرافیت (AE)، الکترود کاری (WE) و محلول HF H2SO4 + 2 ppm HF برای شبیه سازی محیط فعالیت پیل سوختی استفاده شد.



شكل(٣-٥) الكترود مرجع كالومتر.


شكل(۳-۶) الكترود كمكي گرافيتي.

سرعت روبش معادل ۱ میلی ولت بر ثانیه بود. نمونهها به مدت 1000 ثانیه در محلول قرار گرفتند تا پتانسیل آنها به ثبات برسد. میزان حجم محلول ۱۰۰ میلی لیتر انتخاب شد. دمای محلول حین تست خوردگی

℃1± 70 تعیین گردید. برای تنظیم دمای محلول از یک هات پلیت استفاده شد و برای کنترل بهتر و جلوگیری از تغییرات دما، ظرف محلول خوردگی در درون یک بشر بزگتر حاوی آب قرار گرفت و از وارد شدن مستقیم حرارت به محلول خوردگی و تغییرات دمایی که میتواند باعث پلاریزاسیون غلظتی شود جلوگیری به عمل آمد.



شکل(۳-۲) نمای کلی الکترودهای مورد استفاده از راست کالومل الکترود مرجع، نمونه کاری، الکترود گرافیکی به عنوان الکترود کمکی.

پس از آن آزمون پلاریزاسیون در بازه 500mV- تا 1000mV انجام شد. در نهایت تغییرات ولتاژ بر حسب جریان برای نمونهها اندازه گیری شد و با رسم لگاریتم جریان بر حسب ولتاژ و به دست آوردن شیب شاخه آندی و کاتدی جریان خوردگی محاسبه گردید.



شکل(۳-۸) شمای کلی دستگاه های مورد استفاده در تست خوردگی.

۳-۶- بررسی مقاومت تماسی (ICR)

برای بدست آوردن پارامترهای بهینه برای تولید استک پیل سوختی، روش داویس و همکاران [38] برای اندازه گیری مقاومت تماسی ICR میان نمونه ها و لایه GDL کربنی، مورد استفاده قرار گرفت که در میان دو صفحهی مسی مطابق شکل (۳–۹) با اعمال نیروهای مختلف ۲۰، ۵۰, ۱۰۰، ۱۴۰، ۱۵۰و ۲۰۰ نیوتون، قرار داده شدند. اعداد مربوط به مقاومت توسط میلی اهم متر Burster مدل 2318 اندازه-گیری شدند. جریان الکتریکی مورد استفاده از ۹۰ تا ۹۰۰ میلی آمپر تغییر پیدا کرد.



شكل(۳–۹)شماتيك آزمون مقاومت تماسي.

در اندازه گیری نهایی مقاومت از رابطه اهم R=V/I که وابستگی مقاومت به جریان و ولتاژ الکتریکی را نشان می دهد، استفاده شد. در نهایت با توجه به مقاومت تماسی میان صفحات کربنی بدون نمونه و استفاده از فرمول زیر میتوان مقاومت تماسی مربوط به هر نمونه را محاسبه نمود.

$$ICR = \frac{R - R_{CP}}{2} \times A \tag{1-7}$$

در رابطهی(R-۱) Rcp مربوط به مقاومت صفحات کربنی بدون نمونه است که در حدود ۳/۳ تا ۱۱ میلیاهم محاسبه شدهاست و A مساحت سطح در تماس آزمایش است که برای نمونهها برابر با ۱ سانتی متر مربع در نظر گرفته شده است.

فصل چهارم نتايج و بحث

(XRD) نتایج پراش اشعه ایکس (XRD)

در این بخش به بررسی نتایج بدست آمده از آنالیز پراش اشعه ایکس از نمونههای مختلف می پردازیم. شکل(۴-۱) نشاندهنده آنالیز پراش اشعه ایکس از نمونه **200**nm پوشش دادهشده به روش اسپاترینگ میباشد. همانطور که ملاحظه میشود پیکهای شناسایی شده حضور دو فاز تیتانیوم و تیتانیوم نیترید را نشان میدهند که فاز تیتانیوم مربوط به زیرالیه و تیتانیوم نیترید به عنوان لایه پوشش داده شده می باشد. پیکهای شاخص ترکیب پوشش تیتانیوم نیترید، در زوایای ۲۵ برابر با ۴۰/۸۷، ۵۹/۱۹، ۲۰/۶۵ و ۲۰/۶۵ درجه میباشند که در تمامی این زوایا پراش اتفاق افتادهاست. و با پیکهای الگوهای مرجع متعلق به تیتانیوم نیترید مطابقت خوبی دارد که این مطلب با بررسی شکل (۴-۲) بدست می آید که پیک های نمونه همراه با پیک های نمونه مرجع آورده شده است. با بررسی شدت پیک های بدست آمده از شکل (۴–۱) بدلیل وابستگی میزان کریستاله شدن مواد با شدت پیک های بدست آمده از آزمایش پراش اشعه ایکس، می توان به میزان کریستاله شدن مناسب لایه بدلیل شدت نسبتا مناسب پیک های حاصل شده، پی برد. با مقایسه الگوهای نمونه های مختلف در شکل های (۴–۱)، (۴–۴)و (۴– ۷) که مربوط به الگوی پراش نمونه های 200nm، 200mو 500nm می باشند، مشاهده می گردد که با افزایش ضخامت لایه، شدت پیک مربوط به تیتانیوم نیترید نیز افزایش می یابد که نشان دهنده ی دو عامل افزایش مقدار ماده پوشش داده شده و بالا رفتن درجه کریستالی در ازای افزایش ضخامت لایهها میباشد. پس با توجه به الگوهای بدست آمده در شکل های (۴–۱)، (۴–۴)و (۴–۷) که مربوط به الگوی پراش نمونه های 200nm، 350nm و 500nm می باشند و مقایسه آنها با یکدیگر می توان به این نتیجه رسید که با افزایش ضخامت لایه شدت پیک ها از لایه ۲۰۰ نانومتر به لایه ۵۰۰ نانومتری، افزایش یافته و در برابر شدت پیک زمینه تیتانیومی مقادیری مشخصی را نشان میدهد که مشاهده می شود با ثابت ماندن پیکهای زمینه تنها پیکهای مربوط به تیتانیوم نیترید تغییر می کند. با بررسی پیکها و صفحات كريستالي پراش يافته مي توان به ساختار كريستالي مكعبي تيتانيوم نيتريد گاما با ساختار نمك طعام و

ثابت شبکه ۴/۲۴۴ آنگستروم پی برد که این موضوع در هر سه نمونه به وضوح قابل مشاهده و بررسی



شکل (۴-۱) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه پوشش شده ۲۰۰ نانومتر به روش اسپاترینگ.



شکل (۴-۲) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه پوشش شده ۲۰۰ نانومتر به روش اسپاترینگ در مقایسه با تیتانیوم نیترید و تیتانیوم.



