

رسالة محمد



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

بررسی خواص الکتریکی و خوردگی صفحات دوقطبی ساخته شده از آلیاژ مونل و فولاد زنگ
نزن با پوشش TiN به منظور استفاده در پیل های سوختی هیدروژنی

نگارنده: محمد مطبوع قربانی

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

شهریور ۱۳۹۵

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده :

گروه :

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای / خانم

تحت عنوان:

در تاریخ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد
ارزیابی و با درجه مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :

تقدیم

تقدیم به پدر و مادر مهربانم

به پاس تعبیر عظیم و انسانیشان از کلمه ایثار و از خودگذشتگی

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امید بخش وجودشان که در سردترین روزگار ان بهترین پشتیبان است

به پاس قلب های بزرگشان که فریادس است و سرگردانی و ترس در پناهشان به شجاعت تبدیل می کردید

و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند....

بوسه بردستان بر مهربانان

شکر و قدردانی...

سپاس خداوندگار حکیم را که با لطف بی کران خود آدمی را به زیور عقل آراست. پیش از هر چیز بر خود لازم می دانم تا از زحمات استاد کران قدر جناب آقای دکتر رضا طاهریان که راهبانی پیمان نامه را بر عهده داشتند شکر نمایم. ایشان بسیار پر تلاش هستند و پیشنهادهای راهگشای می دهند. در طی دوره کارشناسی ارشد درس های علمی و اخلاقی بسیاری از ایشان آموختم و دلسوزی استادانه نسبت به خود را لمس کرده ام. برای ایشان آرزوی توفیق روز افزون راداشته و امیدوارم فرصت جبران لطف هایی که در حق بنده داشته اند را بیابم.

از استاد کران قدر جناب آقای دکتر مجید محمدی که زحمت مشاوره پیمان نامه را بر عهده داشته اند سپاس گزاری می نمایم. ادب، تواضع و ممانعت در کنار ویژگی های مبرهن علمی از ویژگی های مثال زدنی این استاد گرامی است. برای ایشان نیز آرزوی توفیق روز افزون راداشته و امیدوارم فرصت جبران لطف هایی که در حق بنده داشته اند را بیابم.

از زحمات دوست عزیزم جناب آقای مهندس سید معین درازکیو که بسیار به اینجانب لطف داشته اند کمال شکر و قدردانی را دارم. همچنین بر خود لازم می دانم از زحمات کلیه اساتید گرامی که در مقطع تحصیلی کارشناسی ارشد در تعلیم و تربیت اینجانب نقش داشته اند شکر نمایم.

محمد مطبوع قربانی

شهریور ۱۳۹۵

تعهد نامه

اینجانب محمد مطبوع قربانی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد-سرامیک دانشکده مهندسی شیمی و مواد دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی خواص الکتریکی و خوردگی صفحات دوقطبی ساخته شده از آلیاژ مونل و فولاد زنگ نزن با پوشش TiN به منظور استفاده

در پیل های سوختی هیدروژنی

تحت راهنمایی دکتر رضا طاهریان 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 مدرک 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 نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار 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.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها 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.

چکیده

پیل سوختی وسیله‌ای الکتروشیمیایی است که انرژی شیمیایی سوخت را به صورت مستقیم به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. صفحات دوقطبی یکی از کلیدی‌ترین اجزای پیل سوختی می‌باشند. صفحات فلزی یکی از گزینه‌های مناسب برای بکارگیری به عنوان صفحات دو قطبی پیل سوختی پلیمری محسوب می‌شوند. مهمترین مشکل صفحات دو قطبی، مقاومت به خوردگی پایین و تشکیل لایه‌های اکسیدی در سطح این صفحات است که تشکیل لایه‌های اکسیدی می‌تواند منجر به افزایش مقاومت تماسی و در نتیجه کاهش بازده پیل سوختی گردد. در این تحقیق آلیاژ مونل و فولاد زنگ نزن ۳۱۶L به عنوان زیر لایه، برای ساخت صفحات دوقطبی انتخاب شدند. آنالیز فلورسانس اشعه ایکس برای بررسی عناصر هر دو آلیاژ، پراش اشعه ایکس، آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی به منظور بررسی مورفولوژی سطح پوشش، آزمون مقاومت الکتریکی تماسی و آزمون مقاومت به خوردگی به روش پتانسیو دینامیک به منظور بررسی زیر لایه های بدون پوش و پوش دار برای تعیین خواص صفحات دو قطبی انجام شد. زیر لایه‌ها در دماهای متفاوت در کوره اتمسفر قرار گرفتند تا اکسید شوند. نتایج نشان داد با افزایش دمای اکسیداسون داخل کوره، هر دو آلیاژ دچار افزایش مقاومت تماسی خواهند شد. بنابراین برای جلوگیری از تشکیل اکسید سطحی و افزایش مقاومت به خوردگی، از پوشش نیتريد تیتانیوم استفاده شد. پوشش دهی توسط روش کندوپاش و تبخیر آرک کاتدی انجام شد. در این تحقیق اثر ضخامت و زبری سطح زیر لایه بر روی مقاومت تماسی پوشش بررسی شد. پوشش نیتريد تیتانیوم به روش کندوپاش مقاومت تماسی زیر لایه را افزایش و همچنین به دلیل چسبندگی ضعیف به زیر لایه، مقاومت به خوردگی را کاهش داد. پوشش دهی به روش تبخیر آرک کاتدی نشان دهنده بهبود مقاومت تماسی و افزایش مقاومت به خوردگی نسبت به روش کندوپاش بود. نتایج حاصل از پوشش دهی به روش تبخیر آرک کاتدی نشان داد برای ساخت صفحات دوقطبی بهترین گزینه از آلیاژ مونل، نمونه با ضخامت ۶۰۰ نانومتر و زبری زیر لایه ۲۰۰ است که دارای مقاومت تماسی $7 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ و دانسیته جریان خوردگی $0.836 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ است. همچنین برای فولاد بهترین گزینه برای ساخت صفحات دو قطبی

نمونه‌ی با ضخامت ۶۰۰ نانومتر و زبری زیر لایه ۲۰۰ است که داری مقاومت تماسی $۸/۷۴ \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ و مقاومت به خوردگی $۰/۱۳۰ \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ است.

کلمات کلیدی: پیل سوختی پلیمری، صفحات دو قطبی، آلیاژ مونل، فولاد زنگ نزن ۳۱۶L، پوشش

نیتريد تیتانیوم، کندوپاش، تبخیر آرک کاتدی، مقاومت تماسی، مقاومت به خوردگی

فهرست مطالب

۱	۱- فصل اول: مقدمه‌ای بر پیل سوختی
۲	۱-۱- انرژی.....
۳	۲-۱- انرژی‌های تجدید پذیر.....
۴	۳-۱- هیدروژن و پیل‌های سوختی.....
۴	۴-۱- اصول کارکرد پیل سوختی.....
۷	۲- فصل دوم: مروری بر منابع
۸	۱-۲- تاریخچه پیل سوختی.....
۹	۲-۲- انواع پیل‌های سوختی.....
۱۳	۳-۲- اجزای پیل سوختی.....
۱۸	۴-۲- صفحات دوقطبی گرافیتی.....
۱۸	۲-۴-۱- صفحات دوقطبی کامپوزیتی پایه کربن.....
۱۹	۲-۴-۲- صفحات دوقطبی فلزی.....
۲۰	۵-۲- صفحات دوقطبی فلزی و مشکلات مربوط به این صفحات.....
۲۱	۶-۲- مقدمه‌ای بر صفحات دوقطبی فلزی.....
۲۱	۷-۲- صفحات دوقطبی فلزی بدون پوشش.....
۲۳	۱-۷-۲- فولاد زنگ نزن بدون عملیات سطحی.....
۲۴	۲-۷-۲- آلیاژهای پایه نیکل.....
۲۵	۳-۷-۲- آلیاژهای تیتانیوم.....
۲۵	۸-۲- صفحات دوقطبی پوشش‌دار.....
۲۶	۱-۸-۲- انواع پوشش‌های مورد استفاده برای صفحات دو قطبی.....
۳۲	۹-۲- مقاومت تماسی.....
۳۳	۱-۹-۲- مقاومت تماسی در پیل‌های سوختی.....
۳۴	۲-۹-۲- پارامترهای تأثیرگذار در مقاومت تماسی.....
۳۶	۱۰-۲- بررسی موضوع تحقیق، دیدگاه و هدف از انجام تحقیق.....
۳۹	۳- فصل سوم: روش انجام آزمایشات
۴۰	۱-۳- مواد اولیه و آماده سازی نمونه.....
۴۲	۲-۳- انتخاب روش پوشش دهی TiN.....
۴۵	۳-۳- کدگذاری نمونه‌ها.....

۴۵.....	۳-۴-آزمون مقاومت تماسی.....
۴۶.....	۳-۴-۱- نحوه انجام آزمون مقاومت تماسی.....
۵۲.....	۳-۵-آزمون خوردگی.....
۵۵.....	۳-۵-۱- آماده سازی نمونه و الکترولیت برای انجام آزمون خوردگی.....
۵۶.....	۳-۵-۲- نحوه انجام آزمون خوردگی.....
۵۷.....	۳-۵-۳- نحوه بدست آوردن جریان خوردگی توسط نرم افزار TSTFIL.....
۵۸.....	۳-۶- آنالیز فلورسانس اشعه ایکس.....
۵۹.....	۳-۷- آنالیز پراش اشعه ایکس.....
۵۹.....	۳-۸- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی.....
۶۱	۴-فصل چهارم: نتایج
۶۲.....	۴-۱- نتایج آنالیز فلورسانس اشعه ایکس.....
۶۲.....	۴-۲- نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس.....
۶۶.....	۴-۳- نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی.....
۷۰.....	۴-۳-۱- نتایج آنالیز طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX).....
۷۳.....	۴-۴- نتایج آزمون مقاومت تماسی.....
۷۳.....	۴-۴-۱- مقاومت تماسی نمونه‌های بدون پوشش.....
۷۴.....	۴-۴-۲- مقاومت تماسی نمونه‌های اکسید شده در کوره.....
۷۷.....	۴-۴-۳- بررسی اثر فشار روی مقاومت جی دی ال.....
۷۸.....	۴-۴-۴- مقاومت تماسی پوشش TiN به روش کندوپاش.....
۸۰.....	۴-۴-۵- مقاومت تماسی پوشش TiN به روش تبخیر آرک کاتدی.....
۸۴.....	۴-۵-آزمون خوردگی.....
۸۴.....	۴-۵-۱- نتایج خوردگی زیر لایه‌های بدون پوشش.....
۸۶.....	۴-۵-۲- نتایج خوردگی پوشش TiN به روش کندوپاش.....
۸۸.....	۴-۵-۳- بررسی رفتار خوردگی پوشش TiN به روش تبخیر آرک کاتدی.....
۹۱	۵-فصل پنجم: بحث
۹۲.....	۵-۱- بررسی نتایج حاصل از نمونه‌های بدون پوشش.....
۹۵.....	۵-۲- بررسی نتایج پوشش TiN به روش کندوپاش.....
۹۸.....	۵-۳- بررسی نتایج حاصل از پوشش TiN به روش تبخیر آرک کاتدی.....
	۵-۴- بررسی روش وانگ- دیوایز و روش مورد استفاده قرار گرفته در این تحقیق برای بدست آوردن مقاومت
۱۰۶.....	تماسی.....

۱۰۹	۶- فصل ششم: نتیجه‌گیری
۱۱۰	۶-۱- نتیجه‌گیری.....
۱۱۲	۶-۲- پیشنهاد برای کارهای آینده.....
۱۱۳	۷- فهرست منابع

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱- تصویر شماتیک پیل سوختی و نحوه عملکرد آن..... ۵
- شکل ۱-۲- تصویری شماتیک از یک پیل سوختی پلیمری و نحوه عملکرد آن ۱۲
- شکل ۲-۲- نمای باز از اجزای یک پیل سوختی پلیمری. ۱۳
- شکل ۳-۲- عبور گازها، پروتون‌ها و الکترون‌ها در الکتروود پیل سوختی پلیمری..... ۱۵
- شکل ۴-۲- ساختار و فرمول شیمیایی نفیون ۱۶
- شکل ۵-۲- وقوع پدیده خوردگی برای صفحات دوقطبی فلزی فولاد زنگ نزن..... ۲۱
- شکل ۶-۲- مقاومت تماسی ایجادشده در اثر تماس دو جسم با یکدیگر ۳۳
- شکل ۱-۳- ابعاد نمونه برش زده شده توسط وایرکات..... ۴۰
- شکل ۲-۳- تصویر نمونه‌های الف) مونل و ب) فولاد، پس از سنگ زنی توسط سنگ مغناطیس..... ۴۱
- شکل ۳-۳- تصویر دستگاه‌های مورد استفاده قرار گرفته برای پولیش. الف) سنگ مغناطیس ب) پولیش رومیزی..... ۴۲
- شکل ۴-۳- تصویر دستگاه لایه نشانی به روش کندوپاش مغناطیسی با امواج رادیویی..... ۴۳
- شکل ۵-۳- تصویر دستگاه لایه نشانی به روش تبخیر آرک کاتدی..... ۴۵
- شکل ۶-۳- تصویر شماتیک از چیدمان آزمون مقاومت تماسی ۴۶
- شکل ۷-۳- تصویر ستاپ تجربی مورد استفاده قرار گرفته برای بررسی مقاومت تماسی..... ۴۷
- شکل ۸-۳- تصویر ستاپ مکانیکی برای اعمال فشار و دستگاه میلی اهم‌متر ۴۸
- شکل ۹-۳- تصویر شماتیک چیدمان اول آزمون مقاومت تماسی..... ۴۹
- شکل ۱۰-۳- تصویر شماتیک چیدمان دوم مقاومت تماسی..... ۵۰
- شکل ۱۱-۳- تصویر ستاپ مورد استفاده قرار گرفته برای محاسبه مقاومت تماسی نمونه‌های پوشش‌دار..... ۵۱
- شکل ۱۲-۳- تصویر شماتیک از پیل خوردگی به روش پلاریزاسیون..... ۵۳
- شکل ۱۳-۳- آماده‌سازی نمونه قبل از شروع آزمون خوردگی..... ۵۵
- شکل ۱۴-۳- تصویر ستاپ خوردگی مورد استفاده قرار گرفته برای آزمون پلاریزاسیون..... ۵۷
- شکل ۱۵-۳- تصویر نرم افزار TSTFIL و نحوه بدست آوردن جریان خوردگی..... ۵۸
- شکل ۱-۴- منحنی پراش اشعه ایکس از زیر لایه مونل با پوشش ۵۰۰ نانومتر TiN به روش کندوپاش و بدون آنیل ۶۳
- شکل ۲-۴- منحنی پراش اشعه ایکس از زیر لایه مونل با پوشش ۵۰۰ نانومتر TiN به روش کندوپاش با آنیل..... ۶۳
- شکل ۳-۴- منحنی پراش اشعه ایکس از زیر لایه فولاد با پوشش ۵۰۰ نانومتر TiN به روش کندوپاش با آنیل..... ۶۴
- شکل ۴-۴- منحنی پراش اشعه ایکس از زیر لایه مونل با پوشش ۱۴۰۰ نانومتر به روش CAE..... ۶۴
- شکل ۵-۴- منحنی پراش اشعه ایکس از زیر لایه فولاد با پوشش ۱۴۰۰ نانومتر به روش CAE..... ۶۵
- شکل ۶-۴- بررسی مورفولوژی سطح پوشش TiN به روش CAE برای آلیاژ مونل. تصویر ۲ و ۱ ضخامت ۶۰۰ نانومتر، تصویر ۳ و ۴ ضخامت ۱۲۰۰ نانومتر، تصویر ۵ و ۶ ضخامت ۱۵۰۰ نانومتر..... ۶۶

- شکل ۴-۷- بررسی سطح پوشش TiN به روش CAE بر روی زیر لایه فولاد پس از یک ساعت آزمون خوردگی پلاریزاسیون..... ۶۷
- شکل ۴-۸- بررسی سطح پوشش TiN به روش CAE بر روی زیر لایه مونل پس از یک ساعت آزمون خوردگی پلاریزاسیون..... ۶۸
- شکل ۴-۹- تصویر از سطح مقطع نمونه مونل با پوشش TiN به روش CAE (۱) ۶۰۰ نانومتر (۲) ۱۲۰۰ نانومتر (۳) ۱۴۰۰ نانومتر..... ۶۹
- شکل ۴-۱۰- آنالیز EDX از آلیاژ مونل بدن پوشش..... ۷۰
- شکل ۴-۱۱- آنالیز EDX از آلیاژ فولاد بدون پوشش..... ۷۰
- شکل ۴-۱۲- آنالیز EDX از پوشش TiN با ضخامت ۶۰۰ نانومتر بر روی زیر لایه مونل به روش CAE..... ۷۱
- شکل ۴-۱۳- آنالیز EDX از پوشش TiN با ضخامت ۱۲۰۰ نانومتر بر روی زیر لایه مونل به روش CAE..... ۷۱
- شکل ۴-۱۴- آنالیز EDX از پوشش TiN با ضخامت ۱۴۰۰ نانومتر بر روی زیر لایه مونل به روش CAE..... ۷۱
- شکل ۴-۱۵- آنالیز EDX از پوشش TiN با ضخامت ۶۰۰ نانومتر بر روی زیر لایه فولاد به روش CAE..... ۷۲
- شکل ۴-۱۶- آنالیز EDX از پوشش TiN با ضخامت ۱۲۰۰ نانومتر بر روی زیر لایه فولاد به روش CAE..... ۷۲
- شکل ۴-۱۷- آنالیز EDX از پوشش TiN با ضخامت ۱۴۰۰ نانومتر بر روی زیر لایه فولاد به روش CAE..... ۷۲
- شکل ۴-۱۸- مقاومت تماسی آلیاژ مونل و فولاد بدون پوشش..... ۷۳
- شکل ۴-۱۹- بررسی اثر دما روی مقاومت تماسی مونل بدون پوشش..... ۷۴
- شکل ۴-۲۰- بررسی اثر دما روی مقاومت تماسی فولاد بدون پوشش..... ۷۵
- شکل ۴-۲۱- بررسی مقاومت تماسی مونل بدون پوشش در دمای 120°C و زمانهای متفاوت..... ۷۶
- شکل ۴-۲۲- بررسی مقاومت تماسی فولاد بدون پوشش در دمای 120°C و زمانهای متفاوت..... ۷۶
- شکل ۴-۲۳- بررسی اثر فشار بر روی مقاومت جی دی ال چند بار مورد استفاده قرار گرفته..... ۷۷
- شکل ۴-۲۴- مقاومت تماسی پوشش TiN به روش کندوپاش بر روی آلیاژ مونل..... ۷۸
- شکل ۴-۲۵- مقاومت تماسی پوشش TiN به روش کندوپاش بر روی آلیاژ فولاد..... ۷۹
- شکل ۴-۲۶- تصویر پوشش بر روی زیر لایه مونل و فولاد به روش کندوپاش..... ۷۹
- شکل ۴-۲۷- پوشش TiN با ضخامت ۶۰۰ نانومتر به روش CAE بر روی زیر لایه مونل با زبری‌های متفاوت زیر لایه..... ۸۰
- شکل ۴-۲۸- پوشش TiN با ضخامت ۱۲۰۰ نانومتر به روش CAE بر روی زیر لایه مونل با زبری‌های متفاوت زیر لایه..... ۸۱
- شکل ۴-۲۹- پوشش TiN با ضخامت ۱۴۰۰ نانومتر به روش CAE بر روی زیر لایه مونل با زبری‌های متفاوت زیر لایه..... ۸۱
- شکل ۴-۳۰- پوشش TiN با ضخامت ۶۰۰ نانومتر به روش CAE بر روی زیر لایه فولاد با زبری‌های متفاوت زیر لایه..... ۸۲
- شکل ۴-۳۱- پوشش TiN با ضخامت ۱۲۰۰ نانومتر به روش CAE بر روی زیر لایه فولاد با زبری‌های متفاوت زیر لایه..... ۸۲

- شکل ۴-۳۲- پوشش TiN با ضخامت ۱۴۰۰ نانومتر به روش CAE بر روی زیر لایه فولاد با زبری‌های متفاوت زیر لایه ۸۳
- شکل ۴-۳۳- پوشش TiN به روش تبخیر آرک کاتدی ۸۳
- شکل ۴-۳۴- بررسی خوردگی مونل بدون پوشش به روش پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک ۸۵
- شکل ۴-۳۵- بررسی خوردگی فولاد بدون پوشش به روش پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک ۸۵
- شکل ۴-۳۶- بررسی رفتار خوردگی پوشش TiN به روش کندوپاش برای زیر لایه مونل ۸۷
- شکل ۴-۳۷- بررسی رفتار خوردگی پوشش TiN به روش کندوپاش برای زیر لایه فولاد ۸۷
- شکل ۴-۳۸- خوردگی پوشش TiN به روش کندوپاش قبل از شروع آزمون خوردگی در حالت OCP ۸۸
- شکل ۴-۳۹- بررسی خوردگی پوشش TiN به روش CAE روی زیر لایه مونل ۸۹
- شکل ۴-۴۰- بررسی خوردگی پوشش TiN به روش CAE روی زیر لایه فولاد ۸۹
- شکل ۴-۴۱- تصویر خوردگی آلیاژ مونل و فولاد پس از آزمون خوردگی ۹۰
- شکل ۵-۱- نتایج حاصل از آنالیز پراش اشعه ایکس قبل و بعد عملیات حرارتی ۹۶
- شکل ۵-۲- بررسی اثر ضخامت پوشش TiN به روش کندوپاش روی آلیاژ مونل ۹۷
- شکل ۵-۳- بررسی اثر ضخامت پوشش TiN به روش کندوپاش روی آلیاژ فولاد ۹۷
- شکل ۵-۴- بررسی اثر ضخامت پوشش TiN به روش تبخیر آرک کاتدی روی مقاومت تماسی آلیاژ مونل ۹۹
- شکل ۵-۵- بررسی اثر ضخامت پوشش TiN به روش تبخیر آرک کاتدی روی مقاومت تماسی آلیاژ فولاد ۱۰۰
- شکل ۵-۶- بررسی اثر زبری زیر لایه مونل بر روی مقاومت تماسی پوشش ۶۰۰ نانومتر به روش CAE ۱۰۱
- شکل ۵-۷- بررسی اثر زبری زیر لایه مونل بر روی مقاومت تماسی پوشش ۱۲۰۰ نانومتر به روش CAE ۱۰۱
- شکل ۵-۸- بررسی اثر زبری زیر لایه مونل بر روی مقاومت تماسی پوشش ۱۴۰۰ نانومتر به روش CAE ۱۰۱
- شکل ۵-۹- بررسی اثر زبری زیر لایه فولاد بر روی مقاومت تماسی پوشش ۶۰۰ نانومتر به روش CAE ۱۰۲
- شکل ۵-۱۰- بررسی اثر زبری زیر لایه فولاد بر روی مقاومت تماسی پوشش ۱۲۰۰ نانومتر به روش CAE ۱۰۲
- شکل ۵-۱۱- بررسی اثر زبری زیر لایه فولاد بر روی مقاومت تماسی پوشش ۱۴۰۰ نانومتر به روش CAE ۱۰۲
- شکل ۵-۱۲- تشکیل اکسید کروم در سطح فولاد و جلوگیری از خوردگی سطح نمونه ۱۰۴
- شکل ۵-۱۳- تصویر چیدمان مورد استفاده در روش اول برای نمونه‌های دارای یک سطح پوشش ۱۰۷
- شکل ۵-۱۴- تصویر چیدمان مورد استفاده در روش دوم برای نمونه‌های دارای یک سطح پوشش ۱۰۸

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۲- الزامات دپارتمان انرژی امریکا برای صفحات دوقطبی تا سال ۲۰۲۰ ۱۷
- جدول ۲-۲- مزایا و معایب صفحات دوقطبی گرافیتی، کامپوزیتی و فلزی ۱۹
- جدول ۱-۳- جدول مربوط به کدگذاری نمونه‌ها ۴۵
- جدول ۱-۴- نتایج آنالیز فلورسانس اشعه ایکس به منظور بررسی عناصر زیر لایه‌های مونل و فولاد ۶۲
- جدول ۲-۴- نتایج حاصل از خوردگی نمونه‌های بدون پوشش ۸۶
- جدول ۳-۴- نتایج حاصل از خوردگی پوشش TiN به روش کندوپاش ۸۸
- جدول ۴-۴- نتایج حاصل از خوردگی پوشش TiN به روش تبخیر آرک کاتدی ۹۰

۱- فصل اول: مقدمه‌ای بر پیل سوختی

مقدمه:

در این فصل به مقدمه‌ای کوتاه در مورد انرژی، مسائل و مشکلات جهان امروز در مورد انرژی پرداخته می‌شود و پیل سوختی به‌عنوان یکی از منابع تولید انرژی پاک معرفی می‌گردد.