شکل (۴–۳) مقایسه تطابق پیک های نمونه ۲۰۰ نانومتر و پیک مرجع تیتانیوم و تیتانیوم نیترید.



شکل (۴-۴) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه پوشش شده ۳۵۰ نانومتر به روش اسپاترینگ.



شکل (۴–۵) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه پوشش شده ۳۵۰نانومتر به روش اسپاترینگ در مقایسه با تیتانیوم نیترید و تیتانیوم.



شکل (۴-۶) مقایسه تطابق پیک های نمونه ۳۵۰ نانومتر و پیک مرجع تیتانیوم و تیتانیوم نیترید.



شکل (۴-۷) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه پوشش شده ۵۰۰ نانومتر به روش اسپاترینگ.



شکل (۴–۸) الگوی پراش اشعه ایکس نمونه پوشش شده ۵۰۰ نانومتر به روش اسپاترینگ در مقایسه با تیتانیوم نیترید و تیتانیوم



شکل (۴–۹) مقایسه تطابق پیک های نمونه ۵۰۰ نانومتر و پیک مرجع تیتانیوم و تیتانیوم نیترید.

در برخی مناطق شاهد بر روی هم افتادگی پیکها هستیم که با توجه به کارتهای مرجع میتوان تمامی پیکها را شناسایی کرد و به مادهی مربوطه مرتبط نمود. از پیکهای زوایای پایین تر از بیست درجه به دلیل وجود نویز در دستگاه صرف نظر میکنیم. در نهایت با بررسی پیکهای مشاهده شده میتوان وجود تیتانیوم نیترید را به عنوان پوشش تایید کرد و با اطمینان در مورد تشکیل شدن این ماده صحبت نمود.

همان طور که در شکل های (۴–۱)، (۴–۴)و (۴–۷)دیده می شود، شدت پیکهای مربوط به تیتانیوم نیترید در مقایسه با زیر لایه تیتانیومی کمتر است که این امر به دلیل کم بودن ضخامت لایه تشکیل شده بر روی سطح است، در ضخامتهای بالاتر با توجه به روند افزایشی شدت پیکها در سه نمونه، می توان انتظار داشت شدت پیکها به مقدار بدست آمده برای زیر لایه تیتانیومی نزدیک شده و دستگاه بتواند شدت بیشتری را در نمودارها نشان دهد. اما در ضخامتهای زیر ۱ میکرون نباید انتظار شدت بالایی را از الگوهای بدست آمده داشت. برای تایید نتایج بدست آمده از XRD، آزمایش EDS بر روی نمونهها صورت گرفتهاست که در ادامه مطالب آورده خواهد شد.

۲-۴- نتایج مربوط به آزمون مقاومت تماسی ICR

مقاومت تماسى از مقاومت الكتريكي فصل مشترك بين صفحات فلزى و صفحه كربني هادى نشأت می گیرد. مشخصههای سطح، تأثیر مهمی روی این نوع از مقاومت دارد. با افزایش فشار در آزمون مقاومت تماسی، سطح تماس نمونه ها با دستگاه افزایش یافته و منجر به افت ولتاژ می شود. شکل(۴–۱۳) نتایج مقاومت تماسی نمونههای مورد تست قرار گرفته را نشان میدهد. همان طور که در شکل دیده میشود با افزایش فشار اعمالی، مقاومت تماسی به سرعت و با نرخ بالا کاهش می ابد. در فشارهای پایین کاهش مقاومت شدید بوده و سپس در فشارهای بیشتر از ۱۰۰ N/cm² به صورت تدریجی کاهش مییابد. برای مثال در فشار ۱۴۰ N/cm² که فشار مونتاژ پیل سوختی میباشد، میزان مقاومت تماسی برای نمونه تیتانیومی ۹۷ mΩ.cm² بوده است که این میزان تقریبا ۵ برابر بزرگتر از میزانی است که دپارتمان انرژی آمریکا (DOE) به عنوان هدف برای مقاومت تماسی تعیین کرده است. مقاومت تماسی بالای این نوع از تیتانیوم ناشی از تشکیل لایه اکسیدی بر روی آن است که در هوا تشکیل میشود. همان طور که بیشتر محققین اشاره کرده اند [39] لایهی اکسیدی که بر روی تیتانیوم تشکیل می شود، از خوردگی بیشتر جلوگیری میکند اما از طرف دیگر بدلیل هدایت الکتریکی بسیار کمتر لایه اکسیدی، هدایت سطح را كاهش مىدهد. بنابراين مقاومت تماسى اين نوع تيتانيوم براى كاربردهاى پيل سوختى به تنهایی مناسب نمیباشد.

شکل (۴–۱۰) نتایج مربوط به آزمون مقاومت تماسی تیتانیوم با پوشش TiN به ضخامت 500nm را نشان میدهد. مشابه نتایجی که برای تیتانیوم بدون پوشش حاصل شد، با افزایش فشار اعمالی، مقاومت تماسی ابتدا به سرعت کاهش مییابد. در فشارهای پایین کاهش مقاومت تماسی شدید بوده و سپس در فشارهای بالا به صورت تدریجی کاهش مییابد. برای مثال در فشار ۲۰۰ N/cm² که فشار مونتاژ پیل

میباشد، میزان مقاومت تماسی ۳۳mΩ.cm² میباشد. این میزان نزدیک به محدودهی (20mΩ.cm²)تعیین شده توسط دپارتمان انرژی آمریکا (DoE) میباشد. در جدول (۴–۱) نتایج مربوط به مقاومت تماسی زیر لایه و نمونهها مشاهده میشود، با رسم نمودار برای نتایج بدست امده نمودار شکل (۴–۱۳) حاصل می شود. همان طور که در نمودار دیده می شود، بالاترین مقدار گزارش شده در تمامی فشارهای اعمالی مربوط به زیر لایه تیتانیومی بدون پوشش میشود. بعد از ان نمونه ۲۰۰ نانومتری دارای بالاترین مقدار مقاومت است که این مقدار در مقایسه با نمونه بدون پوشش مقداری پایین تر را نشان میدهد، به عنوان مثال در فشار ۱۴۰ N/cm² این مقدار برای نمونه بدون پوشش²mΩ.cm و برای نمونه پوششدار ۲۰۰نانومتر برابر با ۶۲ mΩ.cm² است. دلیل کاهش یافتن مقاومت را باید به عدم وجود لایه اکسیدی فشرده بر روی سطح خارجی تیتانیوم نسبت داد که در آن یک لایه عایق با یک لایه سرامیکی رسانا جایگزین شدهاست. هرچند ضخامت این لایه کم است اما عدم وجود لايه سراميكي عايق باعث كاهش مقدار مقاومت نمونه مي شود [40]. رسانايي خوب تيتانيوم نيتريد را باید به ساختار کریستالی آن مربوط دانست. در ساختار کریستالی آن که شبیه نمک طعام FCC است، مواضع اصلی شبکه را تیتانیوم در اختیار دارد و مواضع فرعی توسط نیتروژن پر شدهاند، هدایت الکتریکی بر روی صفحات تیتانیومی بدلیل ماهیت فلزی آنها، بسیار بالا بوده و منجر به این میشود که شاهد اختلاف کمی میان هدایت الکتریکی این دسته از مواد سرامیکی با مواد فلزی باشیم. از این رو برخی نیتریدهای فلزی که عمدتاً با تیتانیوم، کروم و زیرکونیا تشکیل میشوند دارای خواص الکتریکی قابل قبولی برای کاربرد در صنایع مربوطه مانند پیلهای سوختی می باشند.

از طرفی دیگر با بررسی نمودارهای (۱۰–۴) (۱۱–۴) و (۴–۱۲) مقاومت تماسی و شکل (۳۳–۴) که مقایسه میان نمونههای مختلف را نشان میدهد، میتوان به این نتیجه رسید که با افزایش ضخامت لایه نیتریدی خواص مقاومتی نمونهها بهبود مییابد به طوری که به عنوان مثال در فشار کاری پیل، نمونه ۳۵۰ نانومتری دارای مقاومت تماسی ۴۶ mΩ.cm² و نمونه ۵۰۰ نانومتری دارای مقاومت² mΩ.cm در آزمونهای انجام شده هستند. با افزایش ضخامت از شدت این کاهش کاسته شده و با بررسی فشارهای اعمالی دیگر می توان به آن اطمینان پیدا کرد. به طوری که از نمونه ۲۰۰ نانومتری به نمونه ۳۵۰ نانومتری به نمونوع نانومتری با افزایش ۱۵۰ نانومتر، شاهد کاهش ۱۶ واحدی مقدار مقاومت تماسی هستیم که این موضوع در رابطه با دو نمونه ۳۵۰ نانومتری و ۵۰۰ نانومتری با کاهش ۱۳ واحدی مقدار مقاومت تماسی در فشار ²۱۴۰، N/cm² خود را نشان می دهد.

بررسی خواص الکتریکی مواد عمدتاً براساس نظریه نواری صورت می گیرد که در آن ترازهای انرژی الکترونی و چگالی حالت ها، فلز یا نیم رسانا ویا عایق بودن ماده را تعیین می کنند. این ترازهای انرژی در توده مواد و در سطح مربوط به لایه های نازک با یکدیگر متفاوتند. به این ترتیب که برخی ترازهای انرژی ممنوعه در حالت توده مواد تبدیل به ترازهای گسسسته مجاز می شوند. همچنین در فصل مشترکی که دو سطح با یکدیگر برهم کنش دارند، ترازهای انرژی دیگری را تحت تاثیر قرار می دهند. در مواد رسانا صرفنظر از اینکه یک ماده بالک یا لایه نازک باشد، تعدادی حامل بار الکتریکی(n) با بار(p) داریم که با سرعت (V) در میدان الکتریکی(e) حرکت می کند که سسب عبور جریان با

- - و می دانیم چگالی جریان برابر است با:

 $j = \sigma e$

بنابراین رسانایی مواد (σ) برابر می شود با:

 $\sigma = nq\mu$

در مورد لایه نازک علاوه بر اینکه تعداد حامل های بار کاهش می یابد، به علت کاهش ضخامت لایه، حرکت الکترون ها نیز محدود می شود. به همین علت الکترون ها با اندک انحراف از مسیر حرکتشان(Surface Scattering)، باعث کاهش رسانایی می شوند. فاصله یک انحراف از مسیر حرکت تا انحراف دیگر را طول پویش آزاد میانگین(Mean Free Path) می نامند که رسانایی ماده تابع این پارامتر می باشد. ضخامت لایه نازک می تواند کمتر از طول پویش آزاد آن گردد، در این حالت، الکترون ها دائما با دیواره لایه نازک برخورد می کند و رسانایی ماده بسیار کاهش می یابد و این به معنی افزایش شدید مقاومت الکتریکی لایه نازک خواهد بود. در لایه های نازک سرامیکی، مقاومت الکتریکی بیشتر از بالک ماده است که این میزان با افزایش ضخامت لایه نازک، کاهش پیدا می کند. [41]

با توجه به مطالب گفته شده می توان نتیجه گرفت که با افزایش ضخامت لایه نیتریدی به دلیل رسانایی بهتر لایه با ضخامت بیشتر نسبت به لایه با ضخامت کمتر، مقدار مقاومت تماسی نمونهها کاهش می یابد که البته این موضوع با نرخی کاهشی صورت می گیرد. این مطلب در تحقیقاتی که قبلا بر روی فولاد ضد زنگ توسط توران و همکاران [42] با ضخامتهای ۲۰۰، ۵۰ و ۲۰۰۰ نانومتر انجام شد نیز به وضوح دیده می شود، بهترین نمونه از نظر خواص الکتریکی نمونه ۲۰۰۰ نانومتری است. با افزایش ضخامت لایه تیتانیوم نیترید بر روی نمونههای فولادی مشاهده شد که مقاومت تماسی این نمونهها کاهش یافته و از حدود 2mm ۵۲ در نمونه ای ۱۰۰۰ نانومتری به ۲mΩ.cm² بو ۱۰۰۰ نانومتری مقاومت تماسی در مونه می یابد.

کاهش مییابد و هم چنین با افزایش ضخامت لایه تیتانیوم نیترید میتوان به مقاومتهای تماسی کمتری البته تا یک حد مشخص، دست یافت. در این تحقیق بهترین نمونه از نظر خواص الکتریکی نمونه ۵۰۰ نانومتری شناخته شد. اما احتمالاً با توجه به تحقیقات انجام شده توسط دیگر پژوهشگران [42]، با افزوده شدن ضخامت میتوان به خواص بهتری نیز دست پیدا کرد.

فشار اعمالی(N/cm ²)	$500nm(m\Omega.cm^2)$	$350nm(m\Omega.cm^2)$	$200nm(m\Omega.cm^2)$	زير لايه
20	176	245	330	517
50	99	138	186	291
100	57/2	79/7	107/4	168/1
140	33	46	62	97
150	31	41	64	87
200	24/2	33/7	45/4	71/1

جدول (۴–۱) مقادیر بدست آمده برای نمونه های مختلف در آزمون مقاومت تماسی.



شکل (۴–۱۰) مقاومت تماسی نمونه ۵۰۰ نانومتری در فشارهای مختلف.



شکل (۴–۱۱) مقاومت تماسی نمونه ۳۵۰ نانومتری در فشارهای مختلف.



شکل (۴–۱۲) مقاومت تماسی نمونه ۲۰۰ نانومتری در فشارهای مختلف.