۱-۱- انرژی

تاریخ اخیر تمدن بشری می‌تواند به‌وسیله انقلاب صنعتی مشخص شود. اختراع موتور بخار را می‌توان شروع انقلاب صنعتی دانست. استفاده از موتور بخار با به‌کارگیری از زغال‌سنگ تأثیر مهمی بر زندگی مردم گذاشت. انقلاب الکتریسیته، انرژی را در اختیار جمعیت بیشتری قرار داد و ساخت ابزارهای جدید الکتریکی و توسعه آن‌ها زندگی انسان‌ها را متحول کرد. اتومبیل‌ها و کامپیوتر زندگی جدید و مدرن را به وجود آوردند. تمامی انقلاب‌های تکنولوژیکی به‌وجود آمده زندگی بشر را تحت تأثیر خود قرار دادند. بسیاری از دانشمندان بر این باورند که پیل‌های سوختی، از فناوری‌های قدرتمندی‌اند که می‌توانند شروع انقلابی در انرژی باشند. آن‌ها پیش‌بینی کرده‌اند که پیل‌های سوختی، سیستم انرژی جهانی را تغییر خواهند داد. این جنبه‌های تغییر، شامل به‌کارگیری از منابع تجدیدپذیر، ترویج استفاده منطقی از انرژی، عدم تمرکز تولید انرژی تنها در نقاط خاص، تولید انرژی در مقیاس‌های متفاوت و توقف آسیب‌های وارد به محیط‌زیست است. این امر می‌تواند باعث کاهش وابستگی کشورها به یکدیگر و از سوی دیگر باعث کاهش تنش بین آن‌ها شود [۱].

قبل از دوران انقلاب صنعتی سوخت اصلی چوب و پس‌از آن با کشف زغال‌سنگ استفاده از آن به مدت بیش از یک قرن ادامه داشت. بعد از جنگ جهانی اول استفاده از نفت و کاربردهای آن افزایش یافت و با گسترش صنایع استفاده از نفت تا جنگ جهانی دوم رونق بیشتری به خود گرفت. سپس آمدن گاز طبیعی در صنعت به‌عنوان سوخت جایگزین، باعث پیشی گرفتن مصرف این سوخت از زغال‌سنگ و نفت شد. عمده‌ترین استفاده از گاز طبیعی و زغال‌سنگ برای تولید الکتریسیته است، که یکی از بارزترین اشکال انرژی به دلیل انعطاف‌پذیری و توزیع آسان آن است. افزایش تقاضای جهانی برای الکتریسیته که در نتیجه‌ی رشد جمعیت و افزایش استفاده از ابزارهای الکترونیک است باعث شده تا

کشورها به دنبال راه‌حلی برای منابع جدید انرژی باشند [۲].

امنیت انرژی یکی از مهم‌ترین نگرانی‌ها درباره مصرف آن است. انرژی مطمئن بر طبق تعریف کمیون اروپایی، دسترسی متناوب به محصولات انرژی در بازار عرضه و به قیمت مقرون‌به‌صرفه برای تمامی مصرف‌کنندگان چه خصوصی و صنعتی تعریف می‌شود. استفاده از فن‌آوری‌های تجدیدپذیر، تنوع تولید انرژی را افزایش می‌دهد. فن‌آوری پیل سوختی، در بکارگیری از منابع تجدیدپذیر انرژی و در کاهش نگرانی‌ها از امنیت انرژی می‌تواند بسیار مفید باشد [۳].

استفاده از سوخت‌های فسیلی برای تولید الکتریسیته، اثرات منفی چشمگیری بر محیط‌زیست دارد. احتراق سوخت‌های فسیلی باعث تولید دی‌اکسید کربن و آلودگی‌های مضر همچون اکسید نیتروژن و اکسید سولفور می‌شود. بسیاری از محققین بر این باورند ارتباط نزدیکی بین سطح دی‌اکسید کربن اتمسفر و گرم شدن زمین وجود دارد. گرم شدن جهانی به‌عنوان مهم‌ترین مشکل زمین در نظر گرفته می‌شود. علاوه بر این اکسیدهای نیتروژن و اکسیدهای سولفور باعث بارش باران‌های اسیدی خواهند شد. همچنین استخراج سوخت‌های فسیلی باعث تخریب محیط‌زیست خواهد شد. در مورد تولید برق توسط انرژی هسته‌ای، دفع زباله‌های رادیواکتیو و انتشار آلودگی‌های آن مهم‌ترین چالش پیش‌رو برای محیط زیست است [۱، ۴، ۵].

۱-۲- انرژی‌های تجدید پذیر

انرژی‌های تجدیدپذیر راه‌حلی برای گریز از چالش سیستم‌های انرژی کنونی است. اگرچه منابع تجدیدپذیر انرژی برای ارائه تقاضای انرژی فعلی و آینده به‌صورت تئوری کافی است ولی همچنان مشکلات جدی در گسترش و تولید آن‌ها وجود دارد. در مورد انرژی باد و خورشید روش‌های جدید ذخیره انرژی و حامل‌های انرژی، الزامات پیش‌رو برای رفع این قبیل مشکلات می‌باشند. از این‌رو هیدروژن به‌عنوان بهترین حامل انرژی و گزینه‌ای مناسب برای ذخیره انرژی پیشنهاد شده است [۶، ۷].

۱-۳- هیدروژن و پیل‌های سوختی

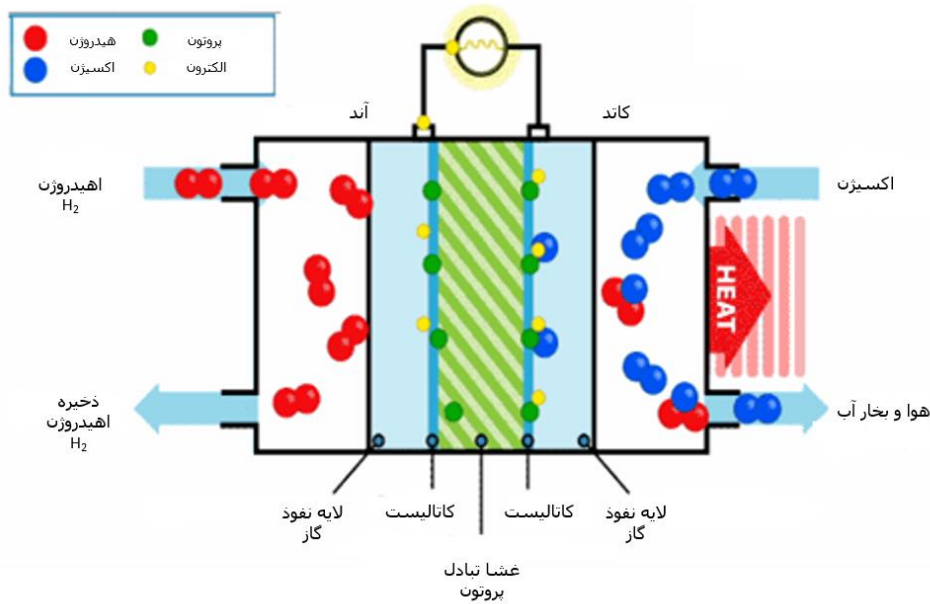
هیدروژن می‌تواند به‌عنوان یک انتخاب نویدبخش برای مشکلات کنونی انرژی در نظر گرفته شود. هیدروژن سوختی غیرسمی است و محصولات آن باعث ایجاد آلودگی و گازهای گلخانه‌ای نمی‌شود. تبدیل الکتروشیمیایی هیدروژن در پیل‌های سوختی یک راه بسیار کارآمد برای تولید انرژی است به‌گونه‌ای که خود سوخت مصرف نمی‌شود. هیدروژن می‌تواند از منابع تولید انرژی متفاوتی بدست بیاید از جمله سوخت‌های فسیلی، انرژی هسته‌ای و منابع انرژی تجدید پذیر. هیدروژن تقریباً در تمام کاربردهایی که امروزه از سوخت‌های فسیلی بهره می‌گیرند می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد که مزایای استفاده از آن کاهش آلودگی و محیطی پاک است [۱].

پیل سوختی وسیله‌ای الکتروشیمیایی است که انرژی شیمیایی سوخت را به‌صورت مستقیم به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند [۸]. پیل سوختی برخلاف باتری تا زمانی که سوخت به پیل تغذیه می‌شود، بدون نیاز به شارژ می‌تواند انرژی الکتریکی را تولید کند. واکنش‌دهنده‌های عمومی پیل سوختی، هیدروژن و اکسیژن است. همچنین استفاده از الکل، هیدروکربن‌ها و دیگر مشتقات آن‌ها به‌عنوان سوخت در انواع مختلف پیل‌های سوختی می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. اکسیژن خالص یا اکسیژن مخلوط با هوا می‌توانند به‌عنوان اکسیدانت مورد استفاده قرار بگیرند. زمانی که هیدروژن و اکسیژن به‌عنوان واکنش‌گر مورد استفاده قرار می‌گیرند محصول جانبی پیل، آب و گرما است [۹].

۱-۴- اصول کارکرد پیل سوختی

به‌طور کلی یک پیل سوختی شامل دو الکترود و یک الکترولیت بین آن‌ها است شکل ۱-۱. در پیل سوختی، هیدروژن به آند و اکسیژن به کاتد تغذیه می‌شود. هیدروژن در اثر برخورد با لایه کاتالیستی، به الکترون و پروتون تبدیل می‌شود. یون‌های با بار مثبت هیدروژن از الکترولیت عبور کرده و از آند به سمت کاتد منتقل می‌شوند. الکترون‌ها قادر به عبور از الکترولیت نبوده و از مدار خارجی به کاتد می‌روند و باعث به وجود آمدن نیروی الکتریسیته می‌شوند. این الکترون‌ها در کاتد به همراه اکسیژن و یون‌های

هیدروژن واکنش داده و در کاتد آب را تولید می‌کنند [۱۰].



شکل ۱-۱- تصویر شماتیک پیل سوختی و نحوه عملکرد آن [۱۱]

بر طبق تعریف دپارتمان انرژی آمریکا، پیل‌های سوختی نخستین انتخاب برای وسایل نقلیه سبک، ساختمان‌ها و به‌طور ویژه برای کاربردهای بسیار کوچک‌تر، برای جایگزینی با باتری‌های کوچک قابل شارژ می‌باشند. در ادامه به برخی از مزایای پیل‌های سوختی اشاره خواهد شد.

الف) بازدهی

پیل‌های سوختی از موتورهای احتراق داخلی بازدهی بهتری دارند. پیل‌های سوختی همانند ماشین‌های حرارتی نیستند که در آن‌ها چرخه کارنو بازدهی‌شان را محدود کند. بنابراین این مزایا باعث می‌شود از پیل‌های سوختی به‌عنوان جایگزینی در کاربردهای حمل‌ونقل استفاده شود. همچنین پیل‌های سوختی از توربین‌های گازی و بخار کارآمدتر بوده و می‌توانند در ایستگاه‌های توزیع برق مورد استفاده قرار گیرند. به‌صورت تئوری پیل‌های سوختی می‌توانند بیش از ۸۰٪ انرژی موجود در سوخت را به انرژی الکتریکی و گرما تولید کنند [۱۲].

ب) آلودگی ناچیز

از آنجا که پیل‌های سوختی فقط آب و گرما را به‌عنوان محصول جانبی تولید می‌کنند، می‌توان از آن‌ها به‌عنوان یک مبدل انرژی پاک نام برد. از این‌رو برای کاربردهای داخلی و حتی زیردریایی‌ها نیز می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند.

ج) سادگی و پیوستگی

پیل‌های سوختی می‌توانند برای کاربردهای با طول عمر بالا و هزینه‌های کمتر استفاده شوند. از آنجا که پیل‌های سوختی از لایه‌های تکرارپذیر ساخته می‌شوند، توانایی تولید انبوه و با هزینه کمتر را دارا می‌باشند. همچنین به دلیل نداشتن اجزای متحرک، طول عمر بالاتری دارند. پیل‌های سوختی مورد استفاده در صنعت اتومبیل طول عمر ۵۰۰۰-۳۰۰۰ ساعت را دارند که این مقدار باید به ۸۰۰۰۰-۴۰۰۰۰ ساعت برسد.

۲- فصل دوم: مروری بر منابع

در این فصل به بررسی انواع پیل‌های سوختی به‌ویژه پیل سوختی پلیمری پرداخته خواهد شد و اجزای آن مورد بررسی قرار خواهد گرفت. همچنین به بررسی انواع صفحات دوقطبی پرداخته خواهد شد و مزایا و معایب هرکدام بیان می‌گردد. در ادامه صفحات دوقطبی فلزی و مشکلات مربوط به این صفحات در پیل سوختی پلیمری بررسی و راهکار مناسب برای حل این مشکلات بیان خواهد شد. پس از آن به بررسی انواع صفحات دوقطبی فلزی و پوشش‌های امکان‌پذیر برای آن‌ها اشاره خواهد شد. در پایان فصل در مورد موضوع تحقیق و هدف تحقیق صحبت خواهد شد.

۲-۱- تاریخچه پیل سوختی

ویلیامز گروو در سال ۱۸۳۹ اولین پیل سوختی را ابداع و اصول کارکرد آن را توضیح داد. اگرچه کریستیان فردریک شونبین دانشمند سوئیسی به‌طور هم‌زمان و جداگانه این کار را انجام داد ولی این اختراع را به نام آقای ویلیامز می‌نامند [۱۳، ۱۴]. اولین استفاده عملی از پیل‌های سوختی در برنامه فضایی ایالات متحده آمریکا انجام گرفت. در سال ۱۹۶۰، جنرال الکتریک اولین پیل سوختی غشاء تبادل پروتون^۱ را برای ناسا تولید کرد. پیل‌های سوختی تا سال ۱۹۹۰ به‌طور موفقیت‌آمیزی برای برنامه‌های فضایی ناسا مورد استفاده قرار گرفتند. در آن زمان تحقیقات گسترده‌ای بر روی پیل‌های سوختی به‌منظور ایجاد کاربردهای متفاوت انجام گرفت و امروزه تحقیق بر روی آن‌ها در بسیاری از دانشگاه‌ها، مؤسسات تحقیقاتی و کمپانی‌های سرتاسر جهان ادامه دارد [۶].

بسته به اینکه چه نوع الکترولیتی در پیل مورد استفاده قرار گیرد، پیل‌های سوختی به انواع گوناگونی طبقه‌بندی می‌شوند. اگرچه هر کدام از این پیل‌ها دارای مزایا و معایب منحصر به فرد خودشان می‌باشند، ولی در این میان، پیل‌های سوختی غشاء تبادل پروتون یا پیل‌های سوختی پلیمری به دلیل توانایی استفاده در صنعت اتومبیل از جایگاه ویژه‌ای برخوردارند.

۲-۲- انواع پیل‌های سوختی

۱- پیل سوختی قلیایی

پیل سوختی قلیایی^۱ که از زمان‌های قدیم توسط ناسا برای مأموریت‌های فضایی مورد استفاده قرار می‌گرفت، قابلیت دسترسی به بازدهی ۶۰٪ تولید انرژی الکتریسیته را دارد. تاکنون این دستگاه‌ها برای کاربردهای تجاری بسیار پرهزینه بودند ولی در حال حاضر تعدادی از شرکت‌ها برای کاهش هزینه و ارتقاء این پیل‌ها، تحقیقاتی را مورد مطالعه قرار داده‌اند. در این پیل از هیدروکسید پتاسیم قلیایی به‌عنوان الکترولیت استفاده می‌شود. غلظت الکترولیت با توجه به دمای کارکرد می‌تواند از ۳۰-۴۵٪ وزنی برای کاربردهای دما پایین (120°C) و غلظت ۸۵٪ وزنی برای کاربردهای دما بالا (250°C) مورد استفاده قرار گیرد. هوا مقدار کمی دی‌اکسید کربن در خود دارد و این مقدار کم می‌تواند با هیدروکسید واکنش دهد و باعث تولید کربنات‌ها شود، در نتیجه منجر به پر شدن حفرهای الکترود و کاهش راندمان پیل خواهد شد. بنابراین در این پیل‌ها از هیدروژن و اکسیژن خالص به‌عنوان گازهای ترجیحی واکنشگر استفاده می‌شود و در حین تولید الکتریسیته، محصول جانبی تولیدشده آب است [۹].

۲- پیل سوختی اسید فسفریک

پیل‌های سوختی اسید فسفریک^۲ تجاری‌ترین نوع توسعه‌یافته از انواع پیل‌های سوختی می‌باشند که هم‌اکنون در بیمارستان‌ها، آسایشگاه‌ها، هتل‌ها، ساختمان‌های اداری، نیروگاه‌های برق و حتی پایانه هوایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. اصول عملکرد این پیل‌ها مشابه پیل سوختی غشاء تبادل پروتون است. از پلاتین به‌عنوان الکترود و اسید فسفریک مایع به‌عنوان الکترولیت استفاده می‌شود. این پیل

۱ - Alkaline Fuel Cell (AFC)

۲ - Phosphoric Acid Fuel Cells (PAFC)

در محدوده دمای °C ۲۰۵ کار می‌کند.

۳- پیل سوختی کربنات مذاب

پیل‌های سوختی کربنات مذاب^۱ در محدوده دمای °C ۶۰۰-۷۰۰ کار می‌کنند و الکترولیت این پیل، کربنات مذاب رسانا است. در این پیل یون‌های کربنات باعث رسانایی یونی می‌شوند. اولین توده کامل کربنات مذاب در سال ۱۹۹۶ در کالیفرنیا مورد ارزیابی قرار گرفت. پیل‌های سوختی کربنات مذاب بیش از ۴۷٪ درصد بازدهی الکتریسیته دارند و زمانی که گرمای هدررفته‌ی سیستم ذخیره و بازیابی گردد این میزان بازدهی می‌تواند به بیش از ۸۰٪ درصد برسد.

۴- پیل سوختی اکسید جامد

پیل سوختی اکسید جامد^۲ یکی دیگر از پیل‌های بسیار امیدبخش در زمینه‌ی تولید انرژی با توان بالا، شامل کاربردهای صنعتی و ایستگاه‌های مرکزی تولید الکتریسیته در مقیاس بزرگ می‌باشد. بسیاری از پیل‌های آزمایشی توسعه‌یافته، در اروپا و ژاپن مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. در پیل اکسید جامد معمولاً از مواد سخت سرامیکی به جای الکترولیت مایع استفاده می‌شود که اجازه می‌دهد دمای کاری به °C ۱۰۰۰ برسد و به دلیل عملکرد در دمای بالا نیاز به فلزات نجیب به‌عنوان کاتالیست نیست. بازدهی تولید الکتریسیته در این پیل‌ها می‌تواند به بیش از ۴۶٪ برسد [۹].

۵- پیل سوختی متانول مستقیم

پیل سوختی متانول مستقیم^۳ مشابه پیل سوختی غشاء تبادل پروتون است به‌گونه‌ای که در هر دوی آن‌ها از غشاء پلیمری به‌عنوان الکترولیت استفاده می‌شود. در این پیل‌های سوختی، متانول مایع مستقیماً به‌عنوان سوخت بکار می‌رود و نیازی به ریفرمینگ الکل برای تولید هیدروژن نیست. محصولات

۱- Molten Carbonate Fuel Cells (MCFC)

۲- Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)

۳- Direct Methanol Fuel Cells (DMFC)

پیل‌های سوختی متانولی، آب و دی‌اکسید کربن (به مقدار خیلی کم) است که این امر باعث می‌شود آلودگی پایینی داشته باشند. بازدهی این پیل‌ها در محدوده دمایی $(50-120)^\circ\text{C}$ ، حدود ۴۵٪ است. همچنین انتظار می‌رود دستیابی به بازدهی بالاتر، با افزایش دمای کاری اتفاق بیافتد [۹، ۱۵].

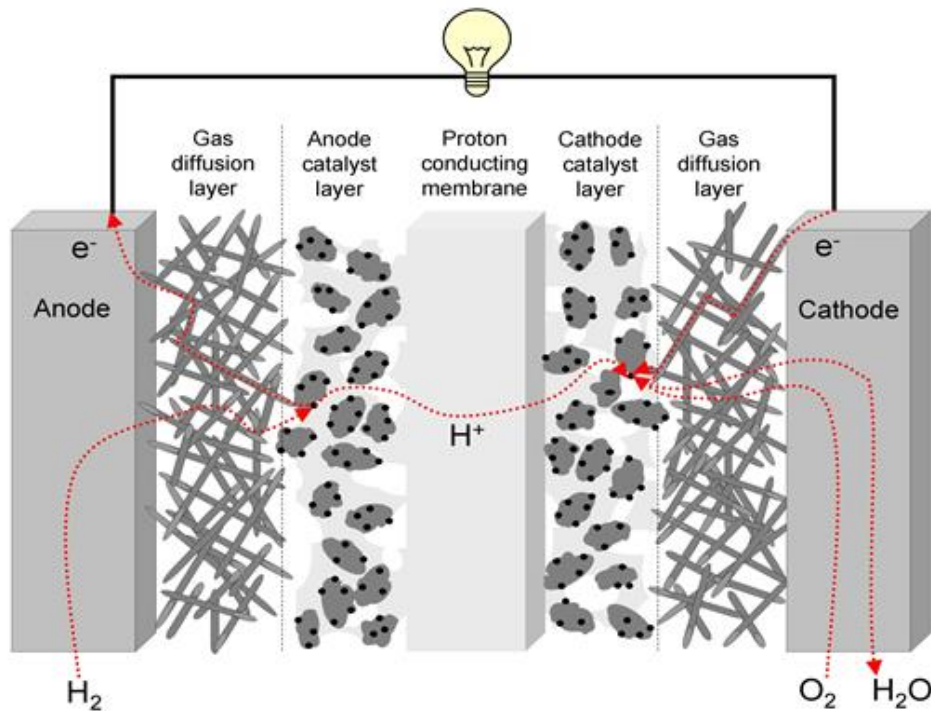
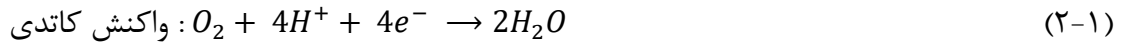
۶- پیل سوختی غشاء تبادل پروتون یا پلیمری

پیل سوختی غشاء تبادل پروتون یا پلیمری که موضوع بحث این پایان‌نامه است در دمای نسبتاً پایین‌تر ($80-160^\circ\text{C}$) عمل می‌کند. این پیل دارای دانسیته انرژی بالایی است و می‌تواند با توجه به نیاز خروجی انرژی، به سرعت به تغییرات پاسخ دهد و به همین دلیل است که برای کاربردهای حمل‌ونقل به‌ویژه زمانی که یک شروع سریع لازم است مناسب است. این نوع پیل‌های سوختی حساس به ناخالصی‌های سوخت هستند و به همین دلیل از فلزات نجیب به‌ویژه پلاتین به‌عنوان کاتالیست در آن استفاده می‌شود. بنابراین از هیدروژن خالص به‌عنوان سوخت ترجیحی این پیل استفاده خواهد شد. خروجی این پیل می‌تواند از ۵۰ وات تا ۷۵ کیلو وات متفاوت باشد [۹]. غشاء تبادل پروتون در این پیل یک غشاء نازک است که تنها اجازه عبور یون‌های هیدروژن را می‌دهد. به‌طور کلی واکنشی که در پیل سوختی پلیمری رخ می‌دهد به شرح زیر است.

۱. هیدروژن در آند از روی کانال‌های عبور گاز صفحات دوقطبی جریان پیدا کرده و پس از عبور از جی‌دی‌ال^۱، در سطح تماس الکترولیت با لایه کاتالیستی از جنس پلاتین برخورد کرده و به یون‌های هیدروژن با بار مثبت و الکترون آزاد تبدیل می‌شود.
۲. این الکترون‌های تولید شده در آند از مدار خارجی به سمت کاتد عبور کرده و باعث تولید جریان الکتریکی در پیل می‌شوند.
۳. در کاتد از واکنش یون‌های هیدروژن عبور کرده از الکترولیت، اکسیژن وارد شده به کاتد و الکترون‌های ورودی از مدار خارجی، آب و گرما به‌عنوان محصولات جانبی تولید می‌شوند.

۱- Gas Diffusion Layer

واکنش شیمیایی در پیل سوختی پلیمری به صورت زیر است.