شکل (۴–۱۳) مقایسه مقدار مقاومت تماسی نمونه های مختلف با یکدیگر زیر لایه، نمونه ۲۰۰ نانومتر، نمونه ۳۵۰ نانومتر و نمونه ۵۰۰ نانومتر

۴-۴- نتایج آزمون مقاومت به خوردگی

پس از انجام عملیات پوششدهی به روش اسپاترینگ و ایجاد پوشش تیتانیوم نیترید بر روی سطح تیتانیوم، خواص خوردگی نمونهها و روند تغییرات این خواص در نمونهها مورد مطالعه قرار گرفت. به همین منظور نمونههای بدون پوشش و پوششدار به مدت ۲ ساعت تحت آزمون پلاریزاسیون متغیر قرار گرفتند. نتایج این آزمون در جدول (۲-۴) آمده است. مقادیر بدست آمده برای پتانسیل خوردگی و چگالی جریان آن از تحلیل نمودارهای شکل ((۱۸-۴) در جدول (۴-۲) آورده شده است. مقدار چگالی جریان خوردگی با افزایش ضخامت نمونهها کاهش یافته و پتانسیل خوردگی افزایش پیدا کردهاست و به صفر نزدیک شده است که این موضوع شاهدی بر بهبود خواص خوردگی و تغییر مکانیزم آن از خوردگی موضعی به خوردگی یکنواخت با ایجاد لایه فشرده تیتانیوم نیترید بر روی سطح تیتانیومی می باشد به طوری که چگالی جریان خوردگی از ۶/۲۹μA/cm² به ۱/۸۳^۰μA/cm² کاهش یافته است.

پارامتر خوردگی	زيرلايه	200nm	350nm	500nm
lcorr(µA)	٦/٢٩	٣/٧٥	۲/۳٦ ٤	١/٨٣
Ecorr(V)	-•/٣٣٧	-•/Y \ ź	/\\0	-•/١٠٢

جدول(۴–۲) نتایج تست خوردگی بدست آمده برای نمونه های مختلف

نمودار شکل (۱۴–۴) تغییرات چگالی جریان خوردگی را بر حسب پتانسیل خوردگی در نمونه با ۲۰۰ نانومتر پوشش نشان میدهد. این نمونه نسبت به نمونه بدون پوشش که نمودار آن در شکل (۱۷–۴) آورده شده است، دارای خواص خوردگی به مراتب بهتری است و منحنی پلاریزاسیون آن به سمت راست و بالا که چگالی جریان کمتر و پتانسیل بیشتر است حرکت کرده است. این تغییر افزایش مقاومت به خوردگی نمونه پوششدار نسبت به نمونه بدون پوشش را نشان میدهد.



شکل (۴–۱۴) نمودار نتایج تست پلاریزاسیون پتانسیل متغیر برای نمونه با ضخامت ۲۰۰نانومتر پوشش تیتانیوم نیترید.

خوردگی حفرهای مهمترین و شدیدترین انواع خوردگی موضعی میباشد که سبب سوراخ شدن و در نتيجه زوال قطعه مى گردد. شروع ايجاد حفرات مى تواند بواسطه برخى ناهمگنى هاى سطحى نظير آخالها، عدم پوششدهی کامل سطح توسط بازدارنده، عیوب موجود در پوششهای سطحی، خراش برداشتن و آسیب دیدن پوشش، رسوبات، محصولات خوردگی و آلودگیها اتفاق بیافتد. خصوصیات سطح جسم فلزی بر روی ایجاد حفرات بسیار موثر هستند به عنوان مثال ناهمواریهای سطحی به دلیل ایجاد یک پیل اختلافی و ایجاد مرکز تمرکز تنش مانند ترک، می توانند به ایجاد حفره کمک کنند. عامل دیگر وجود ناخالصی یا اختلاف ترکیب شیمیایی بر روی سطح فلز است که باعث می شود قسمتهای ضعیف تر از نظر خوردگی، سریعتر تحت تاثیر محیط قرار گیرند. هر نوع فلز و آلیاژی در هر محیطی دچار حفرهدار شدن و به تبع آن خوردگی نمی شود بلکه برخی از الکترولیت های خاص هستند که می توانند خوردگی را در قطعه فلزی به وجود آورند. خطرناکترین یونها از نظر خوردگی هالوژنها هستند و یون کلر موجود در آب دریا خطرناکترین یون از نقطه نظر خوردگی است. در این پژوهش یون فلوئور به عنوان عامل خورنده در محلول انتخاب شده است که با افزایش ضخامت پوشش بدلیل مقاومت به خوردگی بهتر و مقدار نیترید بیشتر نسبت به تیتانیوم خالص، شاهد محافظت بهتر سطح در برابر یون خورنده هستيم.



شکل (۴–۱۵) نمودار نتایج تست پلاریزاسیون پتانسیل متغیر برای نمونه با ضخامت ۳۵۰ نانومتر پوشش تیتانیوم



شکل (۴–۱۶) نمودار نتایج تست پلاریزاسیون پتانسیل متغیر برای نمونه با ضخامت ۵۰۰ نانومتر پوشش تیتانیوم نیترید.

همانطور که اشاره شد، خوردگی حفرهای اغلب در فلزاتی که رفتار اکتیو/پسیو از خود نشان میدهند، نظیر فولاد زنگ نرن، آلومینیوم و تیتانیوم رخ میدهد. به بیان دیگر فلزاتی که مقاومت به خوردگی خود را با داشتن لایه سطحی محافظ دارا میباشند، بیشتر به این نوع از خوردگی حساس هستند، زیرا شکست لایه محافظ به طور موضعی و عدم بازیابی آن خوردگی حفرهای را به دنبال خواهد داشت همچنین در پتانسیلهای محدود پسیو هنگامی که قسمت اعظم یا تمامی سطح فلز با لایه پسیو پوشیده شده است، خوردگی حفرهای میتواند به وقوع بپیوندد. در تحقیقات باجیو-شید ^۱وهمکاران [43] گزارش شده است که در صورت وجود یک منطقه پسیو در نمودار پلاریزاسیون یک نمونه، چگالی جریان آن نمونه در محدودهی پتانسیل مربوط به لایه پسیو کم خواهد شد. اما به محض خارج شدن از این محدوده، بدلیل شکسته شدن لایهی پسیو و ایجاد خوردگی موضعی، چگالی جریان خوردگی به شدت افزایش میابد. این اتفاقات در نمودار شکل (۲۱–۴) که برای زیر لایه بدون پوشش بدست آمده است قابل مشاهده است و میتوان دلیل اصلی عدم وجود خواص خوردگی مناسب را به بحث اشاره شده، مربوط



شکل (۴–۱۷) نمودار نتایج تست پلاریزاسیون پتانسیل متغیر برای زیر لایه تیتانیومی.

برای بررسی روند افزایش ضخامت بر خواص خوردگی نمونهها، نمودار شکل (۱۸–۴) ترسیم شد. مطابق با این شکل (با افزایش ضخامت پوشش تیتانیوم نیترید بر روی سطح نمونهها، منحنی پلاریزاسیون به

¹ Baggio-Scheid

سمت راست و بالا (یعنی پتانسیل خوردگی نجیب تر و چگالی جریان خوردگی کمتر) تغییر مکان میدهد. در واقع مقاومت به خوردگی نمونهها افزایش و سرعت خوردگی آنها کاهش می یابد. می توان گفت رابطهی مستقیمی بین مقاومت به خوردگی و ضخامت پوشش اعمال شده بر روی سطح وجود دارد. دلیل این مطلب را می توان به این صورت بیان کرد که با افزایش ضخامت پوشش اعمال شده، مقدار تیتانیوم نیترید سطح افزایش یافته و احتمال رسیدن محلول به سطح لایه زیرین تیتانیومی که بدون لایه محافظ است کاهش می یابد. با افزایش فاز تیتانیوم نیترید در سطح مقاومت به خوردگی افزایش می ابد زیرا فاز تیتانیوم نیترید در مقایسه با تیتانیوم مقاومت به خوردگی بهتری دارد [44]. از طرفی با افزایش زمان پوشش دهی سطح دانههای تیتانیوم مقاومت به خوردگی بهتری دارد [44]. از پوشیده می شوند. پوشیده شدن هرچه بیشتر مرز دانههای تیتانیومی منجر به کاهش تمایل آنها برای واکنش های خوردگی می شود. این امر موجب می شود که خوردگی در مرز دانه های تیتانیومی کمتر محاول تینانیومی کمتر واکنش های خوردگی می شود. این امر موجب می شود که خوردگی در مرز دانه های تیتانیومی کمتر واکنش های خوردگی می شود. این امر موجب می شود که خوردگی در مرز دانه های تیتانیومی کمتر واکنش های خوردگی افزایش نام افزایش فار تیتانیومی منجر به کاهش تمایل آنها برای



شکل (۴–۱۸) نمودار نتایج تست پلاریزاسیون پتانسیل متغیر برای زیر لایه بدون پوشش(bare)، نمونه ۲۰۰ نانومتر، ۲۵۰ نانومتر و ۵۰۰ نانومتر پوشش تیتانیوم نیترید.

SEM)-۵-۴ نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی(

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریز ساختار سطح مقطع نمونه های با ضخامت ۲۰۰ نانومتر از پوشش TiN در شکل(۱۹–۴) ارائه شده است. تصاویر از قسمتهای مختلف نمونه و در بزرگنماییهای مختلف تهیه شده است. همان طور که در شکل(۱۹–۴) دیده می شود لایه ای فشرده و بدون تخلخل بر روی زیر لایه تشکیل شده است. همان طور که می دانیم در طول فرآیند اسپاترینگ اتمهای تولید شده از منبع به سمت زیرلایه حرکت میکنند. انتقال آنها به سطح زیرلایه، به فشار درونی محفظه رسوبدهی بستگی دارد. میانگین پویش آزاد به معنی میانگین فاصلهای است که اتمها و یا مولکولها قبل از برخورد به اتم یا مولکول گازی دیگر، طی میکنند. این فاصله با سطح مقطع برخورد اتمی و غلظت مولکولهای گاز رابطه عکس دارد. بنابراین میانگین پویش آزاد با فشار رابطه عکس دارد. اگر فاصله بین منبع و زیرلایه L باشد، مقدار عدد کونادسن^۱ (اL=K) نحوه انجام واکنشها را در حین فرآیند لایه نشانی نشان میدهد: ۱- اگر XM<(۱۰/۱۰ باشد، فرآیند لایه نشانی به آرامی انجام میشود. ۲- اگر ۲/۱۰ (۲۰۱۰ جاشد، سرعت رسوب مطلوب بوده و فرآیند لایه نشانی به راحتی انجام میشود. ۳- اگر ۲/۱۰ (۲۰۱۰ مید) باشد، ایمها و مولکولهای گازی، به سرعت با یکدیگر و با دیوارههای محفظه برخورد کرده و قبل از رسوب روی زیرلایه ، روی دیوارههای محفظه مینشینند. در دستگاه مورد استفاده جهت انجام عملیات پوشش دهی فاصله منبع تا زیر لایه حدودا برابر با ۵۳ موده و بنابراین مقدار عدد کونادسن راحتی انجام میشود و این امر منجر به تشکیل لایه ای مناسب با فشردگی مطلوب بر روی سطح نمونه می گردد [16].

همانطور که در تصاویر (۴–۱۹–الف) و (۴–۱۹–ب) مشاهده می شود، لایه ای فشرده بر روی زیر لایه به وجود آمده است که دارای ضخامت حدود ۲۰۰ نانومتر است، مقداری از نیتروژن به درون زیر لایه نفوذ کرده و به همین دلیل شاهد خط دقیقی برای جدایش میان لایه و زیر لایه نیستیم.



شکل (۴–۱۹) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه ۲۰۰ نانومتر شکل (۴–۲۰) تصاویر مربوط به نمونه با پوشش ۳۵۰ نانومتر تیتانیوم نیترید را در بزرگنمایی های مختلف نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود ضخامت لایه در مقایسه با شکل (۴–۱۹) افزایش پیدا کرده است. لایه ای فشرده از تیتانیوم نیترید بر روی سطح ایجاد شده است و هم چنین در شکل (۴–۲۰ -ب) میتوان دانه هایی نانومتری را در نمونه مشاهده کرد که نشان گر کریستاله شدن پوشش تیتانیوم نیترید به صورت نانومتری و در حدود ۱۰ الی ۳۰ نانومتر است. با بررسی شکل (۴–۲۰ -ج) می توان به نفوذ کردن لایه درون زیر لایه در حد بسیار کم پی برد. بر روی سطح نمونه پستی و بلندی دیده می





شکل (۴-۲۰) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه ۳۵۰ نانومتر

شکل(۴–۲۱) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریز ساختار سطح مقطع نمونه با پوشش ۵۰۰ نانومتر تیتانیوم نیترید را نشان می دهد. مشابه با شکل ۴–۲۰ شاهد تشکیل لایه ای فشرده از تیتانیوم نیترید با ضخامت نزدیک به ۵۰۰ نانومتر هستیم. تصاویر(۴–۱۹–الف) الی(۴–۱۹–د) به ترتیب در بزرگنمایی، ۱۵۰۰۰۰، ۱۵۰۰۰۰ و ۳۰۰۰۰ برابر تهیه شدهاند. دلیل انتخاب بزرگنمایی پایین تر برای این نمونه، مشاهده بهتر لایه تشکیل شده است که در شکل(۴–۲۱–د) قرار داده شده است. با بررسی شکل(۴–۲۱–د) می توان به تشکیل زیر لایه فشرده بر روی سطح تیتانیوم و هم چنین میزان نفوذ نیتروژن به درون سطح زیر لایه پی برد.

بدلیل جنس زیر لایه که از فلز تیتانیوم می باشد شاهد نفوذ نیروژن به درون زیر لایه و تشکیل لایه ای از جنش تیتانیوم نیترید در مرز مشترک لایه و زیر لایه هستیم که این امر منجر به بهبود چسبندگی لایه و بهبود خواص الکتریکی مرز مشترک لایه و زیر لایه می گردد.