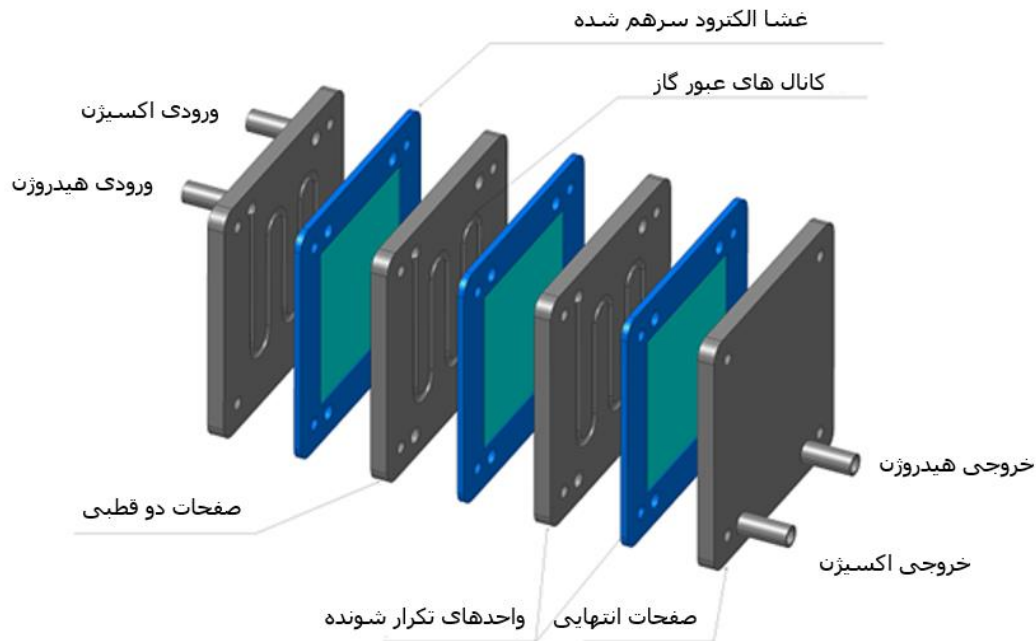


شکل ۱-۲- تصویری شماتیک از یک پیل سوختی پلیمری و نحوه عملکرد آن [۱۱]

پیل‌های سوختی غشاء تبادل پروتون در سال‌های اخیر به دلیل افزایش آگاهی از شرایط محیط زیست و رو به پایان بودن انرژی‌های فسیلی، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. از مزایای پیل سوختی غشاء تبادل پروتون در مقایسه با منابع تولید انرژی سنتی می‌توان به بازدهی بالا، عدم تولید آلودگی، و دمای کاری پایین اشاره کرد [۱۶]. با این حال از موانع پیشرو جهت ساخت پیل‌های سوختی به‌عنوان یکی از منابع انرژی مناسب، می‌توان به هزینه ساخت بالا و تعداد اجزای کلیدی از قبیل لایه کاتالیستی^۱،

۱- Catalyst layer

الکترولیت پلیمری جامد^۱، غشاء^۲، صفحات دوقطبی^۳ و جی دی ال اشاره کرد. این موضوع باعث شده تا کاربرد آن‌ها به صورت عمومی، کمتر گسترش پیدا کند [۸]. شکل ۱-۱ تصویری شماتیک از اجزای یک پیل سوختی پلیمری را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۲- نمای باز از اجزای یک پیل سوختی پلیمری [۸].

۳-۲- اجزای پیل سوختی

۱- جی دی ال

جی دی ال در پیل سوختی پلیمری یک لایه متخلخل است که بین لایه کاتالیستی و کانال‌های عبور گاز قرار گرفته است [۱۷]. این لایه به عنوان یک توزیع کننده مناسب گاز به لایه کاتالیستی و یک کنترل کننده برای خروج آب در سمت کاتد پیل‌های سوختی پلیمری به کار می‌رود [۱۸]. جی دی ال

۱- Solid Polymer Electrolyte (SPE)

۲- Membrane

۳- Bipolar Plat

به‌طور کلی ۴ نقش مهم را ایفا می‌کند.

- (۱) هدایت الکترون از لایه کاتالیستی به صفحات دوقطبی و برعکس
- (۲) فراهم کردن مسیر مناسب برای ورود مواد واکنش‌گر به لایه کاتالیستی و خروج محصولات واکنش به‌وسیله میکرو تخلخل‌های موجود در آن
- (۳) فراهم کردن مسیر انتقال حرارت از لایه کاتالیستی به صفحات دوقطبی
- (۴) فراهم کردن یک حمایت مکانیکی برای الکترولیت، که از شیاردار شدن الکترولیت در تماس با کانال‌های گاز صفحات دوقطبی جلوگیری کند [۱۹].

از مشکلاتی که در لایه‌های نفوذ گاز معمولاً رخ می‌دهد می‌توان به شدن حفره‌ها توسط آب اشاره کرد. به همین دلیل در ساخت جی‌دی‌ال از مواد میکرو تخلخل‌رسانای الکتریکی که به‌صورت لایه‌لایه روی هم قرار گرفته‌اند شامل الیاف کاغذی کربن یا پارچه کربنی بافته‌شده به همراه یک لایه‌ی نازک متخلخل $100 \mu\text{m}$ از کربن بلک مخلوط با پلی‌تترافلورواتیلن^۱ که به آن لایه میکرو متخلخل^۲ گفته می‌شود استفاده می‌شود. لایه میکرو متخلخل باعث آب‌گریزی و در نتیجه بهبود مدیریت خروج آب در سمت کاتد، کاهش مقاومت تماسی، جلوگیری از آسیب‌های فیزیکی وارد به لایه کاتالیستی می‌شود [۲۰]. یک جی‌دی‌ال ایده‌آل باید خصوصیات زیر را داشته باشد: نفوذپذیری مناسب، انعطاف‌پذیری، آب‌گریزی، تخلخل مناسب، ضخامت کم، رسانایی الکتریکی و سطحی با مورفولوژی بدون ترک داشته باشد [۲۱].

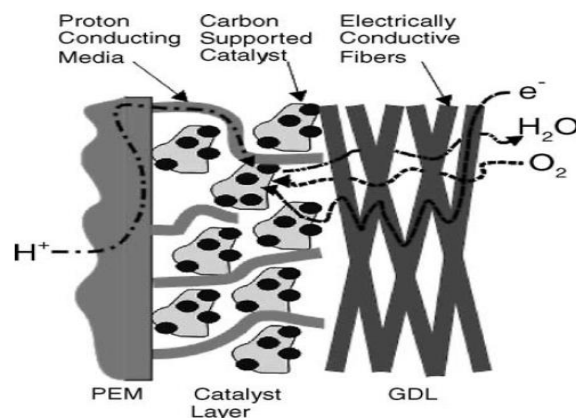
۲- لایه کاتالیستی

لایه کاتالیستی در تماس مستقیم با جی‌دی‌ال و غشاء است. همچنین به‌عنوان لایه فعال نیز نامیده می‌شود. لایه کاتالیستی در هر دو سمت آندی و کاتدی، محلی است که نیم‌واکنش پیل در آن اتفاق می‌افتد. لایه کاتالیستی روی جی‌دی‌ال یا بر روی غشاء به‌کاربرده می‌شود. در هر دو مورد هدف این

۱- Polytetrafluoroethylene

۲-Micro-Porous Layer (MPL)

است که ذرات کاتالیست، پلاتین یا آلیاژهای پلاتین که در شکل ۲-۳ نشان داده شده است در نزدیکی غشاء قرار گیرند [۲۲]. همان‌طور که گفته شد لایه کاتالیستی محلی است که در آن واکنش‌های شیمیایی پیل سوختی پلیمری اتفاق می‌افتد و رایج‌ترین کاتالیست مورد استفاده برای اینکه این واکنش‌ها رخ دهد پلاتین است. از آنجایی که این واکنش‌ها در سطح فعال کاتالیست رخ می‌دهند یک راه برای افزایش سطح مؤثر، ریز کردن ذرات پلاتین است. همچنین در لایه کاتالیستی از کربن بلک به‌عنوان یک ساپورت کاتالیست استفاده می‌شود که رسانایی الکتریکی و حرارتی مناسب، انبساط حرارتی کم و تخلخل‌های بزرگ‌تر برای گازهای واکنشگر و بهبود مدیریت آب را در بردارد. از این رو نسبت پلاتین به کربن نقش مهمی در به‌کارگیری کاتالیست ایفا می‌کند [۱۸].

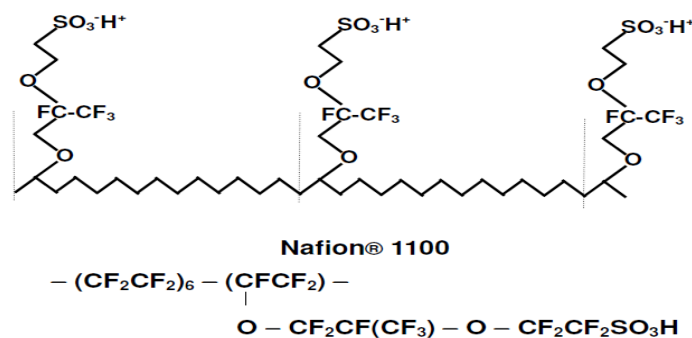


شکل ۲-۳- عبور گازها، پروتون‌ها و الکترون‌ها در الکتروود پیل سوختی پلیمری [۲۳]

۳- غشاء

غشاء در پیل سوختی پلیمری متشکل از یک الکتروولیت جامد پلیمری است که بین دو الکتروود پیل سوختی قرار گرفته است. جلوگیری از ورود آلودگی، انتقال یون‌های هیدروژن هیدراته از آند به سمت کاتد درحالی‌که به‌عنوان یک عایق بین دو الکتروود عمل می‌کنند از مهم‌ترین وظایف غشاء در پیل محسوب می‌شوند. بنابراین می‌توان گفت غشاءها باید دارای هدایت بالای یونی، رسانایی الکتریکی پایین و نفوذپذیری کم در مقابل گازهای واکنشگر پیل را داشته باشند. به‌منظور فراهم کردن انتقال سریع‌تر

یون‌های هیدروژن از آند به سمت کاتد، غشاء باید به‌خوبی هیدراته شود. در نهایت غشاء باید پایداری مکانیکی، شیمیایی و حرارتی خوبی را برای عملکرد طولانی مدت در پیل سوختی نشان دهد [۱۸، ۲۴]. نفیون^۱ یک غشاء پلیمری استاندارد و صنعتی است. همچنین نفیون یک نام تجاری از شرکت دوپانت^۲ است. مواد نفیونی شامل یک ساختار پلیمری از فلوروکربن است که مشابه به ساختار تفلون است. این ساختار پلیمری توسط زنجیره‌هایی به سولفونیک اسید متصل شده است. شکل ۲-۴ ساختار و فرمول شیمیایی نفیون را نشان می‌دهد. نفیون به‌شدت آب‌گریز است و از طغیان آب در غشاء که باعث توقف واکنش‌های شیمیایی می‌شود جلوگیری می‌کند. گروه‌های اسید سولفونیک که به صورت اتصال کووالانسی به پلیمر اتصال دارند، به‌شدت آب‌دوست هستند. پروتون‌های این گروه اسیدی برای مهاجرت در الکترولیت آزادند، به‌ویژه زمانی که الکترولیت به‌خوبی هیدراته شود [۹].



شکل ۲-۴- ساختار و فرمول شیمیایی نفیون [۲۵]

به‌طور کلی به مجموعه اجزای ذکر شده در پیل سوختی، غشاء، لایه کاتالیستی و جی‌دی‌ال، مجموعه الکتروود-غشاء سرهم شده^۳ گفته می‌شود که از آن به‌عنوان قلب پیل سوختی یاد می‌شود [۲۶]. در کامل‌ترین شکل خود مجموعه الکتروود-غشاء سرهم شده از ۷ لایه شامل: یک غشاء تبادل پروتون، آند و کاتد لایه کاتالیستی، دو جی‌دی‌ال و دو واشر آب‌بند تشکیل شده است [۲۷].

۱- Nafion
 ۲- Dupont
 ۳- Membrane Electrode Assembly (MEA)

۴- صفحات دوقطبی

صفحات دوقطبی یکی از کلیدی‌ترین اجزای پیل سوختی می‌باشند. از آنجایی که مجموعه غشاء-الکتروود سرهم شده و لایه‌های نفوذ گاز از مواد نسبتاً سبک و لایه‌های نازک با ضخامت در حدود $500-600 \mu\text{m}$ ساخته می‌شوند می‌توان گفت صفحات دوقطبی بیش از 60% از وزن و 30% از هزینه ساخت پیل را به خود اختصاص می‌دهند [۲۸, ۲۹]. عملکرد صفحات دوقطبی در پیل سوختی به شرح زیر است:

- (۱) جدا کردن پیل‌های مجزا از یکدیگر
 - (۲) اتصال کاتد یک پیل به آند پیل دیگر با رسانایی الکتریکی مناسب
 - (۳) تغذیه گازهای واکنشگر به وسیله کانال‌های عبور گاز (هیدروژن به کاتد و اکسیژن به آند)
 - (۴) خروج گرما و محصولات جانبی تولیدشده
- از این رو می‌توان گفت که رسانایی الکتریکی بالا، عدم نفوذپذیری گاز، استحکام مکانیکی بالا، مقاومت به خوردگی و هزینه کم از الزامات موردنیاز برای آن‌ها است [۱۶, ۳۰]. بر اساس معیارهای دپارتمان انرژی امریکا^۱ تا سال ۲۰۲۰ صفحات دوقطبی باید دارای الزاماتی باشند که این موارد جدول ۲-۱ آورده شده است.

جدول ۲-۱- الزامات دپارتمان انرژی امریکا برای صفحات دوقطبی تا سال ۲۰۲۰ [۳۱]

مقادیر تعیین شده توسط DOE	الزامات موردنیاز صفحات دوقطبی
$100 \text{ Scm}^{-1} <$	رسانایی الکتریکی
$10 \text{ m}\Omega\text{cm}^2 >$	مقاومت تماسی
$1 \mu\text{Acm}^{-2} >$	مقاومت به خوردگی
$10 \text{ W (mK)}^{-1} <$	رسانایی حرارتی
$1.3 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 (\text{cm}^2\text{s})^{-1} >$	نفوذپذیری گازی
$25 \text{ MPa} <$	استحکام خمشی
40.5 jm^{-1}	استحکام ضربه‌ای

۱-US. Department of Energy (DOE)

صفحات دوقطبی به طور کلی به سه دسته صفحات گرافیتی، کامپوزیت پایه گرافیت و صفحات فلزی تقسیم می‌شوند که بسته به نوع کاربرد و شرایط به کارگیری می‌توان از این صفحات استفاده کرد.

۲-۳-۱- صفحات دوقطبی گرافیتی

گرافیت با دانسیته بالا به خاطر خواص فوق‌العاده‌ای همچون مقاومت به خوردگی بالا، پایداری شیمیایی، رسانایی حرارتی بالا، رسانایی الکتریکی و در دسترس بودن، به‌عنوان اولین گزینه برای ساخت صفحات دوقطبی، مورد استفاده قرار می‌گرفتند. با این حال ساختار مولکولی گرافیت باعث شده تا خواص مکانیکی ضعیف، هزینه ساخت بالا، تردی و سخت بودن کار بر روی گرافیت از مواردی باشد که این صفحات دوقطبی با خود به همراه دارند و کاربرد آن‌ها را برای تجاری‌سازی و کاربردهای حمل‌ونقل محدود کند. با این وجود گرافیت را می‌توان به‌عنوان معیاری برای ساخت صفحات دوقطبی در نظر گرفت تا با سایر صفحات دوقطبی مقایسه شود [۳۲، ۳۳]. آرنجایکه برای ساخت صفحات دوقطبی از گرافیت، ضخامت گرافیت نمی‌تواند خیلی کاهش پیدا کند در نتیجه حجیم بودن و وزن بالای پیل می‌تواند از دیگر معایب آن باشد [۳۴].

۲-۳-۲- صفحات دوقطبی کامپوزیتی پایه کربن

کامپوزیت‌های پایه کربنی پایداری شیمیایی مناسب و مقاومت به خوردگی خوبی از خود نشان می‌دهند. همچنین این صفحات به دلیل عدم وجود لایه اکسیدی روی سطح، مقاومت تماسی بسیار ناچیزی دارند. با این حال استحکام مکانیکی، نفوذپذیری هیدروژن به درون این صفحات از مشکلاتی است که در تولید صفحات نازک، برای استفاده در کاربردهای حمل‌ونقل ایجاد مشکل می‌کند. اگرچه استفاده از گرافیت منبسط شده در به‌کارگیری ساخت این صفحات باعث افزایش رسانایی، در نتیجه کاهش مقاومت تماسی و همچنین باعث بالا بردن استحکام مکانیکی می‌شود و می‌تواند منجر به ساخت صفحاتی با ضخامت کم شود، اما با این حال نفوذ هیدروژن به درون این صفحات از مشکلاتی است که نمی‌توان از

آن چشم‌پوشی کرد. همچنین قیمت گرافیت منبسط‌شده از گرافیت معمولی بیشتر است و باعث افزایش هزینه ساخت صفحات دوقطبی و پیل خواهد شد [۳۵, ۳۶].

۲-۳-۳- صفحات دوقطبی فلزی

مواد فلزی به دلیل استحکام مکانیکی بالا، رسانایی الکتریکی بالا، عدم نفوذپذیری گاز، هزینه ساخت نسبتاً پایین‌تر و قابلیت ساخت و شکل‌پذیری بهتر به‌عنوان یکی دیگر از گزینه‌های ساخت صفحات دوقطبی شناخته می‌شوند. از مهم‌ترین مزیت‌های صفحات دوقطبی فلزی می‌توان به قابلیت استمپ-پذیری و کاهش ضخامت صفحات به ۱ mm اشاره کرد. فولاد زنگ نزن را می‌توان به‌عنوان یکی از گزینه‌های امیدبخش در ساخت صفحات دوقطبی نام برد. استفاده از صفحات فلزی در کاربردهای حمل‌ونقل که به استحکام بالاتری برای ساخت صفحات دوقطبی نیاز است، توجه بیشتری به خود جلب کرده و بیشتر مورد تحقیق قرار گرفته است [۳۷]. در جدول ۲-۲ مقایسه کلی بین صفحات دوقطبی گرافیتی، کامپوزیتی و فلزی انجام گرفته است.

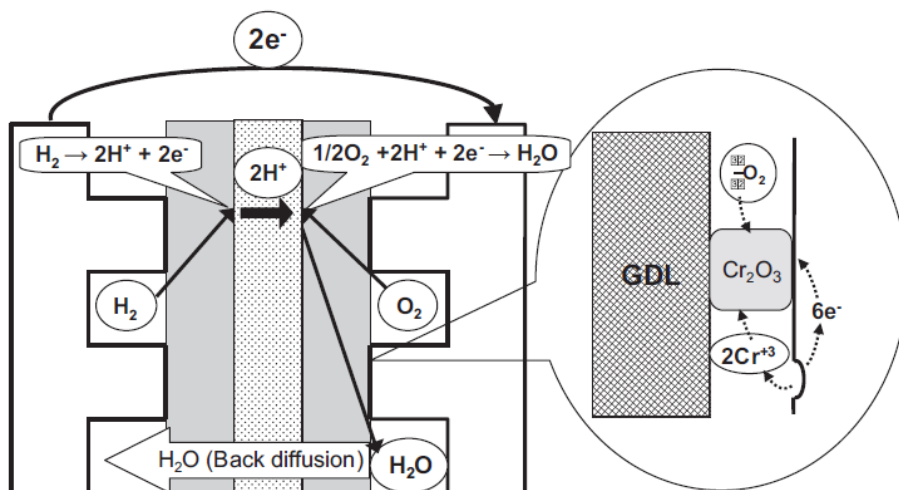
جدول ۲-۲- مزایا و معایب صفحات دوقطبی گرافیتی، کامپوزیتی و فلزی [۸, ۱۶, ۳۷, ۳۸]

معایب	مزایا	نوع مواد برای BP
تخلخل بالا ماشین‌کاری ضعیف تردی و قیمت نسبتاً بالاتر	مقاومت به خوردگی بالا مقاومت تماسی پایین دانسیته توان بالا برای پیل	گرافیت
رسانایی حرارتی پایین‌تر عدم مدیریت رسانایی الکتریکی (رسانایی الکتریکی بیشتر با افزایش نسبت کربن به پلیمر قابل‌دسترسی است که افزایش درصد کربن باعث کاهش استحکام و افزایش تردی خواهد شد)	مقاومت به خوردگی بالا مقاومت تماسی پایین تولید انبوه قابلیت ماشین‌کاری خوب	کامپوزیت پایه گرافیت
خورده شدن در محیط آندی و افزایش مقاومت تماسی قیمت نسبتاً بالاتر	عدم تخلخل رسانایی الکتریکی و حرارتی بالا تولید انبوه قابلیت ماشین‌کاری خوب پایداری	فلز

¹Fuel Cell Store یکی از فروشگاه‌های مجهز برای فروش پیل‌های سوختی و اجزای آن است که هنوز در بخش فروش اجزای پیل‌های سوختی، صفحات دوقطبی گرافیتی را به مشتریان خود ارائه می‌دهد و این موضوع نشان دهنده این است که هنوز تولید و استفاده از این صفحات دو قطبی متوقف نشده است.

۲-۴- صفحات دوقطبی فلزی و مشکلات مربوط به این صفحات

به‌طور کلی صفحات فلزی دارای استحکام مکانیکی بالاتر، رسانایی الکتریکی و حرارتی بالاتر، دوام بیشتر نسبت به شوک و لرزش (برای کاربردهای حمل‌ونقل)، عدم نفوذپذیر بودن در برابر گاز و انعطاف‌پذیری بیشتر برای ساخت را دارا می‌باشند. مهم‌ترین مشکل صفحات دوقطبی فلزی مقاومت به خوردگی این صفحات است. در صفحات فلزی از قبیل فولاد زنگ نزن یک لایه اکسیدی غیرفعال نازک در حدود ۱-۳ nm تشکیل می‌شود. اگرچه تشکیل این لایه اکسیدی روی سطح از پیشرفت خوردگی فلز جلوگیری می‌کند ولی با این حال باعث افزایش مقاومت تماسی بین صفحات دوقطبی و جی‌دی‌ال می‌شود. این اتفاق باعث اتلاف قابل‌توجهی از انرژی الکتریکی به گرما و کاهش بازده کلی توده پیل سوختی می‌شود. شکل ۲-۵ محصول خوردگی شکل‌گرفته روی صفحات دو قطبی فولاد زنگ نزن که باعث افت ولتاژ در عملکرد پیل می‌شود را نشان می‌دهد [۳۸، ۳۹]. محصولات خوردگی الزاماً اکسید کروم نیستند و بسته به نوع فولاد زنگ نزن می‌توانند اکسید آهن، اکسید نیکل و یا موارد دیگر باشند. این محصولات علاوه بر خوردگی می‌توانند باعث آزاد کردن عناصر Fe^{3+} ، Cr^{3+} ، Ni^{3+} شوند که با توجه به نوع فلز، این عناصر متفاوت است. آزاد شدن این عناصر همچنین می‌تواند باعث آلودگی الکترولیت پلیمری جامد و لایه کاتالستی و کاهش راندمان پیل شود [۱۶].



شکل ۲-۵- وقوع پدیده خوردگی برای صفحات دوقطبی فلزی فولاد زنگ نزن [۳۶].

۲-۵- مقدمه‌ای بر صفحات دوقطبی فلزی

صفحات دوقطبی فلزی به خاطر خواص مناسب در به‌کارگیری برای کاربردهای حمل‌ونقل از اهمیت بسیاری برخوردارند. همان‌طور که قبلاً ذکر شد فلزات نسبت به مواد پایه گرافیتی خواص مکانیکی بهتری را نشان می‌دهند ولی مهم‌ترین نگرانی در به‌کارگیری فلزات مقاومت به خوردگی نسبتاً ضعیف و مقاومت تماسی بالا برای آن‌ها است. در این قسمت به بررسی تعدادی از این صفحات و اینکه چگونه برای کاربرد در پیل‌های سوختی توسعه یافته‌اند پرداخته خواهد شد.

۲-۶- صفحات دوقطبی فلزی بدون پوشش

مهم‌ترین چالش و نگرانی این صفحات، خوردگی فلزات و محصولات خوردگی تولید شده از آن‌ها و نیز افزایش مقاومت تماسی در اثر شکل‌گیری لایه اکسیدی غیرفعال بر روی سطح آن‌ها است. از فلزات مورد استفاده برای ساخت صفحات دوقطبی که موضوع تحقیق بسیاری از محققین بوده می‌توان به فولاد زنگ نزن، آلومینیوم، تیتانیوم و آلیاژهای پایه نیکل نام برد. هرمن و همکاران [۳۸] صفحات دوقطبی فلزی آلومینیوم، فولاد زنگ نزن، تیتانیوم و نیکل را در معرض شرایط مشابه عملکرد پیل سوختی ۳- pH:۲ و دمای تقریباً $80^\circ C$ قرار دادند و گزارش کردند این صفحات مستعد به خوردگی و حل شدن

می‌باشند. لایه غیرفعال تشکیل شده روی سطح صفحات دوقطبی باعث افزایش مقاومت الکتریکی و کاهش توان الکتریکی خروجی می‌شود. اگرچه این لایه اکسیدی از فلز محافظت می‌کند و باعث متوقف کردن خوردگی و پیشرفت آن در لایه‌های پایین تر می‌شود ولی با این حال تشکیل یک لایه عایق روی سطح صفحات، باعث کاهش رسانایی الکتریکی خواهد شد. زمانی که ضخامت لایه اکسیدی روی سطح زیاد شود مقاومت تماسی^۱ نیز زیاد می‌شود، در نتیجه باعث کاهش توان الکتریکی خروجی خواهد شد. به علاوه برای صفحات فلزی بدون پوشش، یون‌های فلزی و اکسیدها می‌تواند باعث آلوده شدن الکترولیت و لایه کاتالیستی مجموعه غشاء-الکتروود شوند و در نتیجه باعث عوارض جانبی قابل توجهی در عملکرد پیل شوند.