شکل (۴–۲۱) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه ۵۰۰ نانومتر



شکل (۴–۲۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در بزرگنمایی ۱۰۰۰۰۰برابر را برای نمونه های الف) ۲۰۰،ب) ۳۵۰و ج)۵۰۰نانومتر

شکل (۴–۲۲) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در بزرگنمایی ۲۰۰۰۰برابر را نشان می دهد. همانطور که در شکل مشاهده می شود، با افزایش زمان پوشش دهی ضخامت لایه تشکیل شده بر روی سطح افزایش می یابد. دلیل این موضوع را می توان به بحث جوانه زنی و رشد نسبت داد که با افزایش زمان تعداد جوانه های بیشتری بر روی سطح تشکیل شده و پس از یک مقدار مشخصی این جوانه ها شروع به رشد و تشکیل پوشش می دهند. افزایش میزان تیتانیوم نیترید سطح مجددا توسط تصاویر میکروسکوپ روبشی تایید می شود.

۴-۶- نتایج آنالیز پراش انرژی پر توایکس (EDS)

شکل(۴-۲۳) و جدول(۴-۳) نتایج آنالیز EDS از نمونه پوشش داده شده ۲۰۰ نانومتر تیتانیوم نیترید میباشد. همانطور که ملاحظه میشود مقدار درصد اتمی عناصر تیتانیوم و نیتروژن به تریب ۵۴/۴۹٪ و ۴۵/۵۱٪ میباشد. نتایج آنالیز EDS مطابقت خوبی با نتایج آنالیز XRD داشته و همانطور که ملاحظه میشود میزان عنصر نیتروژن در این آنالیز نیز تقریبا برابر با تیتانیوم بوده که با توجه به استوکیومتری ۱ به ۱ تیتانیوم و نیتروژن در فاز تیتانیوم نیترید و مقایسه آن با نتایج آنالیز XRD نمونه ۲۰۰ نانومتر مورد تایید است. با توجه به نازک بودن پوشش اعمالی عناصر مورد نظر در زیرلایه نیز در نتایج آنالیز مشاهده میشود. بنابر این در رابطه با نمونه ۲۰۰ نانومتر برابر بودن درصد اتمی برای عناصر تیتانیوم و نیتروژن انتظار نمی رود که بدلیل وجود پیک های مربوط به زیر لایه در نتایج است. طبق جدول ۴مربوط به آنالیز EDS درصد وزنی هر یک از عناصر محاسبه و برای عناصر تیتانیوم و نیتروژن به ترتیب ۸۰٬۰۹ و ۸۹/۹۱ میباشد.



شکل (۴-۲۳) آنالیز EDS از نمونه با پوشش ۲۰۰ نانومتر.

درصد وزنی	درصداتمی	عناصر
٨٠/٠٩	54/99	تيتانيوم
۱۹/۹۱	40/•1	نيتروژن
١	١	مجموع

جدول (۴-۳) نتایج آنالیز EDS از نمونه با پوشش ۲۰۰ نانومتر.

شکل (۴–۲۴) و جدول (۴–۴) نتایج آنالیز EDS از نمونه پوشش داده شده به ضخامت ۳۵۰ نانومتر میباشد. همانطور که ملاحظه می شود درصد وزنی عناصر تیتانیوم و نیتروژن به ترتیب ۷۴/۳۶و ۲۵/۶۴ می باشد همچنین درصد اتمی گزارش شده برای عناصر به ترتیب ۵۰/۶۴ و ۴۹/۳۶ میباشد. همانطور که در نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس نیز بیان شد احتمال حضور فاز تیتانیوم ناشی از حضور زیر لایه در پراش وجود دارد و این مطلب در نتایج آنالیز EDS نیز بدلیل حضور نتایج مربوط به لایه با توجه به دقت دستگاه قابل مشاهده است. میزان عنصر تیتانیوم در این آنالیز نیز بیشتر از میزان تیتانیوم در نمونه ۲۰۰ نانومتر میباشد. در مقایسه با شکل(۴–۲۲) که مربوط به نتایج EDS نمونه ۲۰۰ نانومتر است شاهد افزایش یافتن شدت پیک های بدست آمده برای عناصر تیتانیوم و نیتروژن هستیم که دلیل این امر را مشابه با آنالیز CRX می توان به افزایش یافتن میزان فازهای تیتانیوم نیترید پوشش اعمال شده دانست.



شکل (۴–۲۴) آنالیز EDS از نمونه با پوشش ۳۵۰ نانومتر.

درصد وزنی	درصداتمی	عناصر
۷۴/۳۶	۵۰/۶۴	تيتانيوم
20/84	49/88	نيتروژن
1	1	مجموع

جدول (۴-۴) نتایج آنالیز EDS از نمونه با پوشش ۳۵۰ نانومتر.

شکل(۴–۲۵) و جدول(۴–۵) نتایج حاصل از آزمایش EDS را برای نمونه با پوشش ۵۰۰ نانومتر نشان می دهند. مشابه با شکل(۴–۲۵)، پیک های مشاهده شده نشان دهنده وجود دو عنصر تیتانیوم و نیتروژن در منطقه مورد آزمایش هستند. با بررسی شکل های(۴–۲۳) و (۴–۲۴) و(۴–۲۵)، می توان نتیجه گرفت که با افزایش مدت زمان پوشش دهی اسپاترینگ، مقدار عناصر تیتانیوم و نیتروژن افزایش پیدا می کنند که این موضوع تاییدی بر نتایج بدست آمده در آزمایش XRD برای نمونه های پوشش دار است.



شکل (۴–۲۵) آنالیز EDS از نمونه با پوشش ۵۰۰ نانومتر.

۵۰۰ نانومتر.	پوشش	نمونه با	EDS از	ـتايج آناليز	جدول (۴-۵) ن
--------------	------	----------	--------	--------------	--------------

درصد وزنی	درصداتمی	عناصر
۷۳/۵۴	۵۰/۱۳	تيتانيوم
78/48	۴٩/٨٧	نيتروژن
١	1	مجموع

فصل پنجم نتیجه گیری و پیشنهادها

۵–۱–نتیجه گیری

با اعمال پوشش نیترید تیتانیوم با ضخامتهای متفاوت به روش اسپاترینگ بر روی زیر لایه تیتانیوم بررسی مقاومت به خوردگی، مقاومت تماسی و ریزساختار نمونه ها نتایج زیر حاصل گردید:

 ۱) پوشش دهی تیتانیوم به روش اسپاترینگ با هدف تیتانیوم در اتمسفر گاز نیتروژن و گاز آرگون منجر به تشکیل لایه تیتانیوم نیترید در سطح زیرلایه تیتانیوم گردید.

۲) با افزایش زمان پوشش دهی می توان به ضخامت های بالاتر تیتانیوم نیترید دست پیدا کرد. هم چنین با مقایسه الگوهای مربوط به نمونه های مختلف در آزمایش XRD، مشاهده می گردد که با افزایش ضخامت زیر لایه، شدت پیک مربوط به تیتانیوم نیترید نیز افزایش می یابد.

۳) با اعمال پوشش بر روی فلز تیتانیوم خواص خوردگی بهبود می یابد و همچنین با افزایش ضخامت نمونه ها از ۲۰۰ نانومتر به ۵۰۰ نانومتر، خواص خوردگی بهبود می یابد به طوری که چگالی جریان خوردگی از ۲۰۴ نانومتر به ۵۰۰ به خوردگی از ۱/۸۳ μΑ/cm² به خوردگی از ۰/۲۱۴ کاهش یافته و پتانسیل خوردگی از ۰/۲۱۴ به -۰/۱۰۲۷

۴) با اعمال پوشش تیتانیوم نیترید بر روی سطح نمونه تیتانیوم مقاومت تماسی بهبود می یابد و در فشار ۱۴۰ N/cm² این مقدار برای نمونه بدون پوشش از ۳Ω.cm² هم ۹۷ به ۶۲ mΩ.cm² برای نمونه پوشش دار با ضخامت ۲۰۰ نانومتر می رسد. با افزایش ضخامت نمونه ها از ۲۰۰نانومتر به ۵۰۰ نانو متر خواص رسانایی نمونه افزایش یافته و مقاومت نمونه ها در فشار کاری پیل که معادل ۱۴۰ N/cm² است، از ۶۲ mΩ.cm² در نمونه ۲۰۰ نانومتری به ۳۳ mΩ.cm² در نمونه ۵۰۰ نانومتری رسیده است.
پیشنهادات

جهت ادامه ی این پژوهش پیشنهادات زیر ارائه می شود:

۱) استفاده از مواد دیگر سرامیکی به عنوان لایه جهت بهبود خواص مورد نیاز در صفحات دوقطبی پیل
 سوختی پلیمری مانند نیترید کروم و نیترید زیرکونیم.

۲) بررسی پارامتر زبری سطح و تغییر زبری سطح نمونه ها قبل از اعمال پوشش و بررسی اثر آن بر روی خواص سطحی لایه های تشکیل شده.

۳) مدل سازی و تولید پیل سوختی پلیمری به صورت آزمایشگاهی و بررسی عملکرد صفحات دو قطبی تشکیل شده در شرایط شبیه سازی شده.

۴) تغییر پارامترهای پوشش دهی مانند نسبت نیتروژن به آر گون اعمالی به محفظه پوشش دهی، تغییر دمای زیر لایه درون محفظه پوشش دهی و افزایش زمان پوشش دهی جهت دست یابی به ضخامت های بالاتر از ۵۰۰ نانومتر.

فصل ششم مراجع

- S. M. Haile, "Fuel cell materials and components," *Acta Materialia*, vol. 51, no. 19. pp. 5981–6000, 2003.
- [2] I. EG&G Technical Services, "Fuel Cell Handbook," *Fuel Cell*, vol. 7 Edition, no. November. pp. 1–6, 2004.
- [3] T. Cheng, "Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Materials Properties and Performance." pp. 24–32, 2010.
- [4] C. Rayment, "Introduction to Fuel Cell Technology," *Univ. Notre Dame*, p. 156, 2003.
- [5] I. EG&G Technical Services, "Fuel Cell Handbook," *Fuel Cell*, vol. 7 Edition, no. November. pp. 5–9, 2004.
- [6] N. H. Behling, "Fuel Cells: Current Technology Challenges and Future Research Needs," *Fuel Cells: Current Technology Challenges and Future Research Needs*. pp. 1–6, 2012.
- [7] J. W. Patrick, "Handbook of fuel cells. Fundamentals technology and applications," *Fuel*, vol. 83, no. 4–5. p. 623, 2004.
- [8] W. Vielstich, A. Lamm, and H. A. Gaseiger, "Handbook of Fuel Cells— Fundamentals, Technology and Applications," *Handb. Fuel Cells—Fundamentals, Technol. Appl.*, vol. 3, no. August 2003, pp. 25–36, 2003.
- [9] A. Hermann, T. Chaudhuri, and P. Spagnol, "Bipolar plates for PEM fuel cells: A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 30, no. 12, pp. 1297–1302, 2005.
- [10] C. Y. Chung, S. K. Chen, P. J. Chiu, M. H. Chang, T. T. Hung, and T. H. Ko, "Carbon film-coated 304 stainless steel as PEMFC bipolar plate," *J. Power Sources*, vol. 176, no. 1, pp. 276–281, 2008.
- [11] E. Middelman, W. Kout, B. Vogelaar, J. Lenssen, and E. De Waal, "Bipolar plates for PEM fuel cells," in *Journal of Power Sources*, 2003, vol. 118, no. 1–2, pp. 44–46.

- [12] H. Tawfik, Y. Hung, and D. Mahajan, "Metal bipolar plates for PEM fuel cell-A review," *Journal of Power Sources*, vol. 163, no. 2. pp. 755–767, 2007.
- [13] P. Kelly and R. Arnell, "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications," *Vacuum*, vol. 56, no. 3, pp. 159–172, 2000.
- [14] H. O. Pierson, "Handbook of Chemical Vapor Deposition, 2nd Edition, Second Edition: Principles, Technology and Applications," *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) (Second Edition)*, no. Cvd. pp. 25–27, 1999.
- [15] K. Wasa, "Sputtering Systems," Handbook of Sputter Deposition Technology: Fundamentals and Applications for Functional Thin Films, Nano-Materials and MEMS: Second Edition. pp. 77–139, 2012.
- [16] H. O. Pierson, "Handbook of Chemical Vapor Deposition, 2nd Edition, Second Edition: Principles, Technology and Applications," *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) (Second Edition)*, no. Cvd. pp. 494–495, 1999.
- [17] K. Wasa and S. Hayakawa, "Handbook of Sputter Deposition Technology: Principles, Technology and Applications," *Handbook of Sputter Deposition Technology*. pp. 23–25, 1992.
- [18] H. Randhawa, "REVIEW OF PLASMA-ASSISTED DEPOSITION PROCESSES," *Thin Solid Films*, p. 196, 1991.
- [19] H. E. Rebenne and D. G. Bhat, "Review of CVD TiN coatings for wear-resistant applications: deposition processes, properties and performance," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 63, no. 1–2, pp. 1–13, Jan. 1994.
- [20] H.-R. S. C. Jarms P. Mayr, "Mechanical properties, structure and oxidation behaviour of Ti Al N-hard 1-x x coatings deposited by pulsed d.c. plasma-assisted chemical vapour deposition (PACVD)," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 108–109, pp. 206–210, 1998.
- [21] J.-E. Sundgren, "Structure and properties of TiN coatings," *Thin Solid Films*, vol. 128, no. 1–2, pp. 21–44, 1985.
- [22] H. H. E. Uhlig, "Corrosion Handbook," Corrosion Handbook Online, no. Iii. pp.