مهتا و کوپر [۴۰] صفحات فلزی بدون پوشش را در معرض شرایط پیل سوختی قرار دادند و گزارش کردند حل شدن فلز اتفاق افتاده است، یون‌های فلزی حل شده، به درون غشاء نفوذ کرده و در مکان‌های تبادل یونی قرار می‌گیرند که این امر باعث کاهش رسانایی یونی غشاء و در نتیجه کاهش بازده پیل می‌شود. آن‌ها گزارش کردند که یک پوشش مقاوم به خوردگی و رسانا که در محل تماس زیر لایه با پوشش از اتصال خوبی برخوردار باشد برای رفع این مشکل ضروری است.

نیروی فشار در محل تماس بین دو سطح نقش مهمی را در مقاومت تماسی ایفا می‌کند. دیویس و همکاران [۴۱] مشاهده کردند که در یک فشار ثابت 220 N.cm^{-2} برای صفحات دوقطبی که در پیل سوختی قرار گرفته‌اند، میزان مقاومت تماسی برای پایه‌های مختلف فولاد زنگ نزن و آلیاژهای دیگر به شرح مقابل است: $321 < 304 < 347 < 316 < \text{تیتانیوم} < 310 < 904 < \text{اینکونل} < 800 < \text{اینکونل}$ $601 <$ گرافیت، که کمترین مقدار مربوط به گرافیت است. آن‌ها مشاهده کردند که مواد فلزی با درصد کروم بالاتر، درصد اکسید کمتری را روی سطح خود دارند. آن‌ها نتیجه گرفتند هرچه درصد کروم در فولاد زنگ نزن بیشتر باشد ضخامت لایه اکسیدی تشکیل شده نیز کمتر خواهد بود. نتایج همچنین نشان داد عملکرد صفحات دوقطبی با ضخامت لایه اکسیدی و مقدار مقاومت تماسی رابطه دارد. زمانی که

۱-Interfacial Contact Resistance

ضخامت لایه اکسیدی و مقاومت تماسی افزایش پیدا کند انرژی حرارتی بیشتری تولید شده و توان الکتریکی خروجی پیل کاهش می‌یابد.

۲-۶-۱- فولاد زنگ نزن بدون عملیات سطحی

بسیاری از محققین تمایل دارند از فولاد زنگ نزن به‌عنوان یک ماده معیار استفاده کنند و شاید دلیل این امر دارا بودن مقاومت به خوردگی، در دسترس بودن و هزینه‌ی کم آن باشد. وانگ و همکاران [۴۲]، [۴۳] دریافتند که هر دو فولاد آستنیتی ۳۴۹ و فولاد فریتی ۴۴۶ با درصد کروم بالا، مقاومت به خوردگی خوبی را از خود نشان می‌دهند و می‌توانند برای به‌کارگیری در صفحات دوقطبی استفاده شوند. باین‌حال فولاد ۴۴۶ به دلیل شکل‌گیری لایه اکسیدی Cr_2O_3 و افزایش مقاومت تماسی، نیازمند بهبود در کاهش مقاومت تماسی است. با افزایش درصد کروم میزان مقاومت به خوردگی بیشتر می‌شود ولی باین‌حال این نتایج با یافته‌های دیویس مطابقت خوبی داشت. وانگ و ترنر [۴۳] مطالعه بر روی نمونه‌های مختلف فولاد زنگ نزن را انجام دادند و گزارش کردند که در هر دو سمت آندی و کاتدی پیل سوختی لایه اکسیدی غیرفعال شکل‌گرفته، بسیار پایدار است. آن‌ها همچنین افزایش مقاومت تماسی بین فولاد و جی‌دی‌ال را به خاطر شکل‌گیری لایه اکسیدی گزارش کردند. نتایج آزمون^۱ XPS نشان داد که ضخامت لایه اکسیدی برای فیلم شکل‌گرفته در محیط شبیه‌سازی شده $0.17 -$ آندی در حدود $2/6$ nm و برای فیلم تشکیل‌شده در محیط شبیه‌سازی شده 0.6 V کاتدی در حدود 3 nm است. وانگ و ترنر همچنین بیان کردند که مقاومت تماسی با افزایش لایه اکسیدی افزایش می‌یابد. لایه اکسیدی شکل‌گرفته بر روی سطح فولاد عمدتاً اکسید کروم است و مقدار کمی اکسید آهن نیز وجود دارد. آن‌ها همچنین بیان کردند که لایه اکسیدی تشکیل‌شده در محیط کاتدی ضخیم‌تر از لایه‌ای است که در محیط آندی تشکیل شده است. آن‌ها پیشنهاد کردند برای فولاد زنگ نزن، عملیات‌های سطحی جهت بهبود مقاومت تماسی ناشی از شکل‌گیری لایه اکسیدی Cr_2O_3 لازم است.

۱- X-ray Photoelectron Spectroscopy

وانگ و همکاران [۴۴] رفتار خوردگی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L را در محیط شبیه‌سازی شده آندی و کاتدی پیل سوختی پلیمری به‌وسیله آزمون پتانسیو استات^۱ و پتانسیو دینامیک^۲ مورد ارزیابی قرار دادند. آن‌ها نشان دادند انرژی پتانسیل خوردگی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L در محیط کاتدی بیشتر از محیط آندی شامل گاز هیدروژن است. این یافته به‌وسیله آزمون پتانسیو دینامیک و پتانسیل مدار باز تصدیق شد. شرایط یک پیل سوختی پلیمری واقعی برای محیط آندی و کاتدی به ترتیب $V - 0.1$ و $V 0.6$ بر اساس الکتروود کالومل استاندارد^۳ تعریف شده است. جریان آندی منفی می‌تواند یک حفاظت کاتدی را برای فولاد ۳۱۶L به وجود بیاورد و در نتیجه خوردگی کمتری در آند اتفاق بیافتد که این امر به‌وسیله میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی^۴ مشاهده شد. نتایج^۵ (ICP-OES) نشان داد که غلظت یون‌های فلزی بعد از ۵۰۰۰ ساعت آزمون پتانسیو استات در محیط آندی و کاتدی به ترتیب ۲۵ ppm و ۴۵ ppm است. آن‌ها همچنین پیشنهاد کردند که سطح فولاد ۳۱۶L برای به‌کارگیری در پیل سوختی پلیمری باید پوشش داده یا اصلاح شود.

۲-۶-۲- آلیاژهای پایه نیکل

تاکنون بسیاری از آلیاژها برای به‌کارگیری در صفحات دوقطبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در میان فولاد زنگ نزن بدون پوشش، آلیاژهای ۳۰۴ و ۳۱۶L مقاومت تماسی کافی را برای کاربرد در صفحات دوقطبی برآورده نکردند. این آلیاژها اغلب شامل نیکل، کروم و مولیبدن به‌عنوان عناصر پایدارکننده برای دستیابی به خواص خوردگی مطلوب بودند. ویلسون و همکاران [۴۵] تعدادی از آلیاژهای فولاد زنگ نزن (316, E-Brite 26-1 & AL2205) و آلیاژهای پایه نیکل (AL201, AL400 & AL600) را به‌عنوان صفحات دوقطبی مورد ارزیابی قرار دادند. آن‌ها برای آزمون خوردگی از مدت‌زمان ۱۲۵ ساعت

۱ - Potentiostatic

۲ - Potentiodynamic

۳ - Standard Calomel Electrode

۴ - Scanning Electron Microscopy

۵ - Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry

غوطه‌وری در محیط خورنده استفاده کردند. محلول اسید سولفوریک با $\text{pH}=2$ و دمای 80°C برای این آزمون مورد استفاده قرار گرفت که شباهت خوبی به محیط پیل سوختی واقعی داشت. نتایج آن‌ها نشان داد E-Brite مقاومت به خوردگی بهتری دارد (کمتر از $1\ \mu\text{m}/\text{yr}$) در حالی که آلیاژهای پایه نیکل AL600 و فولاد 316 مقاومت به خوردگی کمتری دارند.

نیکی فارو و همکاران [۴۶] مقاومت به خوردگی برخی از آلیاژهای مختلف را بررسی کردند. آن‌ها مشخص کردند که جریان خوردگی (I_{Corr}) در دمای 120°C به ترتیب ۲۶، ۸، $1.5/8$ ، ۴، $6/4$ ، $4/8$ ، 2×10^{-2} و $1260\ \mu\text{Acm}^{-2}$ است. (هرچه I_{Corr} کمتر باشد یعنی مقاومت به خوردگی بهتر است). نتایج نشان داد در دمای 120°C تانتالیوم بهترین مقاومت به خوردگی را از خود نشان می‌دهد. تانتالیوم بهترین ماده مقاوم در برابر خوردگی است ولی باین حال گران بودن آن باعث شده که با معیارهای DOE تطابق نداشته باشد. آلیاژهای پایه نیکل اینکونل و هستلوی نسبت به فولاد زنگ نزن مقاومت به خوردگی بهتری از خود نشان دادند و می‌توانند به‌عنوان گزینه‌های بهتری نسبت به فولاد زنگ نزن برای ساخت صفحات دوقطبی به کار گرفته شوند.

۲-۶-۳-آلیاژهای تیتانیوم

تیتانیوم یک فلز سبک با دانسیته پایین ($4.51\ \text{g.cm}^{-3}$ دانسیته) است. ساختار آن هگزاگونال فشرده HCP آن به‌طور ذاتی با یک لایه اکسیدی غیر رسانا پوشش داده شده است. باید تأکید شود که تیتانیوم در مقایسه با دیگر فلزات با ساختار FCC مثل نیکل و فولاد 316L شکل‌پذیری کمتری دارد [۴۷]. به‌علاوه لایه اکسیدی غیر رسانای پوشش داده شده روی سطح تیتانیوم مقاومت تماسی آن را افزایش می‌دهد و محققین در تلاش‌اند که به‌وسیله پوشش‌های رسانا و مقاوم به خوردگی خواص آن را بهبود بخشند [۱۶].

۲-۷-صفحات دوقطبی پوشش‌دار

صفحات دوقطبی فلزی برای جلوگیری از خوردگی و همچنین عدم شکل‌گیری لایه‌های اکسیدی

نازک و غیرفعال سطحی، باید پوشش داده شوند. پوشش باید رسانا باشد و از چسبندگی خوبی با زیر لایه برخوردار باشد و همچنین به گونه‌ای باشد که زیر لایه در تماس با محیط خورنده قرار نگیرد [۴۸]. دو نوع پوشش از پوشش‌های مورد استفاده برای صفحات دوقطبی فلزی، پوش‌های پایه کربنی و پایه فلزی است [۴۰، ۴۸، ۴۹]. پوشش‌های پایه کربنی شامل گرافیت، پلیمر رسانا و کربن شبه الماسی است [۳۸]. فلزات نجیب، نیتربدهای فلزی و کاربیده‌های فلزی نیز به‌عنوان پوشش‌های پایه فلزی مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۵۰، ۵۱]. برای افزایش نیروی چسبندگی پوشش به زیر لایه، ضریب انبساط حرارتی فلز پایه و پوشش تا حد امکان باید به یکدیگر نزدیک باشد تا از شکل‌گیری میکروتک و میکرو حفره درپوشش جلوگیری شود [۵۲]. علاوه بر این بسیاری از فرآیندهای پوشش‌دهی مستعد به عیوب حفره‌های سوزنی هستند و روش‌های پوشش‌دهی صفحات دوقطبی درحال حاضر نیز درحال توسعه‌اند [۳۸]. برای مثال وودمن و همکاران به‌این نتیجه رسیدند که ضریب انبساط حرارتی برای پوشش و زیر لایه، مقاومت به خوردگی پوشش، میکرو حفره‌ها و میکروتک‌ها یک اثر ترکیبی روی محافظت از صفحات دوقطبی در برابر محیط خورنده پیل سوختی پلیمری دارند. بنابراین روش‌های پوشش‌دهی و آماده‌سازی سطح باید به‌منظور بهبود اتصال بین پوشش و زیر لایه و همچنین از بین بردن احتمال جدایی پوشش و ایجاد میکرو حفره و ترک بهینه شود.

۲-۷-۱- انواع پوشش‌های مورد استفاده برای صفحات دو قطبی

۱- پوشش طلا و فلزات گران‌بها

فلزات نجیب از قبیل طلا و پلاتین مقاومت تماسی کم و مقاومت به خوردگی بالایی دارند و عملکرد پیل سوختی زمانی که از این پوشش‌ها برای صفحات دوقطبی بهره گرفته شود بسیار مشابه به صفحات دوقطبی گرافیتی است [۵۱، ۵۳]. با این حال هزینه بالای این فلزات استفاده آن‌ها را برای کاربرد در صفحات دوقطبی محدود کرده است.

۲- پوشش نیتريد تیتانیوم

برای پوشش‌های نیتريدی ژانگ و همکاران [۵۴] مطالعات خود را بر روی خواص خوردگی فولاد زنگ نزن با پوشش TiN برای به‌کارگیری در صفحات دوقطبی انجام دادند. آن‌ها TiN را به دو روش متفاوت بر روی فولاد زنگ نزن ۳۰۴ پوشش دادند. آن‌ها از دو روش کندوپاش مغناطیسی^۱ و Pulsed Bias Arc Ion Plating (PBAIP) برای پوشش دهی استفاده کردند. اندازه‌گیری آزمون الکتروشیمیایی به‌وسیله محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک + ۲ppm هیدروفلوئوریک اسید در دمای محیط انجام شد. نتایج نشان داد که فولاد زنگ نزن ۳۰۴ بدون پوشش، جریان خوردگی $2/6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ دارد درحالی‌که فولاد ۳۰۴ با پوشش نیتريد تیتانیوم به‌وسیله روش کندوپاش مغناطیسی و روش (PBAIP) مقاومت به خوردگی کمتر از $0/145 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$ داشت. همچنین نویسندگان بیان کردند که رفتار خوردگی پوشش وابستگی قوی به خصوصیات میکرو ساختاری دارد [۵۴]. بعد از ۸ ساعت آزمون پتانسیواستات در V (SCE) ۰/۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان دهنده این بود که خوردگی برای پوشش به روش کندوپاش مغناطیسی، عمدتاً در مرزخانه‌ها رخ داده است. باین‌حال نمونه‌هایی که با روش PBAIP پوشش داده شده بودند دارای خوردگی در مقیاس بزرگ‌تری بودند و هیچ اثری از مرز دانه در فیلم وجود نداشت. همان نویسندگان مقدار مقاومت تماسی را برای نمونه‌های بدون پوشش و نمونه‌های پوشش‌دار بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد مقدار مقاومت تماسی برای پوشش اصلی TiN تحت نیروی فشاری $240 \text{ N}\cdot\text{cm}^2$ تقریباً برابر با $19 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ است که این مقدار بسیار کمتر از مقاومت تماسی نمونه بدون پوشش یعنی $140 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ است. همچنین پس از آزمون پلاریزاسیون پس از ۸ ساعت مقدار مقاومت تماسی نمونه پوشش داده شده افزایش اندکی داشت و به $25 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ رسید. کار مشابه در این زمینه توسط لی و همکاران [۵۵] همچنین چو و همکاران [۵۶] انجام گرفت. آن‌ها به

بهبود چشمگیری در مقاومت تماسی برای صفحات دوقطبی فولاد ۳۱۶L با پوشش TiN دست یافتند. نتایج آن‌ها نشان داد صفحات دوقطبی با پوشش TiN همانند گرافیت می‌تواند آب را به راحتی خارج کند. همچنین پوشش TiN می‌تواند مقاومت به خوردگی بهتر و رسانایی الکتریکی بهتری را نسبت به فولاد زنگ نزن بدون پوشش از خود نشان دهد.

۳- پوشش نیتريد کروم

برادی و همکاران [۵۷، ۵۸] مطالعاتی در مورد پوشش‌های نیتريد کروم بر روی آلیاژهای پایه Ni-Cr و Fe-Cr به منظور حفاظت از صفحات دوقطبی فلزی انجام دادند. آن‌ها بر روی نیتراسیون آلیاژهای آستنیتی تجاری با درصد کروم بالا ۳۵٪-۳۰٪، آلیاژهای پایه Ni-Cr و آلیاژهای فریتی با درصد کروم ۲۹٪ وزنی به عنوان مواد انتخابی برای به کارگیری در صفحات دوقطبی استفاده کردند. مقاومت به خوردگی در محلول اسید سولفوریک ۰/۵ مولار انجام گرفت و همچنین مقادیر مقاومت تماسی اندازه‌گیری شد. نیتراسیون حرارتی فولاد زنگ نزن با درصد کروم بالا پس از ۲۷۰۰ ساعت عملکرد در محیط پیل سوختی هم در شرایط آندی و هم کاتدی باعث شد تا مقادیر مقاومت تماسی بسیار ناچیز باشد. آن‌ها همچنین گزارش کردند که مقادیر اکسیژن در نیتراسیون حرارتی نقش مهمی در ساختار سطح نیتريدی تشکیل شده دارد. وجود اکسیژن در خلال نیتراسیون حرارتی می‌تواند باعث تشکیل اکسید در سطح فولاد شود. با این حال آن‌ها نتیجه‌گیری کردند که نیتراسیون آلیاژهای با درصد کروم بالا می‌تواند باعث کاهش مقاومت تماسی و افزایش رسانایی شود. همچنین مقاومت به خوردگی CrN و Cr₂N تشکیل شده در سطح می‌تواند جوابگوی کاربردهای پیل سوختی برای این صفحات دوقطبی باشد. علاوه بر این دیگر محققین نیز بر روی پوشش‌های CrN برای به کارگیری بر روی صفحات دوقطبی تمرکز کردند. فیو و همکاران [۵۹] به روش PBAIP از پوشش‌های نیتريد کروم برای صفحات دوقطبی فولاد ۳۱۶L بهره گرفتند. بعد از آزمون پتانسیو استات و پتانسیو دینامیک در هر دو محیط آندی و کاتدی در دمای ۷۰ °C تصدیق شد که مقاومت به خوردگی نمونه‌های با پوشش نیتريد کروم به صورت

چشمگیری از فولاد بدون پوشش بیشتر است. نتایج نشان داد مقاومت تماسی بین فولاد با پوشش از نمونه بدون پوشش کمتر است. این گروه همچنین زاویه تماس آب با سطح پوشش را 95° گزارش کردند که برای مدیریت خروج آب توسط صفحات دوقطبی بسیار سودمند است.

۴- پوشش‌های فلزی آمورف پایه کاربیدی

در سال‌های اخیر کارهای بسیار زیادی بر روی پوشش‌های کاربیدی و نیتريدی انجام شده است. هونگ و همکاران [۶۰] مطالعات جامعی را بر روی مقاومت به خوردگی و مقاومت تماسی پوشش Cr_3C_2 بر روی صفحات دوقطبی از جنس فولاد ۳۱۶L و آلومینیوم انجام دادند. نتایج نشان داد که پوشش رسانا Cr_3C_2 بر روی زیر لایه آلومینیوم و حتی فولاد پایدار است و حتی پس از $9/5$ ساعت آزمون پتانسیواستات مقدار مقاومت تماسی در حدود $14-15 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ است. مقاومت به خوردگی نمونه‌های فولاد ۳۱۶L و آلومینیوم در محیط شبیه‌سازی شده پیل سوختی به ترتیب $8/07 \mu\text{Acm}^{-2}$ و $28 \mu\text{Acm}^{-2}$ بود. کاهش مقادیر مقاومت تماسی برای آلومینیوم، می‌تواند به خاطر افزایش زبری سطح تحت تأثیر نحوه پوشش - دهی باشد. به‌هرحال این گروه موفق شدند به‌طور موفقیت‌آمیز به مدت‌زمان 1000 ساعت از این پوشش در پیل سوختی استفاده کنند. نتاسان و جانسون [۶۱] گزارش کردند علاوه بر کاربرد در پیل‌های سوختی، پوشش‌های کاربید کروم مقاومت به خوردگی بهتری از پوشش‌های کروم و فولاد ۳۱۰ بدون پوشش، در محیط‌های اکسیژنی دما بالا و محیط سولفوروی دارند. رن و ژنگ [۶۲] پوشش با میزان تخلخل کم و بدون حفره‌های سوزنی کاربید تیتانیوم را بر روی فولاد ۳۰۴ اعمال کردند جریان خوردگی برای نمونه بدون پوشش $8/3 \mu\text{A.cm}^{-2}$ و برای نمونه پوشش‌دار به $0/034 \mu\text{A.cm}^{-2}$ رسید.

۵- پوشش‌های آلیاژی پایه نیکل

ابوالانین و همکاران [۶۳] چندین پوشش آلیاژی پایه نیکل را روی زیر لایه آلومینیوم استفاده کردند. روش‌های آماده‌سازی متفاوتی انجام گرفت و آن‌ها بهینه‌ترین روش آماده‌سازی نمونه قبل از پوشش دهی را به شرح زیر اعلام کردند.

۱. غوطه‌وری نمونه در محلول سود ۱۲/۵٪ وزنی برای ۳ دقیقه

۲. پوشش روی به صورت الکترولس برای ۲ دقیقه

۳. غوطه‌وری در محلول آبکاری الکتریکی پس از شستشو با آب مقطر

ترکیب شیمیایی برای هر آلیاژ بر حسب درصد به صورت مقابل بود. $Ni_{69}Co_1Fe_{36}$ ، $Ni_{69}Co_{32}$ ، $Ni_{88}Fe_2Mo_9Cr$ و $Ni_{88}Mo_9Fe_3$. مقاومت به خوردگی در $10^{-4} M H_2SO_4 + 2 ppm HF$ به ترتیب ۰/۲۸۸، ۰/۸۸۲، ۱۲/۳۱ و $1/782 \mu A.cm^{-2}$ بود. ضخامت این پوشش‌ها در حدود $12-13 \mu m$ بود.

۶- پوشش‌های پایه زیرکونیومی

یون و همکاران [۶۴] به بررسی پوشش‌های فلزی شامل: پوشش طلا با ضخامت‌های متفاوت (۲ nm، ۱۰ nm و $1 \mu m$)، تیتانیوم، زیرکونیوم، نیتريد زیرکونیوم، (ZrNb) و (ZrNAu) پرداختند. این پوشش‌ها بر روی فولادهای زنگ نزن (۳۱۶، ۳۱۰ و ۳۰۴) به وسیله آبکاری الکتریکی و رسوب فیزیکی بخار انجام گرفت. آزمون مقاومت تماسی و پلاریزاسیون الکتروشیمیایی برای بررسی مقاومت تماسی و خوردگی انجام شد. نتایج نشان داد پوشش زیرکونیوم، نیتريد زیرکونیوم، ZrNb، ZrNAu و ۱۰ nm پوشش طلا مقادیر DOE را برای شرایط آندی، و تنها پوشش‌های زیرکونیوم هم شرایط آندی و کاتدی را ارضا می‌کند. نویسندگان گزارش کردند که مقاومت تماسی برای پوشش زیرکونیوم در $140 N.cm^{-2}$ برابر با $1000 m\Omega.cm^2$ بود که با مقادیر DOE تطابق نداشت. با این حال مقدار مقاومت تماسی پس از نیترووره کردن سطح پوشش زیرکونیوم به $160 m\Omega.cm^2$ رسید. برای بهبود بیشتر مقاومت تماسی با یک لایه نازک ۱۰ nm پوشش طلا، مقاومت تماسی به $6 m\Omega.cm^2$ رسید.

۷- پوشش‌های پایه پلیمری رسانا

شاین و همکاران [۶۵] به صورت الکتروشیمیایی پوشش‌های پلیمری رسانای پلی‌انیلین^۱ و پلی‌پایرول^۲ را بر روی فولاد ۳۰۴ پوشش دادند. از روش ولتامتری چرخه‌ای برای پوشش دهی این پلیمر بر روی زیر لایه فولادی استفاده شد. نویسندگان گزارش کردند که هر دو پلیمر مقاومت به خوردگی خوبی از خود نشان می‌دهند. مقاومت به خوردگی در محلول اسید سولفوریک با pH=4 برای لایه بدون پوشش، پلیمر پلی‌انیلین و پلی‌پایرول به ترتیب ۱، ۱۰ و $0.1 \mu\text{Acm}^{-2}$ بود. آزمون مقاومت تماسی در فشار 140 N.cm^{-2} برای هر دو پوشش پلیمری، مقاومت $800 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ را نشان داد. این مقدار نسبت به گرافیت که دارای مقاومت تماسی $80 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ است بسیار بیشتر از DOE بود.

۸- پوشش‌های شبه الماسی

لی و همکاران [۶۶] با استفاده از روش رسوب فیزیکی بخار بر روی زیر لایه آلومینیوم ۵۰۵۲ پوشش شبه الماسی اعمال کردند و عملکرد آن را با فولاد ۳۱۶L و گرافیت مقایسه کردند. آن‌ها آزمون خوردگی را در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک انجام دادند و مقاومت به خوردگی برای آلومینیوم، آلومینیوم پوشش‌دار، فولاد ۳۱۶L و گرافیت را به ترتیب $1/16 \mu\text{m/yr}$ ، $0/247 \mu\text{m/yr}$ ، $0/1 \mu\text{m/yr}$ و $0/19 \mu\text{m/yr}$ گزارش کردند. علاوه بر این آزمون مقاومت تماسی برای آلومینیوم پوشش‌دار، فولاد ۳۱۶L و گرافیت تحت فشار ۳۰ Kg انجام شد. مقاومت الکتریکی آلومینیوم پوشش‌دار $24 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ ، فولاد ۳۱۶L بدون پوشش $25 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ و برای گرافیت $14 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ بود. پس از ۴ ساعت آزمون در پیل سوختی به دلیل شکل‌گیری لایه اکسیدی مقاومت نمونه برای آلومینیوم پوشش‌دار به $25 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ و برای فولاد ۳۱۶L بدون پوشش به $27 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ رسید.

۱- Polyaniline

۲- Polypyrrole

۲-۸- مقاومت تماسی^۱

سطح تمام مواد جامد در مقیاس میکروسکوپی خشن است و تماس بین دو جسم در نواحی خشن رخ می‌دهد. از آنجایی که سطح تماس واقعی برای دو جسم در تماس با یکدیگر، بخش کوچکی از محل تماس اسمی است، برای تمامی محدوده‌های فشار پستی^۲، افت ولتاژ در محل تماس دو جسم وجود خواهد داشت.

زمانی که اندازه تماس خیلی بزرگ‌تر از میانگین مسیر آزاد حرکت الکترون^۳ باشد مقاومت تماسی از طریق رابطه هولمن بیان [۶۷] می‌شود.

$$R_H = \frac{\rho}{2r} \quad (1-2)$$

ρ مقاومت الکتریکی حجمی و r شعاع تماس برای تماس دایره‌ای است. زمانی که دو جسم متفاوت با یکدیگر در تماس باشند رابطه به این صورت است:

$$R_H = \frac{\rho_1 + \rho_2}{4r} \quad (2-2)$$

در این مورد ρ_1 و ρ_2 مقاومت الکتریکی حجمی برای اجسام در تماس با یکدیگر هستند.

زمانی که اندازه تماس خیلی کوچک‌تر از میانگین مسیر آزادانه حرکت الکترون باشد از مقاومت شاروین [۶۸] استفاده خواهد شد.

$$R_{Sh} = \frac{4\rho l_e}{3\pi r^2} \quad (3-2)$$

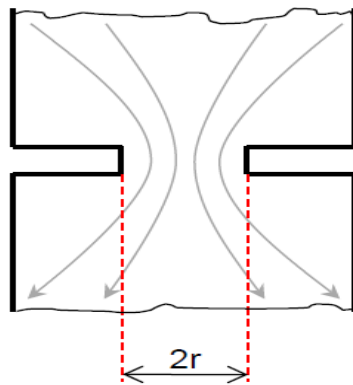
l_e میانگین مسیر آزاد حرکت الکترون در مواد است.

زمانی که دو جسم در تماس با یکدیگر به هم فشرده شوند، مقاومت تماسی در اثر افزایش فشار تماس، کاهش پیدا می‌کند و این موضوع نیز به صورت تجربی اثبات شده است [۶۹].

۱ - Interfacial Contact Resistance (ICR)

۲- Clamping Pressure

۳ - Mean Free Path



شکل ۲-۶- مقاومت تماسی ایجادشده در اثر تماس دو جسم با یکدیگر

مقاومت تماسی در پیل‌های سوختی بین بدنه صفحات دو قطبی و لایه کربنی متخلخل نیز رخ می‌دهد. اخیراً مدل‌سازی‌های بسیاری برای بررسی مقاومت تماسی بین صفحات دو قطبی و جی‌دی‌ال انجام شده است تا به درک بهتری از این موضوع پرداخته شود [۷۰, ۷۱]. در حالی که تمام این مدل‌های پیچیده وابسته به نوع ماده و توپوگرافی سطح آن‌ها می‌باشند، انجام آزمایش‌های عملی می‌تواند به درک بهتری از رابطه‌ی نیروی فشار وارد بر محل تماس و میزان مقاومت تماسی منجر شود.

$$R = a \cdot (P)^{-b} \quad (۲-۳)$$

a و b پارامترهای ثابتی هستند که مبتنی بر آزمایش و P فشار پشتی است که افزایش فشار باعث کاهش مقاومت تماسی می‌شود [۷۲].

۲-۸-۱- مقاومت تماسی در پیل‌های سوختی

اصطلاح مقاومت تماسی سطحی که برای صفحات دو قطبی به کار برده می‌شود اغلب به معنی مجموع مقاومت‌های بین صفحات دو قطبی و اجزای مجاور آن در پیل یعنی جی‌دی‌ال است [۷۳]. میزان قابل توجهی از تلفات اهمی در پیل‌های سوختی به دلیل وجود مقاومت تماسی بین صفحات دو قطبی و جی‌دی‌ال است. چندین پارامتر تأثیرگذار در ایجاد مقاومت تماسی وجود دارد که می‌توان به میزان تماس فیزیکی، وجود لایه‌های غیرفعال اکسیدی در سطح و فشار تماس بین صفحات دو قطبی و جی‌دی‌ال اشاره کرد. میزان تماس فیزیکی بین صفحات دو قطبی و جی‌دی‌ال به میزان تراکم، نرم یا متخلخل بودن

و اینکه دو سطح تا چه مقداری مسطح هستند بستگی دارد. یک مثال ساده در این مورد گرافویل است که در تماس با مواد خشن می‌تواند باعث کاهش مقاومت تماسی آن‌ها شود [۷۴]. در مورد فلزات، مطالعه بر روی لایه‌های غیرفعال اکسیدی و هیدروکسیدی که بر روی سطح فلزات شکل می‌گیرد کار نسبتاً سخت‌تری است زیرا این لایه‌ها بسیار نازک و مکانیزم دقیق انتقال بار در میان آن‌ها به خوبی شناخته نشده است. لایه‌های اکسیدی که بر روی سطح فلزات تشکیل می‌شود همانند فلزات، بسته به ترکیبشان، نوع الکتروولیت و پتانسیل الکتروودی که در آن بکار گرفته می‌شوند دارای خواص مخصوص به خودشان می‌باشند [۷۵].

به‌طور کلی در سیستم پیل‌های سوختی، مقاومت اندازه‌گیری شده به‌صورت لفظی به‌عنوان مقاومت تماسی بیان می‌شود و این مقاومت شامل مقاومت فلز پایه و لایه اکسیدی است و تنها شامل مقاومت لایه اکسیدی نیست. مقاومت تماسی، یک خاصیت نسبتاً ذاتی لایه غیرفعال است که ماهیت تماسی مربوط به شکل‌گیری لایه غیرفعال را نشان می‌دهد [۷۶].

فلزات به‌عنوان انتخابی مناسب برای ساخت صفحات دوقطبی مطرح می‌باشند ولی باین‌حال فلزات مستعد برای وقوع حملات شیمیایی در محیط پیل‌های سوختی پلیمری می‌باشند. محصولات خوردگی تولید شده از آن‌ها می‌تواند باعث آلودگی کاتالیست در غشاء پلیمری و رشد لایه اکسیدی در سطح فلزات شود که این امر منجر به افزایش مقاومت تماسی و در نتیجه کاهش توان خروجی پیل خواهد یافت. در صورتی که مقاومت تماسی تا حد امکان کاهش پیدا کند، بازده سیستم‌های پیل سوختی می‌تواند به شکل چشمگیری افزایش پیدا کند.

۲-۸-۲- پارامترهای تأثیرگذار در مقاومت تماسی

۱- ترکیب اکسید سطحی

در فولادهای زنگ نزن معیارهای انتخاب آن‌ها برای به‌کارگیری به‌عنوان صفحات دوقطبی، به‌شدت وابسته به ترکیب شیمیایی ماده است که به‌نوعی تعیین‌کننده شکل‌گیری لایه‌های غیرفعال اکسیدی

تشکیل شونده در سطح فلز است. تأثیر لایه‌های غیر فعال اکسیدی بر روی رسانایی الکتریکی توسط سیلوا و همکاران [۳۳] بررسی شده است. آن‌ها خوردگی و مقاومت تماسی را بر روی سه نوع فولاد زنگ نزن ۳۰۴، ۳۱۰ و ۳۱۶L و چهار آلیاژ پایه نیکل متفاوت بررسی کردند و گزارش کردند که لایه غیرفعال اکسیدی شکل گرفته برای هر آلیاژ با عناصر موجود در آن آلیاژ تطابق داشته و ضخیم شدن لایه اکسیدی به شدت بر روی افزایش مقاومت تماسی تأثیرگذار است. دیویس و همکاران [۳۳] بر روی سه نمونه فولاد آستنیتی بدون پوشش ۳۱۰، ۳۱۶ و ۹۰۴L کار کردند. پس از ۳۰۰۰ ساعت آزمون پتانسیو استات، میزان مقاومت تماسی برای ۹۰۴L که دارای بیشترین مقدار کروم و نیکل نسبت به ۳۱۰ و ۳۱۶ بود دارای کمترین مقدار بود. کیم و همکاران [۷۶] مقاومت تماسی ۱۱ آلیاژ مختلف که در معرض محیط خورنده پیل سوختی قرار گرفته بودند بررسی کردند. آن‌ها گزارش کردند که در آلیاژهایی که کروم و مولیبدن وجود دارد این عناصر بدون شک از شکل‌گیری لایه‌های اکسیدی که در دمای اتاق تشکیل می‌شود جلوگیری و باعث کاهش مقاومت تماسی می‌شوند.

۲- زبری سطح

مطالعاتی زیادی بر روی اثر زبری سطح و میزان مقاومت تماسی انجام گرفته است و نتایج به‌طور کلی بیان می‌کند که با افزایش زبری مقاومت تماسی کاهش پیدا می‌کند. کریس برگ و همکاران [۷۷] بر روی مقاومت تماسی زیر لایه‌های فولادی که دارای زبری سطحی متفاوتی بودند کار کرده و گزارش کردند که با افزایش زبری در یک فشار ثابت میزان نقاط تماس بیشتری بین زیر لایه و جی‌دی‌ال به وجود آمده که این امر باعث کاهش مقاومت تماسی می‌شود. آن‌ها همچنین گزارش کردند که در یک سطح مقطع ثابت سطوح زبرتر نسبت به سطوح صاف‌تر از مقاومت تماسی کمتری برخوردارند.

۲-۹- بررسی موضوع تحقیق، دیدگاه و هدف از انجام تحقیق

فلزات پتانسیل بسیار بالایی برای به کارگیری در صفحات دوقطبی پیل‌های سوختی دارند. فلزات به خاطر استحکام مکانیکی بالاتر، رسانایی بالا، مقاومت بیشتر در برابر شوک و لرزش، عدم نفوذپذیری گاز، قابلیت ساخت و شکل‌پذیری بهتر و همچنین مقرون‌به‌صرفه بودن نسبت به صفحات دوقطبی پایه کربنی (کربن-کربن و کامپوزیت پلیمر-کربنی) از استعداد بالاتری برای به کارگیری در پیل‌های سوختی پلیمری مورد استفاده در کاربردهای حمل‌ونقل برخوردارند. با این حال از مهم‌ترین معایب فلزات تمایل آن‌ها به خوردگی در محیط اسیدی و مرطوب پیل سوختی پلیمری است. در فلزات تشکیل لایه‌های نازک اکسیدی، باعث افزایش مقاومت صفحات دوقطبی و کاهش راندمان پیل می‌شوند. صفحات دوقطبی رایج عمدتاً به صورت تجاری و صنعتی از جنس آلیاژ فولاد زنگ نزن ۳۱۶L ساخته می‌شوند. با این حال بسیاری از محققین کارهایی را بر روی سایر فلزات و آلیاژهای دیگر نیز انجام داده و به نتایج قابل قبولی رسیده‌اند. در این میان می‌توان به آلیاژهای آلومینیوم، تیتانیوم و نیکل اشاره کرد. بسیاری از محققین آلیاژهای پایه نیکل شامل هستلوی، اینکونل و مونل را به عنوان یک انتخاب مناسب برای ساخت صفحات دوقطبی معرفی کرده‌اند. علی‌رغم مقاومت به خوردگی بالاتر و مقاومت تماسی کمتر این آلیاژها نسبت به آلیاژهای آهنی، قیمت نسبتاً بالاتر این صفحات تا حدودی کاربرد آن‌ها را برای استفاده در صفحات دوقطبی محدود کرده است. با این حال در میان آلیاژهای پایه نیکل کارهای زیادی بر روی هستلوی و اینکونل انجام شده است ولی بر روی آلیاژ مونل صحبتی برای به کارگیری در صفحات دوقطبی دیده نشده است و این موضوع یکی از دلایل انتخاب این آلیاژ برای تحقیق حاضر است.

در این تحقیق آنالیز فلورسانس اشعه ایکس^۱ برای شناسایی عناصر موجود در زیر لایه انجام گرفت. با توجه به پوشش‌های مورد استفاده برای صفحات دوقطبی از پوشش TiN برای پوشش‌دهی استفاده شد. فیلم‌های نازک نیتريد فلزات واسطه به‌ویژه TiN به دلیل خواص شبه‌فلزی و پیوند کووالانسی بین

تیتانیوم و نیتروژن خواص بسیار مطلوبی را از خود نشان می‌دهند که می‌توان به سختی، مقاومت به سایش، مقاومت به خوردگی بالا و رنگ طلایی اشاره کرد [۷۸]. همچنین به دلیل رسانایی الکتریکی بالا در بسیاری از کاربردهای مورد استفاده در صنایع الکترونیک و حتی به‌عنوان لایه تماسی در پیل‌های خورشیدی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۷۹]. با توجه به خصوصیات فیلم‌های نازک TiN، در این تحقیق از این پوشش برای پوشش‌دهی استفاده شد. پوشش دهی به دو روش رسوب فیزیکی بخار با فناوری آرک کاتدی^۱ و کندوپاش مغناطیسی با امواج رادیویی^۲ انجام گرفت. همچنین برای مقایسه بهتر این آلیاژ با تجاری‌ترین انتخاب برای ساخت صفحات دوقطبی یعنی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L، پوشش‌دهی به‌صورت هم‌زمان و با شرایط یکسان بر روی هر دو زیر لایه انجام گرفت. آلیاژ مونل در این تحقیق به‌عنوان زیر لایه اصلی برای پوشش دهی و از آلیاژ فولاد زنگ نزن ۳۱۶L به‌عنوان آلیاژ دوم استفاده شد تا در نهایت به بررسی دقیق در مورد هر دو زیر لایه و اینکه کدام گزینه برای ساخت صفحات دوقطبی مناسب‌تر است پرداخته شود. از روش الکتروشیمیایی پلاریزاسیون برای بررسی میزان خوردگی نمونه‌های بدون پوشش و پوشش‌دار در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک + ۲ ppm هیدروفلوئوریک اسید در دمای ۷۰ °C استفاده گردید. برای بررسی میزان مقاومت تماسی سطح پوشش با جی‌دی‌ال از روش وانگ-دیوایز استفاده گردید. برای اندازه‌گیری مقاومت تماسی ستاپ مکانیکی طراحی و ساخته شد. بررسی آزمون مقاومت تماسی و روش‌های اندازه‌گیری این آزمون به صورت جامعی مورد بررسی قرار گرفت. به‌منظور بررسی فازهای تشکیل‌شده در پوشش، آنالیز پراش اشعه ایکس^۳ انجام شد و از میکروسکوپ الکترونی روبشی برای بررسی مورفولوژی سطح پوشش بهره گرفته شد. هدف از انجام این تحقیق بررسی آلیاژ مونل و فولاد زنگ نزن برای استفاده در صفحات دوقطبی فلزی و بررسی خواص الکتریکی و خوردگی این صفحات قبل و بعد پوشش دهی TiN است.

۱ -CAE-PVD

۲ -RF- Magnetron Sputtering

۳ -X-ray Diffraction

۳- فصل سوم: روش انجام آزمایشات

۳-۱- مواد اولیه و آماده سازی نمونه

آلیاژهایی که در این تحقیق استفاده شده است آلیاژ پایه نیکل مونل و فولاد زنگ نزن ۳۱۶L است. از برخی خواص فیزیکی فولاد زنگ نزن می‌توان به دانسیته $7/99 \text{ gr.cm}^{-3}$ ، مقاومت الکتریکی $2 \mu\Omega.\text{cm}$ و رسانایی حرارتی $16/2 \text{ W/m.K}$ و برای آلیاژ مونل، دانسیته $8/80 \text{ gr.cm}^{-3}$ ، مقاومت الکتریکی $0/537 \mu\Omega.\text{cm}^2$ و رسانایی حرارتی 24 W/m.K اشاره کرد.

۱- برش به وسیله وایرکات

به منظور جلوگیری از ایجاد پلیسه در گوشه‌های نمونه و همچنین عدم یکنواختی در ابعاد نمونه‌ها، برای برش کلیه نمونه‌ها از دستگاه وایرکات^۱ استفاده شد. تعداد قطعات برش زده برای هر آلیاژ ۶۰ نمونه و ابعاد نمونه‌ها پس از برش $10 \times 10 \text{ mm}$ بود.



شکل ۳-۱- ابعاد نمونه برش زده شده توسط وایرکات

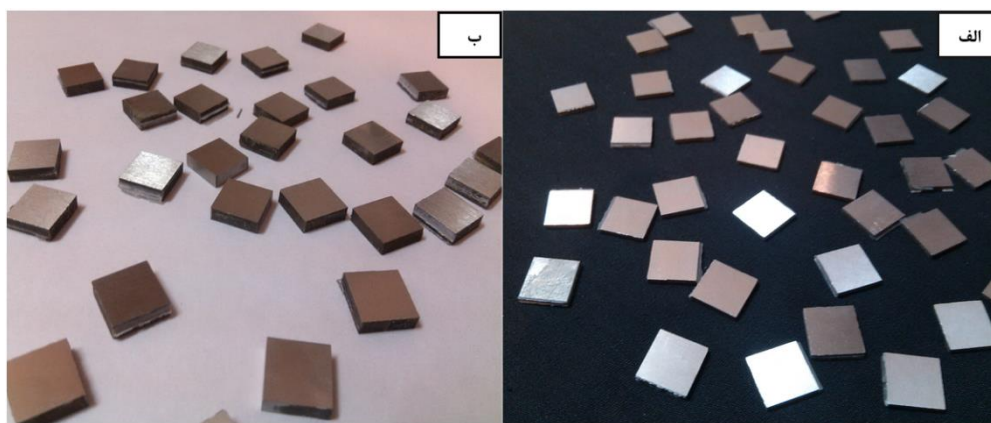
وایرکات دستگاهی است که به وسیله یک سیم نازک (عمدتاً 52μ)، داخل مایع دی‌الکتریک برش را روی قطعه کار ایجاد می‌کند. انرژی ترموالکتریک با ایجاد یک جرقه سریع بین قطعه کار و سیم باعث ذوب لحظه‌ای در آن نقطه می‌شود. عمل ذوب داخل یک مایع دی‌الکتریک انجام می‌گیرد. نقش

۱ - Wire Cut

دی‌الکتریک خنک کاری، شستشو و عمود نگه‌داشتن سیم است. وایرکات می‌تواند قطعات نرم مثل آلومینیوم، مس و برنج، تا فولادهای سخت و حتی تنگستن کاربرد را برش دهد. این جرقه قابل دیدن بوده و زمانی که آب تمیز است کنده شدن براده‌های میکرونی به‌وضوح دیده می‌شود. از آنجایی که هیچ تماس فیزیکی بین سیم و قطعه کار وجود ندارد بنابراین خطای ابزاری کم و در نتیجه دقت زیاد می‌شود [۸۰]. هدف از برش به‌وسیله وایر کات، برش کلیه نمونه‌ها با ابعاد دقیق و یکسان و حذف محاسبات مربوط به تبدیل ابعاد برای انجام آزمون‌های مقاومت تماسی الکتریکی و مقاومت به خوردگی است.

۲- پولیش سطح نمونه‌ها

هر دو آلیاژ به‌صورت مربعی و در ابعاد $10 \times 10 \text{ mm}$ توسط وایرکات برش زده شدند و پس‌از آن به‌منظور یکنواختی سطح آن‌ها، توسط دستگاه سنگ مغناطیس، سنگ زده شدند. هدف از سنگ زدن سطح نمونه‌ها از بین بردن پستی و بلندی‌های موجود در سطح نمونه حتی در ابعاد میکرونی است. از دستگاه سنگ مغناطیس با قابلیت براده‌برداری میکرونی برای این تحقیق استفاده گردید. استفاده از سنگ مغناطیس در کاهش خطاهای ناشی از عدم یکنواختی سطح نمونه برای اندازه‌گیری مقاومت تماسی سطوح بدون پوشش و پوشش‌دار بسیار مناسب است.



شکل ۳-۲- تصویر نمونه‌های الف) موند و ب) فولاد، پس از سنگ زنی توسط سنگ مغناطیس.

با توجه به یکی از اهداف پروژه که بررسی اثر زبری سطح نمونه‌ها قبل از پوشش دهی بود سطح نمونه‌ها توسط دستگاه پولیش رومیزی شرکت پولیش صنعت با کاغذهای پولیش متفاوت پولیش شدند

که پولیش‌های نهایی برای نمونه‌ها به‌صورت ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰ و ۱۲۰۰ بود. پس از پولیش، نمونه‌ها توسط استون، اتانول و آب مقطر شستشو و چربی‌گیری شدند و در بسته‌های مخصوص دردار قرار گرفته و کدگذاری شدند.



شکل ۳-۳- تصویر دستگاه‌های مورد استفاده قرار گرفته برای پولیش. الف) سنگ مغناطیس ب) پولیش رومیزی

۳-۲- انتخاب روش پوشش دهی TiN

به‌طور کلی برای پوشش دهی این نوع پوشش‌های سرامیکی، می‌توان از روش‌های رسوب فیزیکی بخار، رسوب شیمیایی بخار استفاده کرد. در میان روش‌های گفته شده روش‌های رسوب فیزیکی بخار به دلیل کاربردهای وسیعی که دارند از توجه بسیاری برای پوشش‌دهی فیلم‌های TiN برخوردار هستند. از مزایای این روش می‌توان به کم بودن سطح ناخالصی‌های تولید شده در پوشش، کنترل نرخ لایه نشانی، تولید فیلم‌های نازک با مورفولوژی و ساختارهای کریستالی متفاوت اشاره کرد [۸۱]. در این تحقیق از دو روش متفاوت برای پوشش دهی TiN بهره گرفته شده است. در مرحله اول، پوشش دهی با استفاده از دستگاه کندوپاش مغناطیسی با امواج رادیویی (به دلیل طولانی بودن اسم این روش در ادامه تنها از کلمه کندوپاش استفاده خواهد شد) انجام شد و در مرحله دوم از دستگاه لایه نشانی به روش رسوب فیزیکی بخار با فناوری تبخیر آرک کاتدی (به دلیل طولانی بودن اسم این روش در ادامه تنها از کلمه تبخیر آرک کاتدی استفاده خواهد شد) استفاده گردید. از آنجاکه میکرو ساختار فیلم‌های TiN بسیار حساس به پارامترهای پوشش دهی است بنابراین کنترل رشد، ترکیب و جهت‌گیری کریستالوگرافی تأثیر بسیار زیادی بر روی خواص نهایی فیلم‌های TiN خواهد داشت. دلیل استفاده از روش‌های

کندوپاش و تبخیر آرک کاتدی این است که هر دو روش جز روش‌های رسوب فیزیکی بخار است و از مزایای روش‌های رسوب فیزیکی بخار می‌توان به سادگی و چسبندگی بهتر پوشش با زیر لایه اشاره کرد.

۱- دستگاه لایه نشانی به روش کندوپاش

این پوشش دهی در پژوهشگاه مواد و انرژی کرج توسط سیستم لایه نشانی مدل MSS-۱۶۰ طراحی و ساخته شده توسط جهاد دانشگاهی شریف با منبع تغذیه با قدرت ۱۵۰ وات انجام شد. توان مورد استفاده در زمان پوشش دهی در حدود ۲۶-۲۱ وات و خلأ اولیه برای آغاز فرآیند پوشش دهی 5×10^{-5} pa بود. از تارگت فلزی تیتانیوم با خلوص بالا به‌عنوان فلز پایه برای پوشش دهی استفاده گردید.

نمونه‌ها در داخل دستگاه روی یک سکو با قطر ۲۰ cm که کاتد دستگاه است، قرار گرفتند. برای عملیات پوشش دهی از خلأ 5×10^{-5} pa (۵/۴-۵/۶) استفاده شد. برای رسیدن فشار کاری محفظه به فشار ذکر شده شیر واسط بین محفظه و پمپ خلأ بسته و فلومتر نیتروژن و آرگون باز شد. البته ورود آرگون زودتر از نیتروژن صورت گرفت چون این عمل باعث می‌شود کندوپاش از سطح نمونه انجام شده و سطح تمیزکاری شود. سه ضخامت مختلف ۲۰۰-۳۵۰-۵۰۰nm بر اساس ضخامت سنج دستگاه پوشش دهی، به‌عنوان ضخامت نهایی نمونه‌ها انتخاب شدند.