3-15, 2008.

- [23] a Zaki, "Principles of corrosion engineering and corrosion control," *Elsevier Science & Technology Books*. pp. 57–91, 2006.
- [24] B. N. Popov, "Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems," Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems. pp. 181–213, 2015.
- [25] E. McCafferty, "Introduction to corrosion science," *Introduction to Corrosion Science*. pp. 119–64, 2010.
- [26] M. C. Li, C. L. Zeng, S. Z. Luo, J. N. Shen, H. C. Lin, and C. N. Cao, "Electrochemical corrosion characteristics of type 316 stainless steel in simulated anode environment for PEMFC," *Electrochim. Acta*, vol. 48, no. 12, pp. 1735– 1741, 2003.
- [27] E. Cho, U.-S. Jeon, H. Ha, S.-A. Hong, and I.-H. Oh, "Characteristics of composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 125, no. 2, pp. 178–182, 2004.
- [28] A. Kumar and R. G. Reddy, "Materials and design development for bipolar/end plates in fuel cells," in *Journal of Power Sources*, 2004, vol. 129, no. 1 SPEC. ISS., pp. 62–67.
- [29] Y. Wang and D. O. Northwood, "An investigation into polypyrrole-coated 316L stainless steel as a bipolar plate material for PEM fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 163, no. 1 SPEC. ISS., pp. 500–508, 2006.
- [30] S. J. Lee, C. H. Huang, J. J. Lai, and Y. P. Chen, "Corrosion-resistant component for PEM fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 131, no. 1–2, pp. 162–168, 2004.
- [31] S. H. Wang, J. Peng, W. B. Lui, and J. S. Zhang, "Performance of the gold-plated titanium bipolar plates for the light weight PEM fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 162, no. 1, pp. 486–491, 2006.
- [32] Y. Wang and D. O. Northwood, "An investigation into TiN-coated 316L stainless steel as a bipolar plate material for PEM fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 165, no. 1, pp. 293–298, 2007.

- [33] W. Y. Ho, H. J. Pan, C. L. Chang, D. Y. Wang, and J. J. Hwang, "Corrosion and electrical properties of multi-layered coatings on stainless steel for PEMFC bipolar plate applications," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 4–7, pp. 1297–1301, 2007.
- [34] A. Pozio, F. Zaza, A. Masci, and R. F. Silva, "Bipolar plate materials for PEMFCs: A conductivity and stability study," *J. Power Sources*, vol. 179, no. 2, pp. 631–639, May 2008.
- [35] Y. Fu, G. Lin, M. Hou, B. Wu, H. Li, L. Hao, Z. Shao, and B. Yi, "Optimized Crnitride film on 316L stainless steel as proton exchange membrane fuel cell bipolar plate," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 1, pp. 453–458, 2009.
- [36] E. Dur, ??mer Necati Cora, and M. Ko, "Experimental investigations on the corrosion resistance characteristics of coated metallic bipolar plates for PEMFC," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 12, pp. 7162–7173, 2011.
- [37] Y. L. Jeyachandran, S. K. Narayandass, D. Mangalaraj, S. Areva, and J. A. Mielczarski, "Properties of titanium nitride films prepared by direct current magnetron sputtering," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 445–446, pp. 223–236, 2007.
- [38] D. P. Davies, P. L. Adcock, M. Turpin, and S. J. Rowen, "Bipolar plate materials for solid polymer fuel cells," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 30, no. 1, pp. 101–105, 2000.
- [39] J. Pouilleau, D. Devilliers, F. Garrido, S. Durand-Vidal, and E. Mahé, "Structure and composition of passive titanium oxide films," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 47, no. 3. pp. 235–243, 1997.
- [40] W. Simka, A. Sadkowski, M. Warczak, A. Iwaniak, G. Dercz, J. Michalska, and A. MacIej, "Characterization of passive films formed on titanium during anodic oxidation," *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 24. pp. 8962–8968, 2011.
- [41] M. Henini, *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques*, vol. 31, no. 3. 2000.
- [42] C. Turan, Ö. N. Cora, and M. Koç, "Investigation of the effects of process sequence on the contact resistance characteristics of coated metallic bipolar plates for

polymer electrolyte membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 243, pp. 925–934, 2013.

- [43] V. H. Baggio-Scheid, G. de Vasconcelos, M. A. S. Oliveira, and B. C. Ferreira,
 "Duplex surface treatment of chromium pack diffusion and plasma nitriding of mild steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 163–164, pp. 313–317, 2003.
- [44] S. Takemoto, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada, and Y. Oda, "Corrosion behavior and surface characterization of titanium in solution containing fluoride and albumin," *Biomaterials*, vol. 26, no. 8. pp. 829–837, 2005.

Abstract

The study examined the effect of establishing titanium nitride on titanium grade 2 properties with sputtering operations, used in bipolar plate of polymer fuel cells. For this purpose, coating was conducted by using pure titanium in high purity argon gas atmosphere. Titanium nitride coating was created on substrate in different thickness, 200nm, 350nm and 500nm respectively at the time of 120, 150 and 180 minutes. During the coating process, Argon and Oxygen gases was flowing in ratio on 12 to 1. Different phases in coating layer were identified using XRD analysis and the corrosion resistance of the samples was investigated by polarization analyses in a half-molar solution of H₂SO₄ and HF. The XRD results showed that all three samples are containing titanium nitride phase. The cross section SEM results showed that titanium nitride layer with good adhesion is formed on titanium substrate and interaction between nitrogen in chamber resulted in the formation of a zone of penetration in the joint with good adhesion. By increasing the time of coating, thickness increases. The EDS results showed the coating was created with equal proportions of nitrogen and titanium. Corrosion resistance tests showed nitride coating increase corrosion resistance also increasing the thickness of samples from 200nm to 500nm increases the corrosion resistance, so that the corrosion current density was reduced from 6/29µA/cm² for uncoated sample to 1/83µA/cm² for 500nm coated sample. To obtain the optimal parameters in fuel cell production, the ICR tests were performed on samples at different pressures between the samples and devices. Contact resistance decreased with increasing thickness of the coating applied on samples from $62m\Omega.cm^2$ in 200nm coated sample to $33m\Omega.cm^2$ in 500nm coated sample. This is due to better conductivity on coated sample without titanium oxide layer.

Keywords: fuel cell, bipolar plates, sputtering, titanium nitride coating, ICR, corrosion resistance.



Shahrood University of Technology Faculty of Chemical and Materials Engineering MSc Thesis in Ceramic Materials Engineering

The effect of ceramic conductive coating on the performance and properties of titanium bipolar plate used in PEM fuel cell

By: Mahdi Goodarzi

Supervisor: Dr.Majid Mohammadi

> Advisor: Dr. Reza Taherian

> > September 2016