شکل ۳-۴- تصویر دستگاه لایه نشانی به روش کندوپاش مغناطیسی با امواج رادیویی

زمان‌های رسیدن به این ضخامت‌ها به ترتیب ۱۲۰، ۱۵۵ و ۱۸۰ دقیقه انتخاب شدند. در طول فرآیند

پوشش‌دهی گازهای نیتروژن و آرگون با نسبت ۱۲ به ۱ بر روی نمونه‌ها جریان یافتند. میزان گاز ورودی به دستگاه در مجموع SCCM ۳۰ به‌طور میانگین گزارش شده است.

۲- دستگاه لایه نشانی به روش تبخیر آرک کاتدی

این پوشش‌دهی توسط شرکت سوین پلاسما در اصفهان انجام گرفت. این دستگاه ساخت شرکت سوین پلاسما و دارای ۵ عدد هد آرک کاتدی، سیستم خلأ، پمپ مکانیکی روتس و روتاری و پمپ دیفیوژن، سیستم بایاس ولتاژ منفی DC و دارای محفظه‌ای به ابعاد: قطر ۱۲۰۰ mm و ارتفاع ۷۰۰ mm است. روش تبخیر آرک کاتدی جز روش‌های لایه نشانی به روش رسوب فیزیکی بخار است که در این روش به کمک یک قوس الکتریکی مواد از تارگت کاتدی تبخیر شده و بخار مواد تبخیر شده که می‌تواند از جنس سرامیک، فلز و حتی فیلم‌های کامپوزیتی باشد بر روی زیر لایه متراکم می‌شود و باعث تشکیل فیلم‌های نازک می‌شود.

پوشش‌دهی به روش تبخیر آرک کاتدی با یک عدد هد آرک کاتدی انجام شد. سایز فلز هدف: قطر ۸۰ میلی‌متر، جریان فلز هدف: ۱۰۰۰ A، ولتاژ فلز هدف: ۴۰ V و فاصله هد آرک تا قطعه ۳۰ cm متر و خلأ اولیه قبل از پوشش‌دهی 10^{-6} mbar و خلأ هنگام پوشش‌دهی 10^{-3} mbar بود. سطح قطعات قبل از پوشش‌دهی به مدت ۳۰ دقیقه با بایاس ۱۰۰۰ V- تحت بمباران یون آرگون در فشار 10^{-2} mbar قرار گرفتند. این کار با استفاده از گاز آرگون درجه ۵ انجام شد. خلوص تیتانیوم مصرفی ۹۹/۹٪ و خلوص نیتروژن مصرفی ۹۹/۹۹٪ بوده است. ولتاژ بایاس حین پوشش‌دهی ۸۰ V- و دمای قطعات در لحظه پوشش‌دهی در حدود 250°C بود. قطعات در حین پوشش با سرعت ۵ دور در دقیقه حول محور مرکزی محفظه و ۳۰ دور در دقیقه حول محور مرکزی خودشان می‌چرخیدند.



شکل ۳-۵- تصویر دستگاه لایه نشانی به روش تبخیر آرک کاتدی

۳-۳- کدگذاری نمونه‌ها

در این تحقیق به منظور خلاصه نمودن نام نمونه‌ها کدگذاری به شرح زیر انجام گرفت:

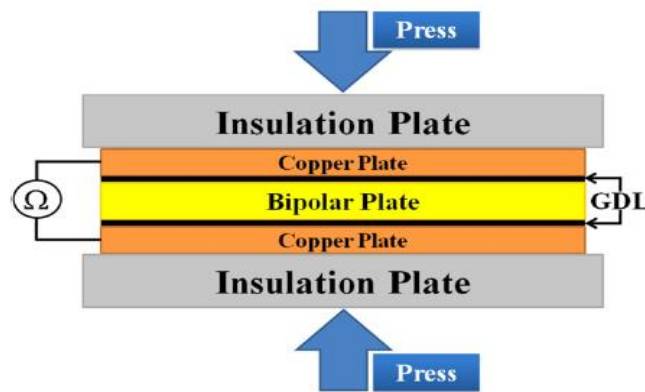
جدول ۳-۱- جدول مربوط به کدگذاری نمونه‌ها

آلیاژ مونل بدون پوشش = BM	آلیاژ مونل = M
آلیاژ استیل بدون پوشش = BS	آلیاژ فولاد = S
جی‌دی‌ال = GDL	پوشش دهی به روش کندوپاش = SP
زبری سطح = R	پوشش دهی به روش تبخیر آرک کاتدی = CAE

۳-۴- آزمون مقاومت تماسی

یکی از پارامترهای تأثیرگذار در بازده پیل سوختی پایین بودن میزان مقاومت تماسی بین صفحات دوقطبی و جی‌دی‌ال است. به منظور بررسی این پارامتر روش‌های مختلفی وجود دارد تا بتوان مقدار مقاومت تماسی را تعیین نمود. مقاومت تماسی صفحات دوقطبی می‌تواند با توجه به قانون اهم به وسیله قرار دادن این صفحات بین دو جی‌دی‌ال به منظور شبیه‌سازی محیط واقعی پیل سوختی، توسط افت ولتاژی که بین مواد رخ می‌دهد، اندازه‌گیری شود. شکل ۳-۶ شماتیکی از این ستاپ را نشان می‌دهد. از مهم‌ترین تجهیزات برای این ستاپ استفاده از دو صفحه مسی با پوشش طلا، ابزار دقیق برای اندازه‌گیری مقاومت و ستاپ مکانیکی برای اعمال فشار بر روی سطح نمونه است. به دلیل اینکه در پیل‌های

سوختی پلیمری یکای مقاومت تماسی برحسب $m\Omega \cdot cm^2$ است استفاده از نمونه‌های با ابعاد 1 cm^2 برای جلوگیری از تبدیل ابعاد ترجیح داده می‌شود. همچنین استفاده از صفحات مسی با پوشش طلا بهتر است زیرا این صفحات دارای مقاومت به خوردگی بهتری بوده و از تشکیل لایه‌های اکسیدی روی سطح صفحات مس جلوگیری می‌کنند که در نتیجه باعث افزایش دقت آزمون و کاهش خطاهای ناشی از افزایش مقاومت تماسی در اثر اکسید شدن مس خواهند شد. جریان 1 A از دو صفحه مسی عبور داده می‌شود و اختلاف ولتاژ دو سر ستاپ (صفحات مسی) اندازه‌گیری می‌شود.



شکل ۳-۶- تصویر شماتیک از چیدمان آزمون مقاومت تماسی [۸۲]

مقاومت کلی می‌تواند توسط قانون اهم و رابطه $R=V/I$ بدست آید.

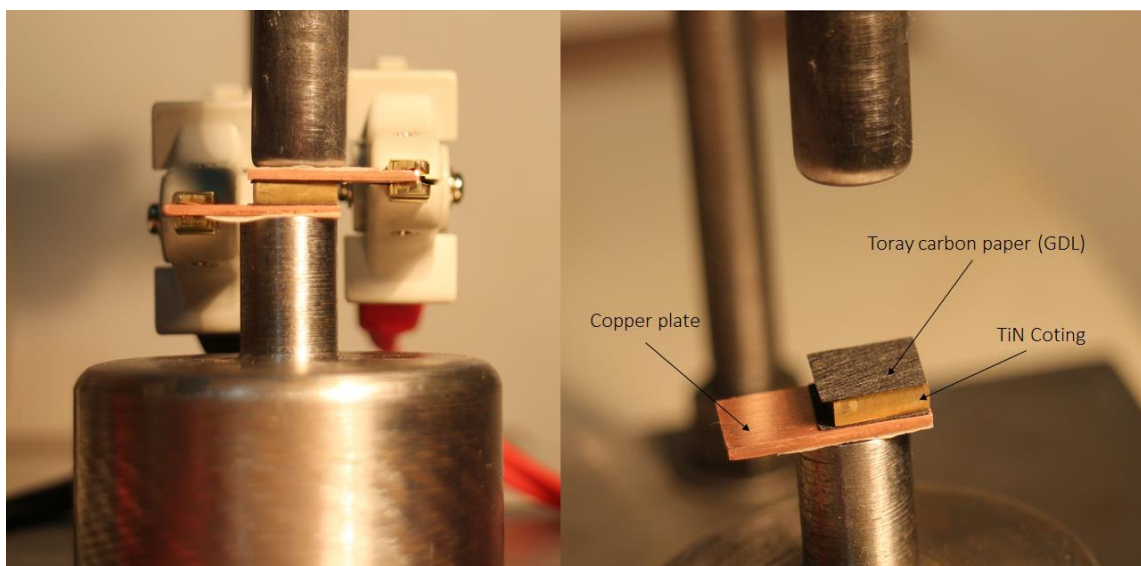
- R : مقاومت کلی ستاپ
- V : افت ولتاژ دو سر صفحات مس
- I : جریان 1 آمپر عبور داده شده از دو صفحه مسی

این ستاپ تجربی توسط بسیاری از محققین مورد استفاده قرار گرفته است [۸۳-۸۷].

۳-۴-۱- نحوه انجام آزمون مقاومت تماسی

برای اندازه‌گیری مقاومت تماسی بین صفحات دوقطبی و جی‌دی‌ال از روش ۴ پروب استفاده شد. برای این منظور از دستگاه میلی اهم‌متر Lutron مدل MO-2013 که قابلیت اندازه‌گیری مقاومت

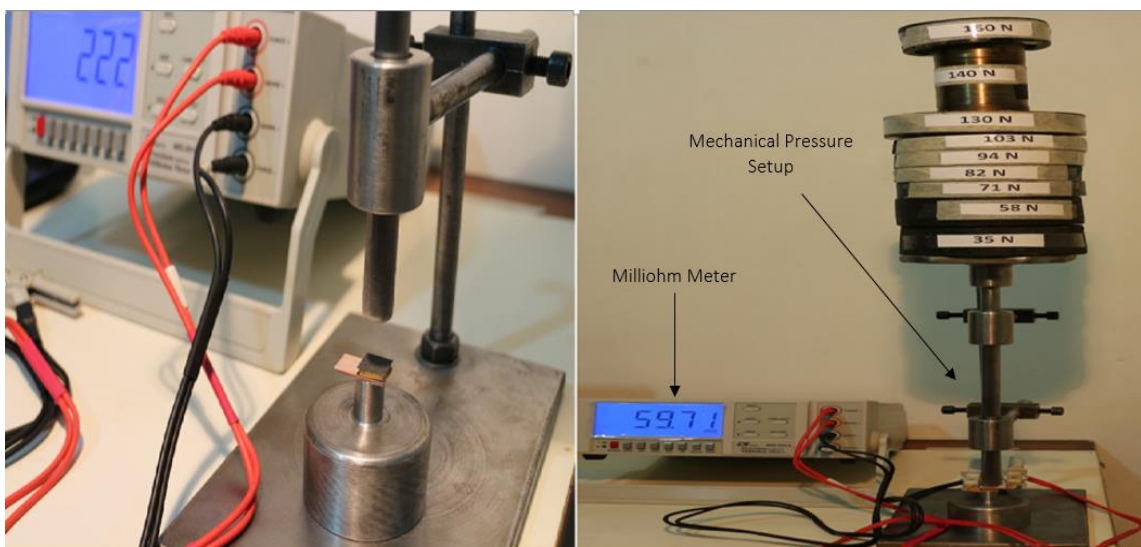
به صورت ۴ پروب و با دقت $1 \mu\Omega$ را دارد استفاده گردید. برای شبیه‌سازی محیط پیل سوختی از جی‌دی‌ال (Toray TGP-H-060) با ضخامت $190 \mu\text{m}$ استفاده گردید. نمونه‌ها بین دو جی‌دی‌ال و پس‌از آن بین دو صفحه مسی قرار گرفتند. این چیدمان در شکل ۳-۹ نشان داده شده است. برای اعمال نیرو بر روی این چیدمان یک ستاپ مکانیکی طراحی و ساخته شد و در فشارهای مختلف مقدار مقاومت تماسی ثبت گردید. فشار اعمالی در حین انجام آزمون مقاومت تماسی در محدوده $35-150 \text{ N.cm}^{-2}$ بود و در این محدوده‌ی فشار، مقاومت کلی ستاپ توسط دستگاه میلی اهم‌متر ثبت گردید. به منظور جلوگیری از شکل‌گیری اکسیدهای سطحی که می‌تواند باعث خطا در اندازه‌گیری مقاومت تماسی شوند، پس از انجام هر آزمون سطوح مس با سنباده ۴۰۰، توسط دستگاه پولیش تمیز شدند.



شکل ۳-۷- تصویر ستاپ تجربی مورد استفاده قرار گرفته برای بررسی مقاومت تماسی

لازم به ذکر است در صورت نداشتن دستگاه میلی اهم‌متر با استفاده از یک منبع تغذیه، آمپرمتر و ولتمتر دقیق می‌توان این آزمون را انجام داد. برای بدست آوردن مقاومت تماسی به این روش نحوه چیدمان و اندازه‌گیری به صورت روش وانگ-دیوایز است. در این روش جریان خروجی منبع تغذیه بر روی ۱A تنظیم می‌گردد و پس‌از آن منبع تغذیه با جریان خروجی ۱A به چیدمان توضیح داده شده در شکل ۳-۹ متصل می‌گردد سپس به وسیله یک ولتمتر، ولتاژ دو سر صفحات مسی اندازه‌گیری خواهد شد. با توجه به قانون اهم و رابطه $R=V/I$ مقاومت کلی ستاپ R_{T1} محاسبه و با توجه به ستاپ شکل

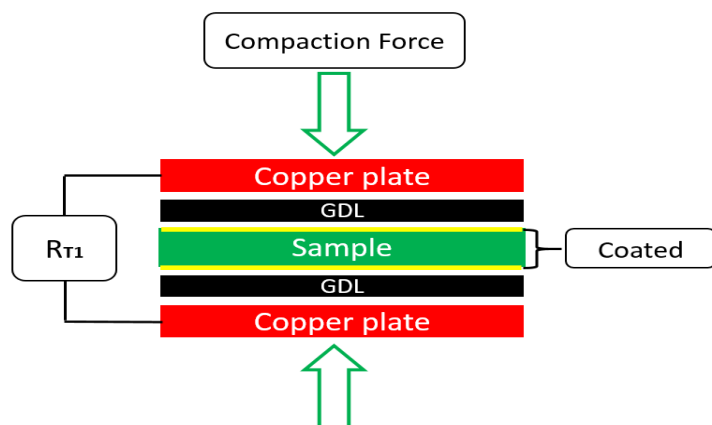
۳-۱۰ مقاومت‌های مربوط به R_{T2} بدست خواهد آمد. البته استفاده از این روش دارای مشکلات مربوط به خود است که می‌توان به زمان‌بر بودن و خطا در انجام آزمون و مقاومت بدست آمده اشاره کرد. البته محدوده خطای اندازه‌گیری شده در این روش نسبت به حالتی که از یک دستگاه میلی اهم‌تر استفاده شود در محدوده کمتر از $10\text{ m}\Omega$ است که به دلیل زمان‌بر بودن انجام آزمون به این روش و میزان خطای موجود، از دستگاه میلی اهم‌تر برای کلیه اندازه‌گیری‌های آزمون مقاومت تماسی استفاده گردید. برای اندازه‌گیری آزمون مقاومت تماسی نیاز به استفاده از دستگاه باقابلیت اندازه‌گیری مقاومت در رنج میلی اهم و با دقت در حد میکرو اهم است همچنین استفاده از یک دستگاه که بتواند فشار اعمالی را در محدوده موردنظر اعمال نماید نیاز است. صفحات مس ضخیم برای این آزمون بهتر است زیرا قابلیت پولیش شدن سطح بهتری دارند و مقاومت کمتری نسبت به صفحات مسی نازک‌تر دارند و ضخیم بودن این صفحات باعث می‌شود تا تماس بهتری بین صفحات مس و جی‌دی‌ال ایجاد شود و همچنین فشار اعمالی به‌صورت یکنواخت‌تری به لایه‌های بعدی اعمال خواهد شد. برای شبیه‌سازی محیط پیل سوختی و آزمون مقاومت تماسی باید از لایه‌های نفوذ گاز از جنس کاغذ کربنی که در پیل سوختی مورد استفاده قرار می‌گیرد استفاده شود.



شکل ۳-۸- تصویر ستاپ مکانیکی برای اعمال فشار و دستگاه میلی اهم‌تر

۱- نحوه انجام آزمون مقاومت تماسی برای نمونه‌های بدون پوشش

در این آزمون از روش دیوایز و همکاران [۴۱] که پس از آن توسط وانگ و همکاران [۴۲] اصلاح شد برای اندازه‌گیری مقاومت تماسی نمونه‌های بدون پوشش استفاده گردید. در این روش از دو ستاپ مختلف برای اندازه‌گیری مقاومت تماسی صفحات دوقطبی پوشش‌دار با جی‌دی‌ال استفاده شد. شکل ۹-۳ نحوه چیدمان ستاپ اول، برای اندازه‌گیری مقاومت تماسی را نشان می‌دهد. در این ستاپ مجموع مقاومت اندازه‌گیری شده (R_{T1}) شامل مقادیر مقاومت بالک دو صفحه مسی ($2R_{Cu}$)، دو مقاومت تماسی بین جی‌دی‌ال و صفحات مس ($2R_{Cu/GDL}$)، دو مقاومت بالک جی‌دی‌ال ($2R_{GDL}$)، دو مقاومت تماسی بین صفحات دوقطبی و جی‌دی‌ال ($2R_{BP/GDL}$) و مقاومت بالک صفحات دوقطبی (R_{BP}) است.

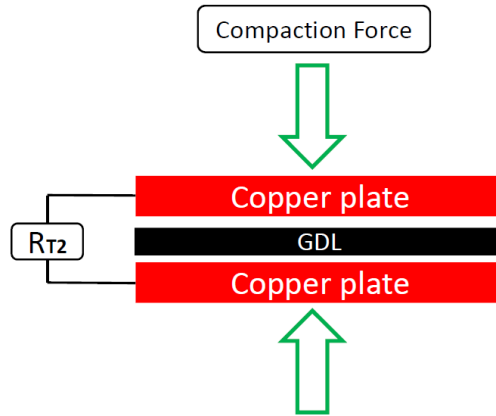


شکل ۹-۳- تصویر شماتیک چیدمان اول آزمون مقاومت تماسی

مقاومت کلی این چیدمان به صورت زیر است:

$$R_{T1} = 2R_{Cu} + 2R_{Cu/GDL} + 2R_{GDL} + 2R_{BP/GDL} + R_{BP} \quad (۱-۳)$$

برای اندازه‌گیری مقدار $R_{BP/GDL}$ که همان مقاومت تماسی صفحات دوقطبی در پیل سوختی است نیاز به چیدمان دیگری است که این چیدمان در شکل ۱۰-۳ نشان داده شده است. مقاومت کلی این چیدمان (R_{T2}) شامل مقادیر مقاومت‌های بالک ۲ صفحه‌ی مسی ($2R_{Cu}$)، دو مقاومت تماسی بین صفحات مس و جی‌دی‌ال ($2R_{Cu/GDL}$) و مقاومت بالک جی‌دی‌ال (R_{GDL}) است.



شکل ۳-۱۰- تصویر شماتیک چیدمان دوم مقاومت تماسی

مقاومت کلی برای این ستاپ به صورت زیر است.

$$R_{T2} = 2R_{Cu} + 2R_{Cu/GDL} + R_{GDL} \quad (2-3)$$

با استفاده از معادله (۱-۳) و (۲-۳) می توان مقاومت تماسی بین صفحات دوقطبی و جی دی ال $(R_{BP/GDL})$ را محاسبه نمود.

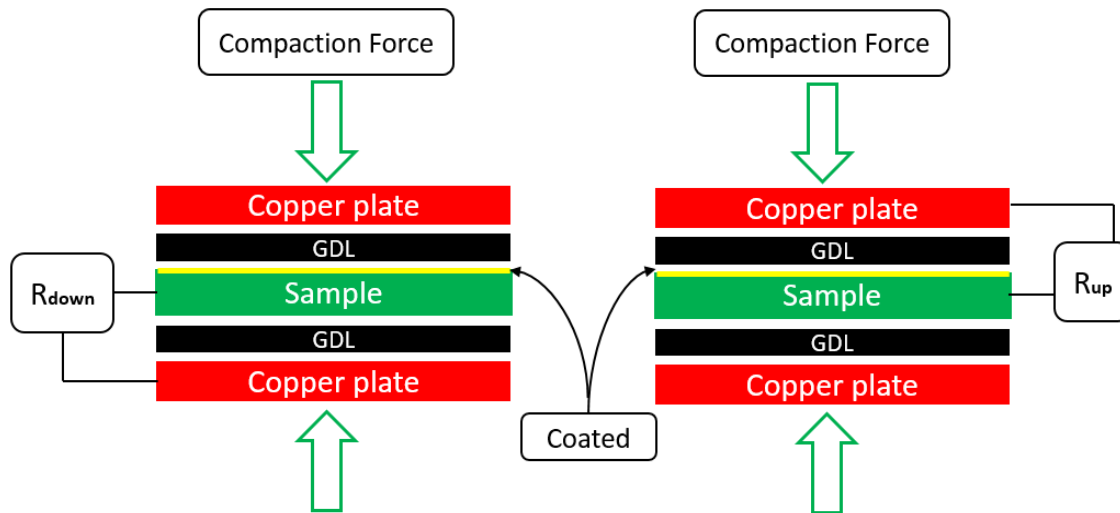
$$R_{BP/GDL} = 0.5 (R_{T1} - R_{T2} - R_{GDL} - R_{BP}) \quad (3-3)$$

از آنجایی که مقاومت تماسی بالک صفحات دوقطبی (R_{BP}) و مقاومت جی دی ال (R_{GDL}) قابل چشم پوشی است، از این مقادیر صرفه نظر می شود و مقاومت تماسی به صورت زیر قابل محاسبه است [۴۲].

$$R_{BP/GDL} = 0.5 (R_{T1} - R_{T2}) \quad (4-3)$$

۲- آزمون مقاومت تماسی برای نمونه‌های پوشش‌دار

شکل شماتیک برای نحوه انجام این آزمون به صورت زیر است.



شکل ۳-۱۱- تصویر ستاپ مورد استفاده قرار گرفته برای محاسبه مقاومت تماسی نمونه‌های پوشش‌دار

در این حالت R_{T1} و R_{T2} را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$R_{T1} = (R_{up} + R_{Down}) \quad (۵-۳)$$

$$R_{T2} = 2R_{Cu} + 2R_{Cu/GDL} + R_{GDL} \quad (۶-۳)$$

$$R_{up} = R_{Cu} + R_{Cu/GDL} + R_{GDL} + R_{coated/GDL} \quad (۷-۳)$$

$$R_{down} = R_{Cu} + R_{Cu/GDL} + R_{GDL} + R_{uncoated/GDL} \quad (۸-۳)$$

با صرفه نظر کردن از مقاومت R_{GDL} در فرمول (۵-۵) و (۶-۵) می‌توان R_{T2} به صورت زیر در نظر گرفت:

$$0.5 R_{T2} = R_{Cu} + R_{Cu/GDL} \quad (۹-۳)$$

$$R_{coated/GDL} = R_{up} - (R_{Cu} + R_{Cu/GDL}) \quad (۱۰-۳)$$

$$R_{coated/GDL} = R_{up} - (0.5 R_{T2}) \quad (۱۰-۳)$$

۳-۵-آزمون خوردگی

برای اندازه‌گیری آزمون خوردگی می‌توان از دو روش استفاده کرد.

۱. کاهش وزن^۱

۲. پلاریزاسیون^۲

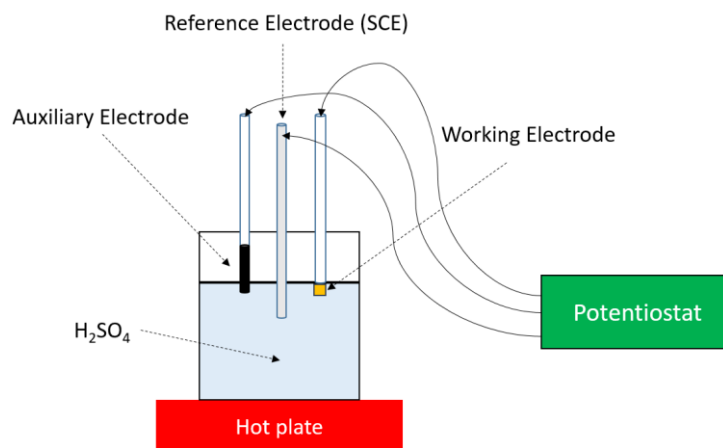
روش کاهش وزن روش ساده‌ای است که نیاز به تجهیزات زیادی ندارد ولی روش پرهزینه و زمان‌بری است زیرا بسته به شرایط آزمون، این آزمایش می‌تواند حتی ماه‌ها طول بکشد. روش پلاریزاسیون یک روش الکتروشیمیایی تسریع یافته است که در مدت زمان بسیار کوتاه‌تر نسبت به روش کاهش وزن اطلاعات مربوط به خوردگی را می‌دهد.

روش پلاریزاسیون، یکی از روش‌های دقیق اندازه‌گیری خوردگی است که نیاز به تجهیزات دارد و با استفاده از این روش می‌توان رفتار فلزات را در درون محلول خوردگی بررسی نمود. در روش پلاریزاسیون نیاز به ۱. دستگاه پتانسیواستات ۲. الکتروود مرجع (Reference Electrode) ۳. الکتروود کمکی (Auxiliary Electrode) ۴. الکتروود کاری (Working Electrode) ۵. پیل استاندارد ASTM مربوط به آزمون خوردگی است. حجم الکتروولیت باید با توجه به ابعاد قطعه ثابت باقی بماند. در این پیل، سه نوع الکتروود خواهیم داشت. شکل ۳-۱۲ تصویر شماتیک پیل خوردگی را نشان می‌دهد. الکتروود کاری نمونه‌ای است که می‌خواهیم خوردگی آن را بررسی کنیم و الکتروود مرجع که معمولاً از الکتروود کالومل استفاده می‌شود برای اندازه‌گیری اختلاف پتانسیل الکتروود کاری نسبت به الکتروود مرجع است که در محلول خوردگی دچار تغییری نمی‌شود. الکتروود کمکی نیز معمولاً از جنس پلاتین یا گرافیت است که مقاومت به خوردگی بالایی دارد. فاصله قرار دادن الکتروودها تا شروع آزمون خوردگی در حدود ۲۰ دقیقه است و این کار به این دلیل است که در ابتدای آزمون خوردگی سرعت واکنش بین الکتروودها و الکتروولیت بسیار سریع و حالت ناپایدار است پس باید قبل از شروع آزمون حدود ۲۰ دقیقه نمونه به صورت مدارباز

۱- Weight Loss

۲- Polarization

یا OCP در الکترولیت باقی بماند تا حالت پایدار به وجود بیاید و پس از آن آزمون خوردگی شروع شود. قبل از شروع آزمون خوردگی می‌توان به وسیله یک ولت‌متر اختلاف پتانسیل بین الکتروود کاری و الکتروود کمکی را محاسبه نمود که این اختلاف پتانسیل را اختلاف پتانسیل مدار باز (OCP) می‌گویند که معمولاً پتانسیل خوردگی الکتروود کاری نیز خواهد بود.



شکل ۳-۱۲- تصویر شماتیک از پیل خوردگی به روش پلاریزاسیون

در صورتی که از یک پتانسیل ثابت استفاده گردد و تغییرات جریان بر حسب زمان ثبت گردد این روش را پتانسیواستات و در صورتی که هم پتانسیل و هم جریان تغییر کند به آن پتاسیو دینامیک گفته می‌شود و در حالتی که جریان ثابت باشد و تغییرات پتانسیل بر حسب زمان ثبت گردد به این روش گالوانو استات می‌گویند.

روش‌های الکتروشیمی از قبیل پتانسیواستات و پتاسیو دینامیک از رایج‌ترین روش‌ها برای مشاهده رفتار خوردگی صفحات دوقطبی فلزی پیل سوختی می‌باشند. برای انجام آزمون خوردگی و شبیه‌سازی آزمون خوردگی در محیط پیل سوختی معمولاً از روش پتانسیواستات و پتاسیو دینامیک استفاده می‌گردد. به‌طور کلی سه شرایط متفاوت برای آزمون خوردگی انجام می‌گیرد.

۱. بدون دمش گاز (شرایط اسیدی)

۲. با دمش H_2 (شرایط آندی پیل): در این روش نمونه در محیط شبیه‌سازی آندی که در آن گاز

هیدروژن وارد سل خوردگی می‌شود و اختلاف پتانسیل ثابت $V_{0/1} -$ اعمال می‌گردد، جریان خوردگی محاسبه می‌شود.

۳. با دمش O_2 (شرایط کاتدی پیل): در این روش نمونه در محیط شبیه‌سازی کاتدی که در آن گاز اکسیژن وارد سل خوردگی می‌شود و اختلاف پتانسیل ثابت $V_{0/6} -$ اعمال می‌گردد جریان خوردگی محاسبه می‌شود [۸۸].

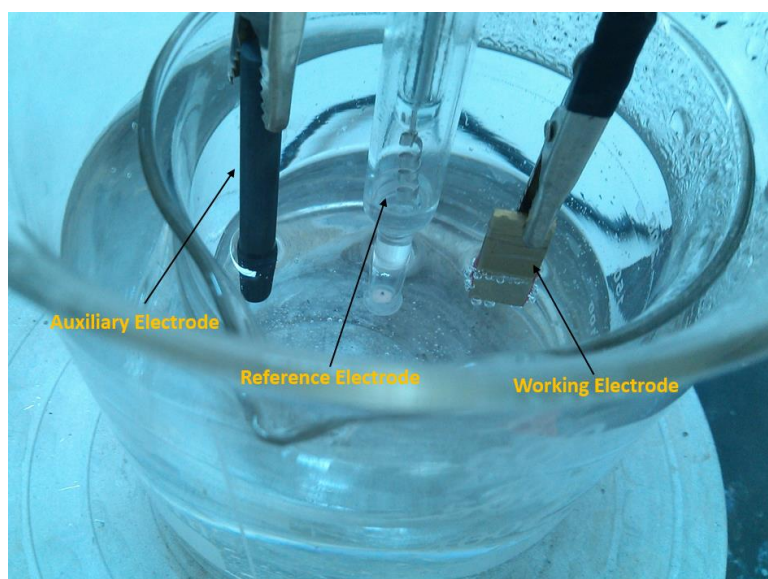
در این تحقیق به دلیل نبود امکانات به‌جای پیل استاندارد از بشر و به دلیل زمان‌بر بودن آزمون پتانسیو استات، فقط از روش پتانسیو دینامیک برای آزمون خوردگی استفاده گردید.

برای انجام آزمون خوردگی به روش (P.D) که روش مورد استفاده در این تحقیق نیز است آزمون خوردگی باید از یک پتانسیل مشخصی شروع شود که معمولاً این پتانسیل در ابتدا از یک پتانسیل منفی‌تر از OCP شروع می‌شود. به‌طور مثال -1000 mV و با یک نرخ مشخص که به آن سرعت جاروب پتانسیل نسبت به زمان گفته می‌شود این پتانسیل افزایش می‌یابد تا به در یک پتانسیل مشخص مثلاً 1000 mV به پایان برسد. در حین انجام آزمون جریان برحسب تغییرات پتانسیل اندازه‌گیری و ثبت می‌گردد. اگر تغییرات پتانسیل برحسب لگاریتم دانسیته جریان رسم گردد نموداری بدست خواهد آمد که در آن دو شاخه وجود دارد که یکی از آن‌ها شاخه آندی و دیگری شاخه کاتدی است. مفهوم این دو شاخه این است که نمونه کاری در ابتدا به‌عنوان کاتد و گرافیت به‌عنوان آند است و پس از مدتی در یک پتانسیل مشخص جریان صفر شده و جای آند و کاتد عوض خواهد شد که به آن پتانسیل خوردگی گفته می‌شود. زمانی که نمونه کاری کاتد است به‌طور طبیعی گرافیت آند می‌شود و اگر الکترولیت اسیدی باشد هیدروژن آزاد می‌شود و اگر الکترولیت قلیایی باشد یون هیدروکسید OH^- آزاد می‌شود. در نتیجه در شاخه کاتدی با افزایش پتانسیل جریان کاهش می‌یابد تا زمانی که جریان صفر شود. یعنی در یک پتانسیل مشخص جریان صفر می‌شود و به این پتانسیل، پتانسیل خوردگی گفته می‌شود که معمولاً پتانسیل خوردگی (E_{corr}) همان پتانسیل مدارباز یا OCP است. وقتی به پتانسیل خوردگی رسیدیم مشاهده خواهیم کرد که جای آند و کاتد عوض می‌شود و نمونه کاری آند می‌شود. در آند

واکنش اکسیدی اتفاق می‌افتد یعنی واکنش خوردگی در آند رخ می‌دهد.

۳-۵-۱- آماده‌سازی نمونه و الکترولیت برای انجام آزمون خوردگی

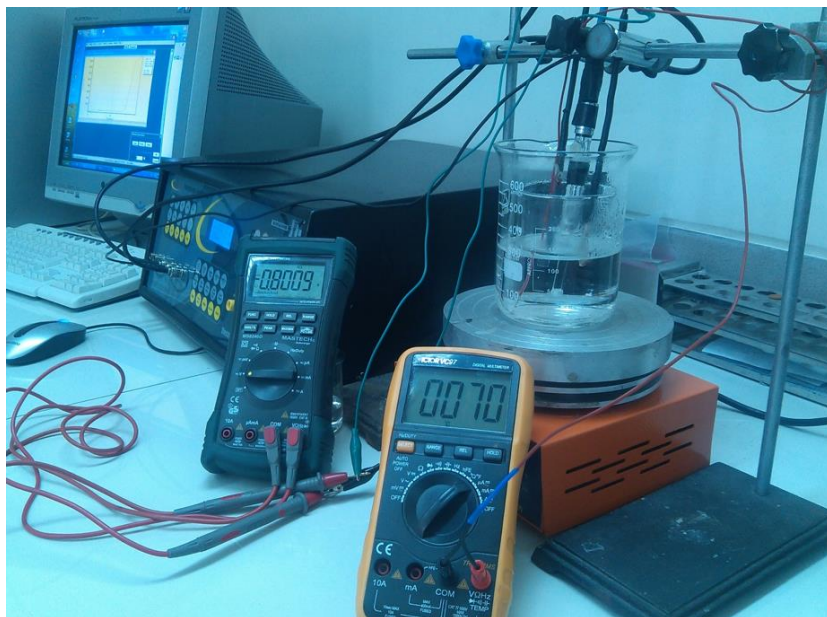
قبل از انجام آزمون خوردگی، نمونه توسط آب مقطر شسته شد و به مدت ۱۰ دقیقه در استون برای چربی‌گیری قرار گرفت و پس از آن توسط هوای گرم خشک شد. برای جلوگیری از تماس سطح بدون پوشش نمونه با الکترولیت خوردگی، از لاک استفاده شد. پس از آن نمونه توسط آب مقطر شستشو و به مدت ۵ دقیقه در اتانول قرار گرفت و پس از آن توسط هوای گرم خشک شد و مورد آزمون خوردگی قرار گرفت. برای شبیه‌سازی محیط اسیدی پیل سوختی از محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک + ۲ppm هیدروفلوئوریک اسید استفاده شد. برای ساخت محلول آزمون خوردگی از اسید سولفوریک ۹۵٪ وزنی و هیدروفلوریک اسید ۴۸٪ وزنی شرکت مهرگان شیمی بهره گرفته شد. محلول ساخته شده به منظور همگن شدن به مدت ۱۵ دقیقه توسط همزن مخلوط گردید و بعد مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۳-۱۳- آماده‌سازی نمونه قبل از شروع آزمون خوردگی

۳-۵-۲- نحوه انجام آزمون خوردگی

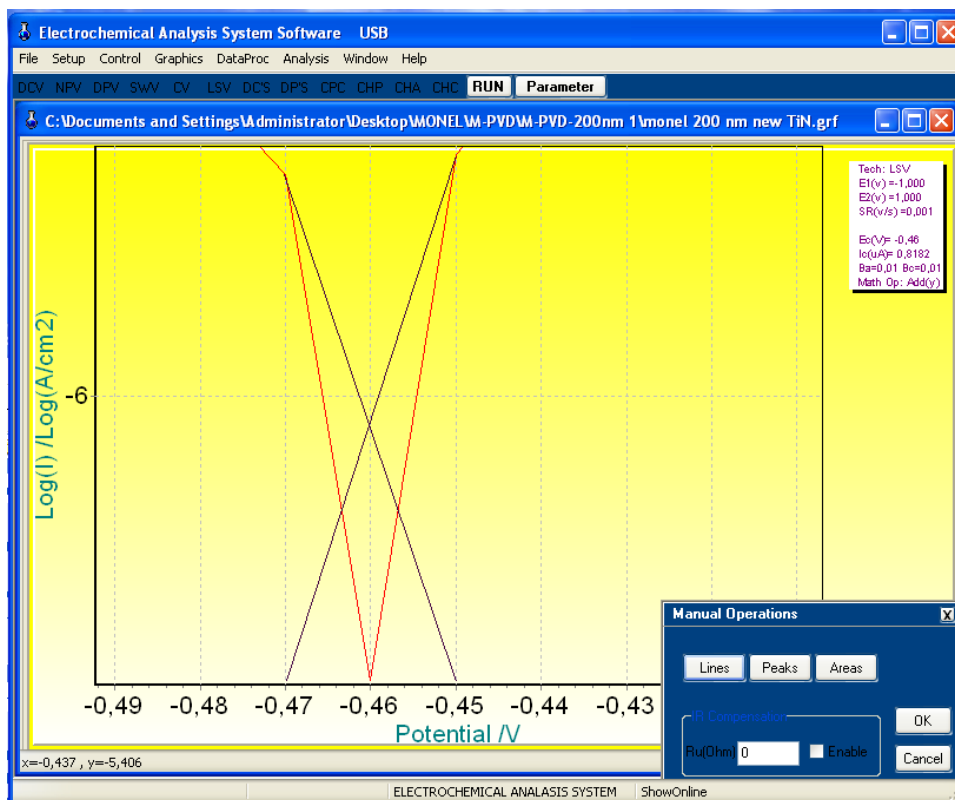
برای انجام آزمون خوردگی از دستگاه Potentiostat/Galvanostat PGS 2065 شرکت به پژوه استفاده شد. برای بررسی خوردگی نمونه‌های پوشش‌دار از روش پلاریزاسیون و تکنیک linear sweep voltammetry (lsv) استفاده شد. میزان حجم محلول ۱۵۰ میلی‌لیتر و دمای محلول حین آزمون خوردگی 70 ± 1 C° بود. برای تنظیم دمای محلول از هات پلیت استفاده شد و برای کنترل بهتر دمای الکترولیت و برای جلوگیری از تغییرات دما، ظرف محلول خوردگی در درون یک بشر بزرگ‌تر حاوی آب قرار گرفت تا از وارد شدن مستقیم حرارت به محلول و از تغییرات دمایی که می‌تواند باعث پلاریزاسیون دمایی شود جلوگیری به عمل آید. از گرافیت به‌عنوان الکترود کمکی، کالومل به‌عنوان الکترود مرجع و نمونه پوشش‌دار به‌عنوان الکترود کاری برای انجام آزمون خوردگی استفاده گردید. شکل ۳-۱۴ تصویر ستاپ آزمون خوردگی را نشان می‌دهد. از مولتی متر Victor vc97 مجهز به حس‌گر دما برای اندازه‌گیری دمای محلول استفاده گردید. برای جلوگیری از تماس سطح بدون پوشش نمونه با الکترولیت، سطح بدون پوشش نمونه با لاک پوشانده شد و در ادامه نمونه‌ها قبل از آزمون خوردگی به مدت ۲۰ دقیقه برای یکنواخت شدن در محلول خوردگی قرار گرفتند تا حالت پایدار به وجود بیاید و پس‌از آن آزمون خوردگی به روش پتانسیو دینامیک، با تکنیک LSV و سرعت جاروب 1 mv.s^{-1} انجام گرفت. تغییرات ولتاژ برحسب جریان برای نمونه‌ها توسط دستگاه ثبت گردید. درنهایت با رسم لگاریتم دانسیته جریان برحسب ولتاژ توسط نرم‌افزار TSTFIL و به دست آوردن شیب شاخه آندی و کاتدی در محل اتصال دو شاخه و در فاصله ۱۰ mV جریان خوردگی محاسبه گردید.



شکل ۳-۱۴- تصویر ستاپ خوردگی مورد استفاده قرار گرفته برای آزمون پلاریزاسیون

۳-۵-۳- نحوه بدست آوردن جریان خوردگی توسط نرم افزار TSTFIL

این نرم افزار متعلق به دستگاه Potentiostat/Galvanostat PGS 2065 بوده و با رسم لگاریتم جریان بر حسب ولتاژ (منحنی تافل)، اطلاعات مورد نیاز برای برون یابی تافل از آزمون خوردگی را می دهد و با استفاده از امکانات نرم افزار که می توان شیب شاخه آندی و کاتدی را رسم نمود می توان پتانسیل خوردگی، جریان خوردگی، شیب شاخه آندی و کاتدی را بدست آورد. تصویر محیط نرم افزار و نحوه بدست آوردن اطلاعات مربوط به خوردگی در شکل ۳-۱۵ نشان داده شده است.



شکل ۳-۱۵- تصویر نرم افزار TSTFIL و نحوه بدست آوردن جریان خوردگی

با رسم منحنی تافل (پتانسیل برحسب لگاریتم دانسیته جریان) در محل تلاقی دو شاخه و در قسمتی که شیب دو شاخه تقریباً ثابت است دو مماس رسم کرده و از عمود کردن محل تلاقی دو شاخه بر محور جریان، جریان خوردگی (I_{corr}) را بدست می‌آوریم.

۳-۶- آنالیز فلورسانس اشعه ایکس

به منظور بررسی آنالیز عنصری از هر دو زیر لایه فولاد و مونل آنالیز فلورسانس اشعه ایکس انجام گرفت تا نوع عناصر و درصد عناصر موجود در هر زیر لایه به صورت کمی و کیفی مشخص شود. آنالیز فلورسانس اشعه ایکس توسط دستگاه Philips PW-1420 انجام گرفت.

۳-۷- آنالیز پراش اشعه ایکس

برای تعیین فازهای موجود در پوشش از روش پراش اشعه ایکس استفاده گردید. از دستگاه Philips PW-1730 و با استفاده از دیفرکتومتر Cuka با طول موج $1/54$ آنگستروم، ولتاژ 40KV ، جریان mA ۳۰ به همراه جدیدترین ورژن نرم افزار Xpert High Score Plus به همراه دیتابیس سال ۲۰۱۵ استفاده گردید.

۳-۸- آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی

به منظور بررسی مورفولوژی سطح پوشش همچنین رفتار پوشش بعد از آزمون خوردگی از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی Philips EXCKW-30KW استفاده گردید.

۴- فصل چهارم: نتایج

۱-۴- نتایج آنالیز فلورسانس اشعه ایکس

به منظور بررسی عناصر زیر لایه‌های انتخاب شده و اطمینان از اینکه زیر لایه‌های خریداری شده مونل و فولاد زنگ نزن است آنالیز فلورسانس اشعه ایکس انجام گرفت. نتایج حاصل از این آنالیز نشان دهنده این بود که جنس زیر لایه‌های انتخاب شده آلیاژ فولاد زنگ نزن L ۳۱۶ و مونل است.

جدول ۱-۴- نتایج آنالیز فلورسانس اشعه ایکس به منظور بررسی عناصر زیر لایه‌های مونل و فولاد

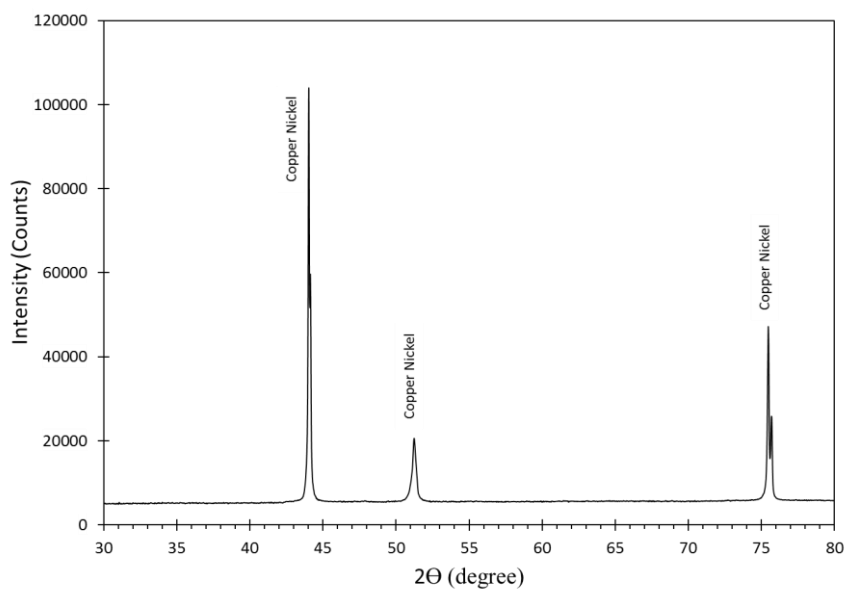
ترکیب شیمیایی	فولاد زنگ نزن L ۳۱۶ (%)	مونل ۴۰۰ (%)
سدیم	۰/۱۵	۰/۴
منگنز	۱/۲۸۲	۱/۸
فسفر	۰/۰۸۱	۰/۰۲۵
کروم	۱۷/۱	۰/۴۲
نیکل	۸/۹	۶۰/۵
مولیبدن	۱/۰۲	-
آهن	۷۰/۹	۲/۶
مس	۰/۰۸	۳۳/۳
منیزیم	۰/۲	۰/۳۸

۲-۴- نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس

۱- بررسی پوشش به روش کندوپاش

الف- نمونه‌های پوشش داده شده‌ی بدون آنیل

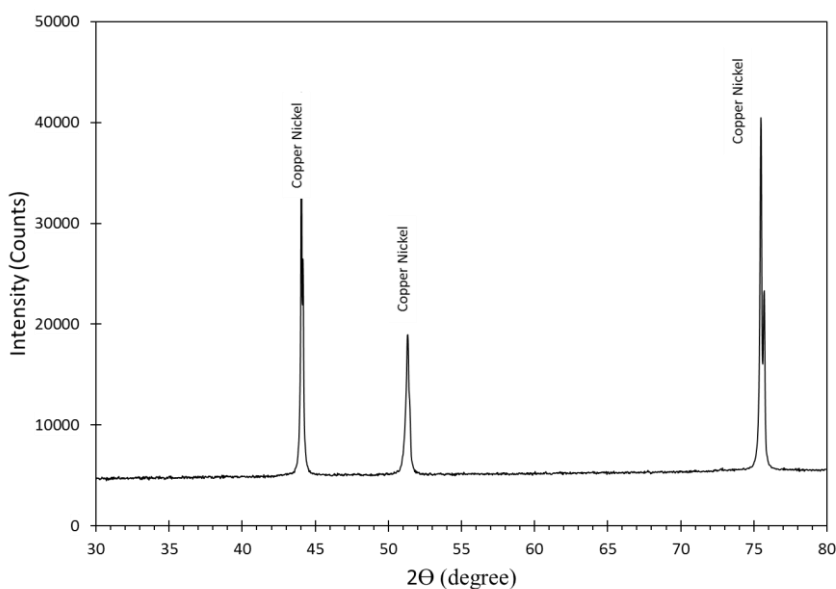
برای بررسی فازهای تشکیل شده در پوشش نیتريد تیتانیوم به روش کندوپاش آنالیز پراش اشعه ایکس صورت گرفت. الگوهای پراش مربوط به این آنالیز تنها نشان دهنده پیک‌های مربوط به زیر لایه بود.



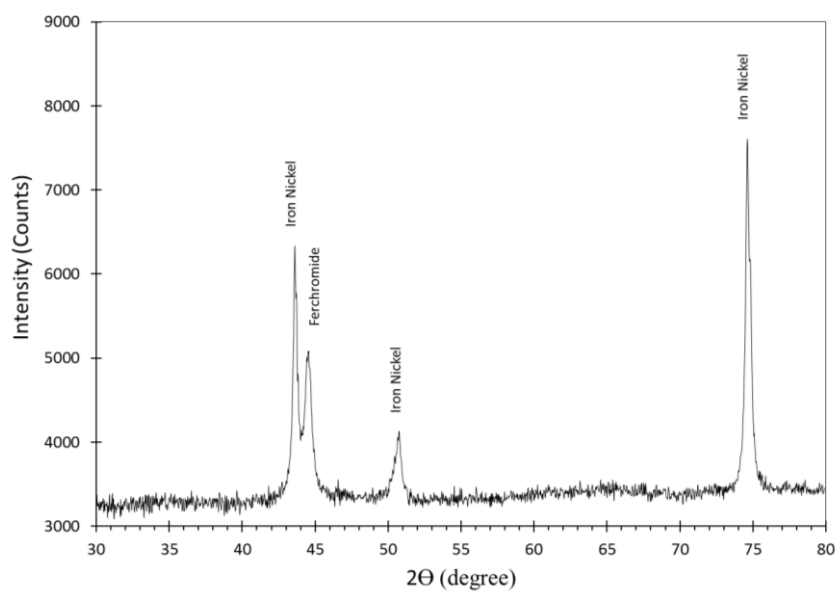
شکل ۴-۱- منحنی پراش اشعه ایکس از زیر لایه مونل با پوشش ۵۰۰ نانومتر TiN به روش کندوپاش و بدون آنیل

ب- نمونه‌های پوشش داده شده با آنیل

برای افزایش درجه کریستالی پوشش به روش کندوپاش، نمونه قبل از آنالیز پراش اشعه ایکس در دمای 700°C و تحت اتمسفر خلأ آنیل شد و پس از آن مورد آنالیز پراش اشعه ایکس قرار گرفت. در این حالت نیز الگوی پراش تنها نشان‌دهنده‌ی پیک‌های مربوط به زیر لایه برای هر دو نمونه‌ی فولاد و مونل بود.



شکل ۴-۲- منحنی پراش اشعه ایکس از زیر لایه مونل با پوشش ۵۰۰ نانومتر TiN به روش کندوپاش با آنیل

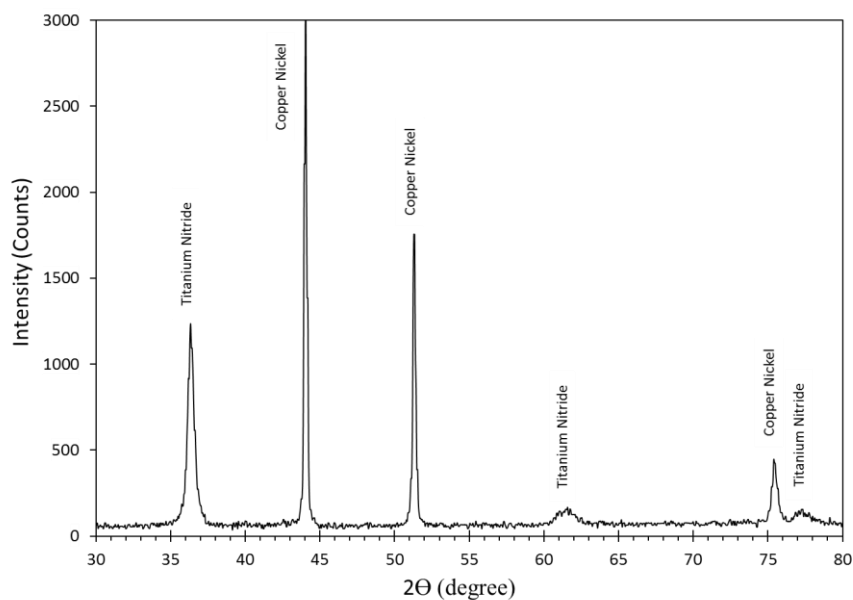


شکل ۳-۴- منحنی پراش اشعه ایکس از زیر لایه فولاد با پوشش ۵۰۰ نانومتر TiN به روش کندوپاش با آنیل

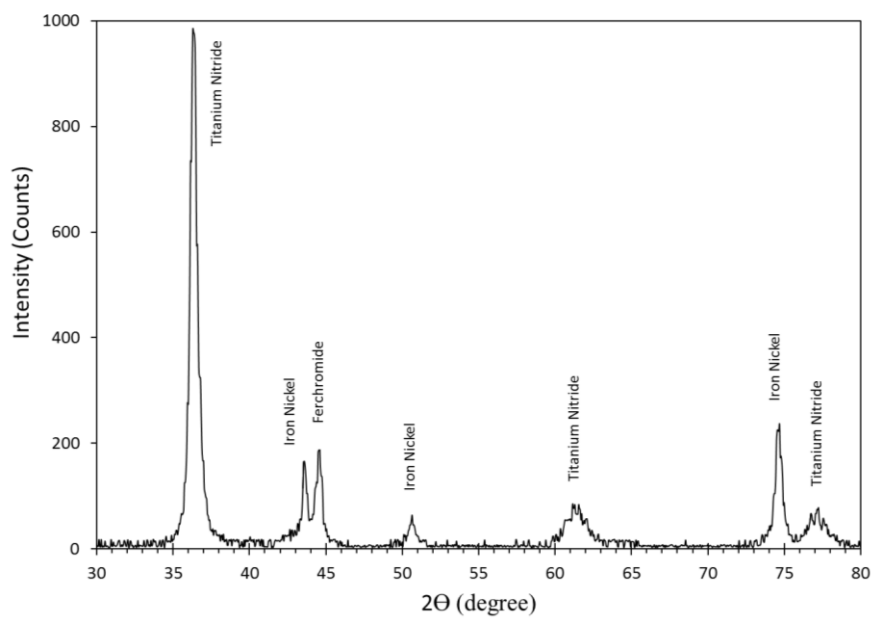
۲- بررسی پوشش به روش تبخیر آرک کاتی

نتایج حاصل از آنالیز پوشش نیتريد تیتانیوم به روش تبخیر آرک کاتی نشان‌دهنده حضور فاز TiN

بر روی هر دو زیر لایه مونل و فولاد بود.

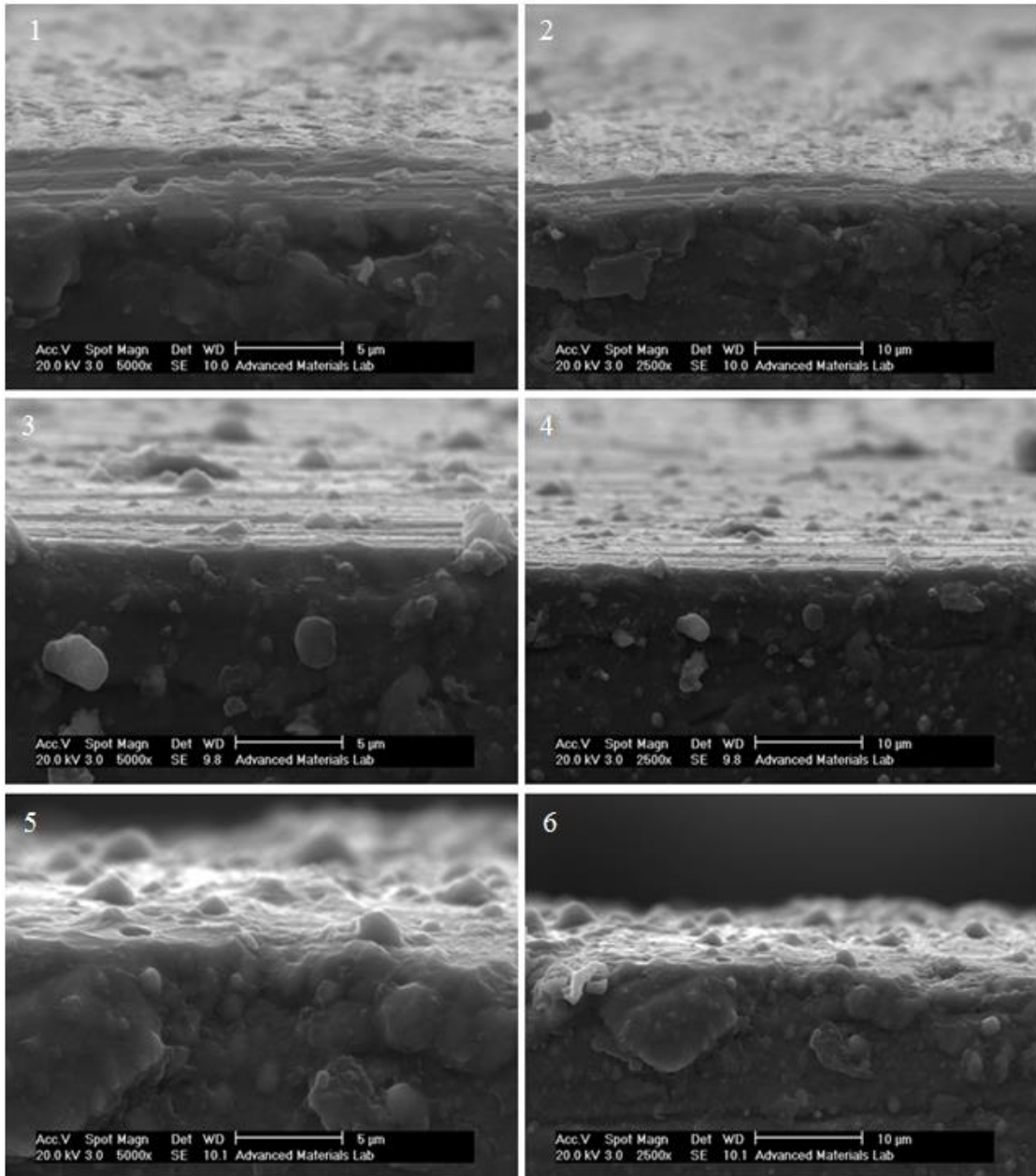


شکل ۴-۴- منحنی پراش اشعه ایکس از زیر لایه مونل با پوشش ۱۴۰۰ نانومتر به روش CAE

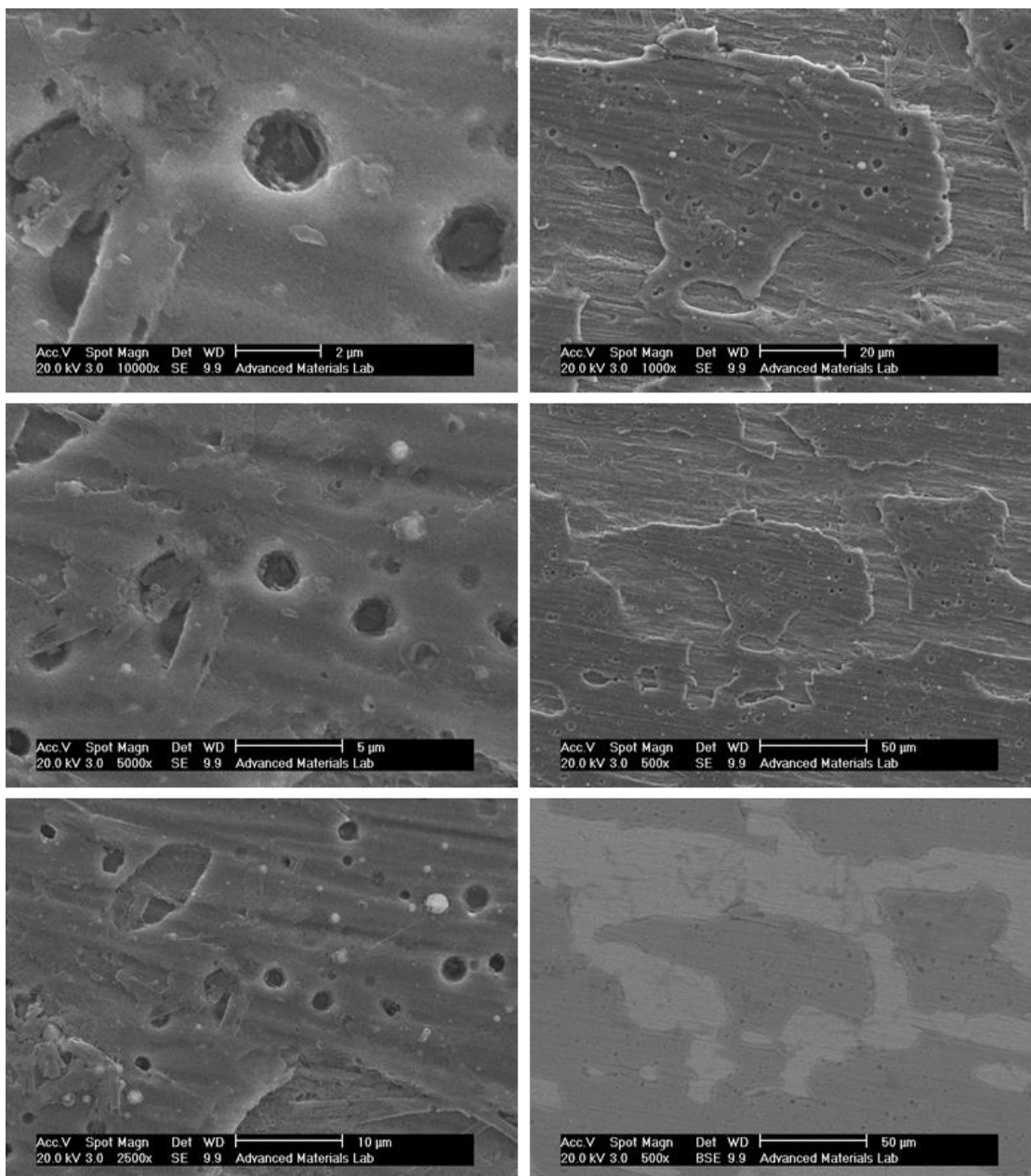


شکل ۴-۵- منحنی پراش اشعه ایکس از زیر لایه فولاد با پوشش ۱۴۰۰ نانومتر به روش CAE

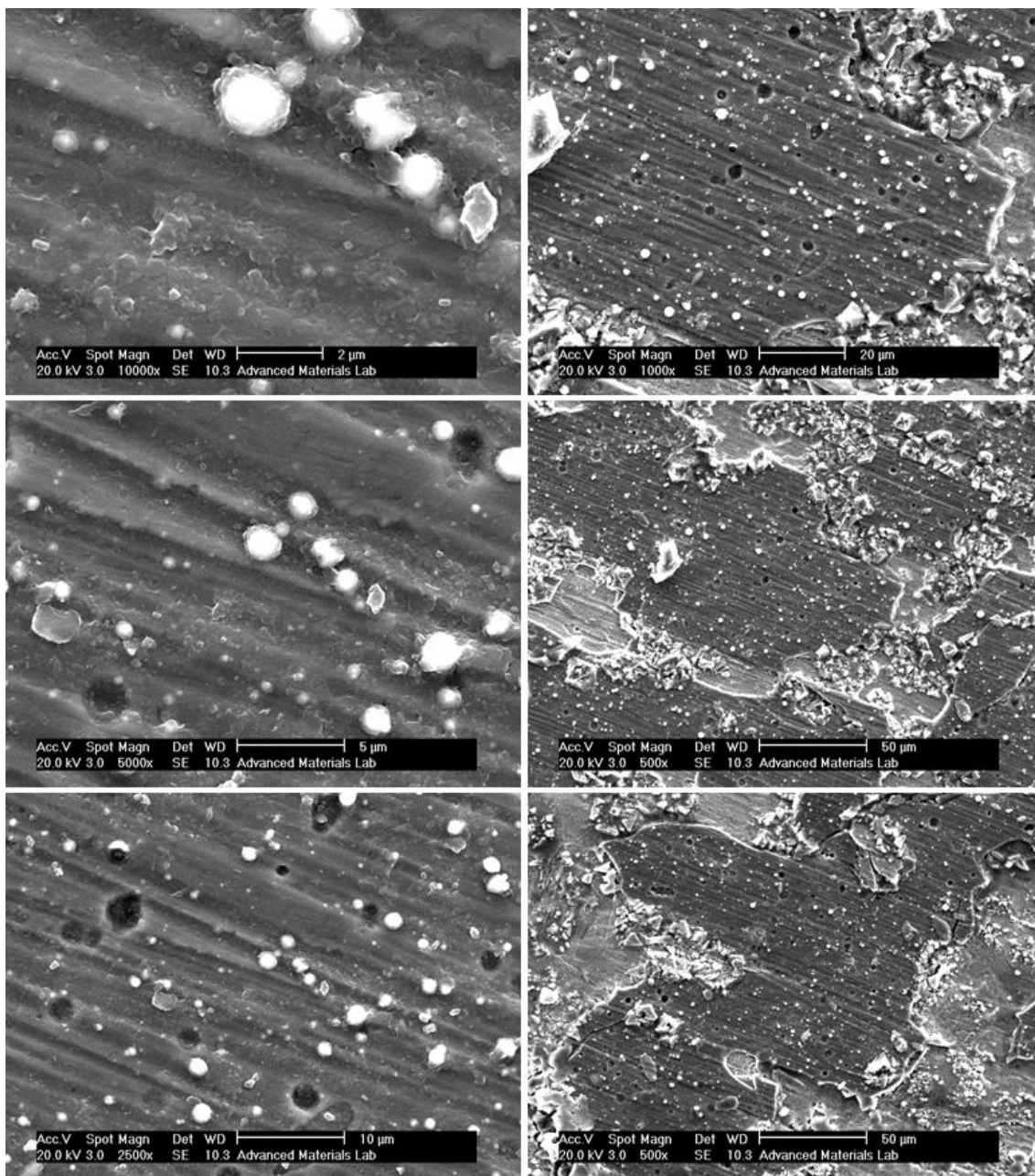
۳-۴- نتایج آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی



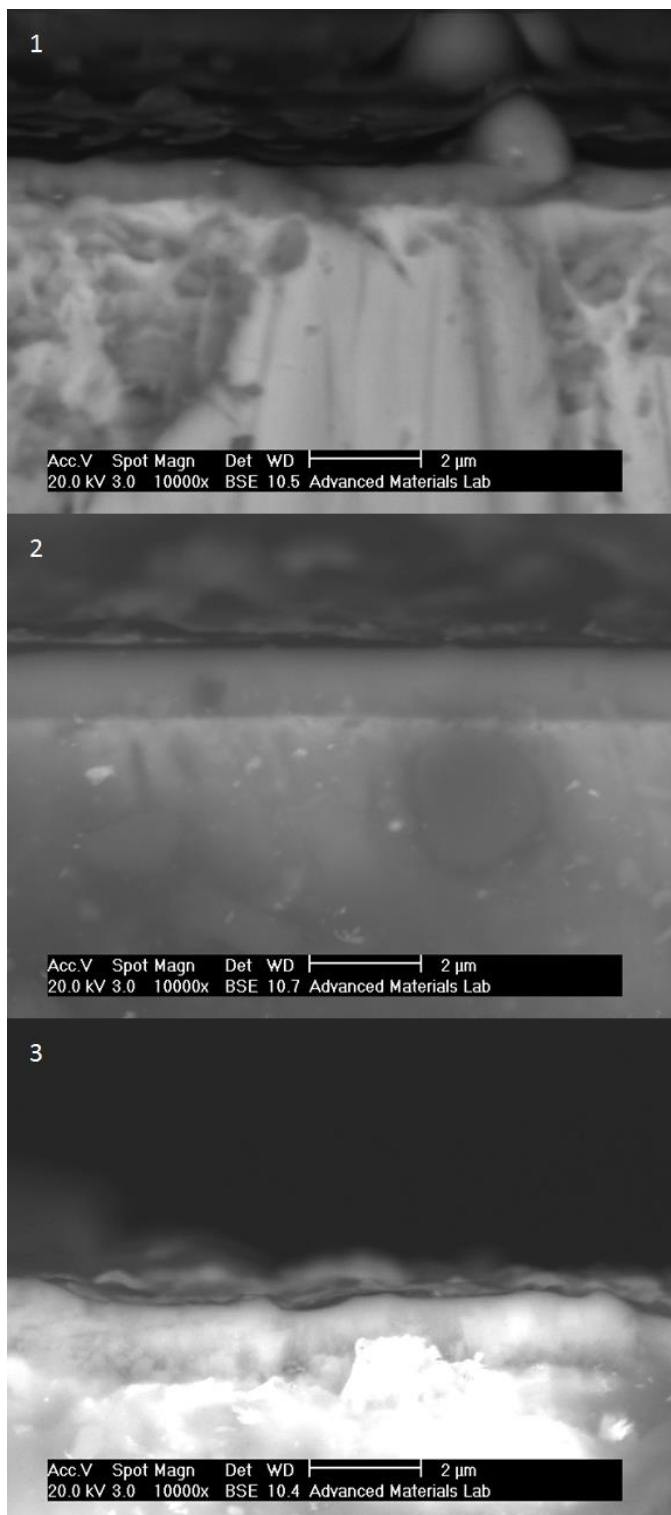
شکل ۴-۶- بررسی مورفولوژی سطح پوشش TiN به روش CAE برای آلیاژ مونل. تصویر ۱ و ۲ ضخامت ۶۰۰ نانومتر، تصویر ۳ و ۴ ضخامت ۱۲۰۰ نانومتر، تصویر ۵ و ۶ ضخامت ۱۵۰۰ نانومتر



شکل ۴-۷- بررسی سطح پوشش TiN به روش CAE بر روی زیر لایه فولاد پس از یک ساعت آزمون خوردگی پلاریزاسیون

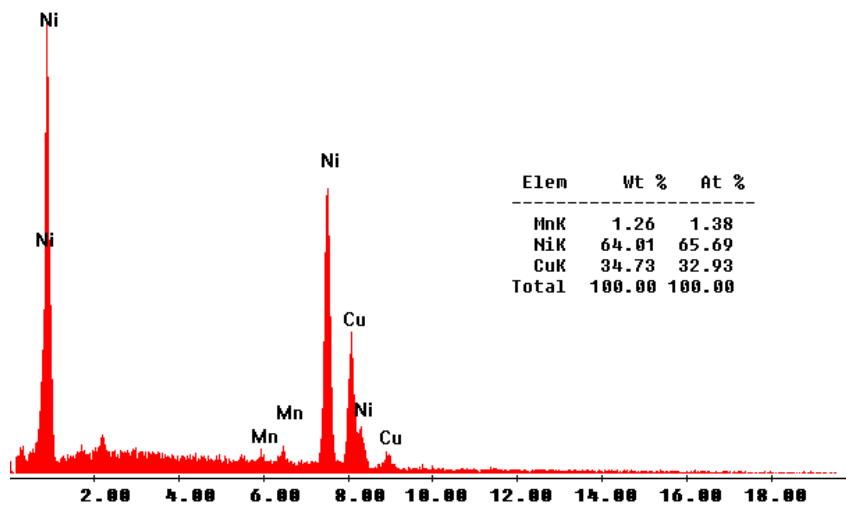


شکل ۴-۸- بررسی سطح پوشش TiN به روش CAE بر روی زیر لایه مونل پس از یک ساعت آزمون خوردگی پلاریزاسیون

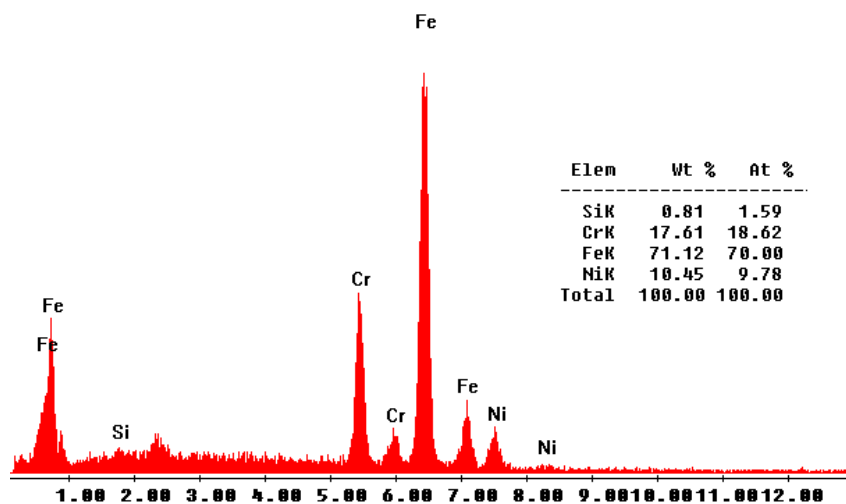


شکل ۴-۹- تصویر از سطح مقطع نمونه مونل با پوشش TiN به روش CAE (۱) ۶۰۰ نانومتر (۲) ۱۲۰۰ نانومتر (۳) ۱۴۰۰ نانومتر

۴-۳-۱- نتایج آنالیز طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)



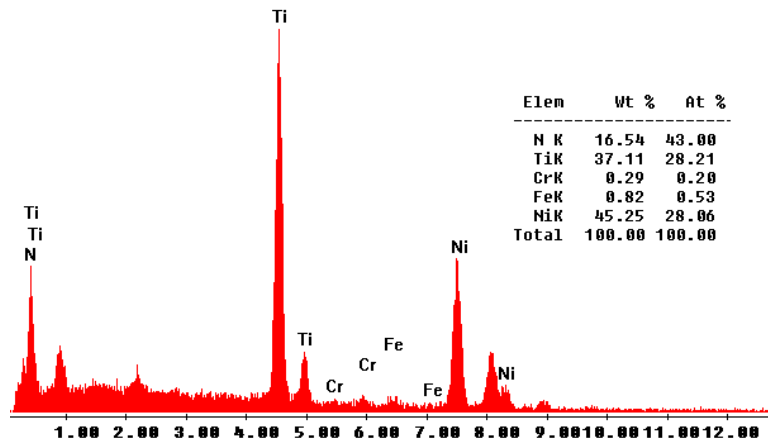
شکل ۴-۱۰- آنالیز EDX از آلیاژ مونل بدن پوشش



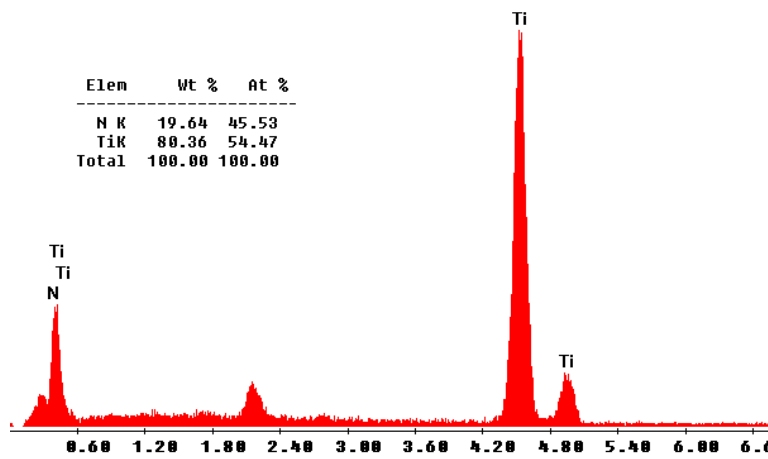
شکل ۴-۱۱- آنالیز EDX از آلیاژ فولاد بدون پوشش

نتایج حاصل از آنالیز EDX از زیر لایه بدن پوشش با داده‌های حاصل از آنالیز فلورسانس اشعه ایکس

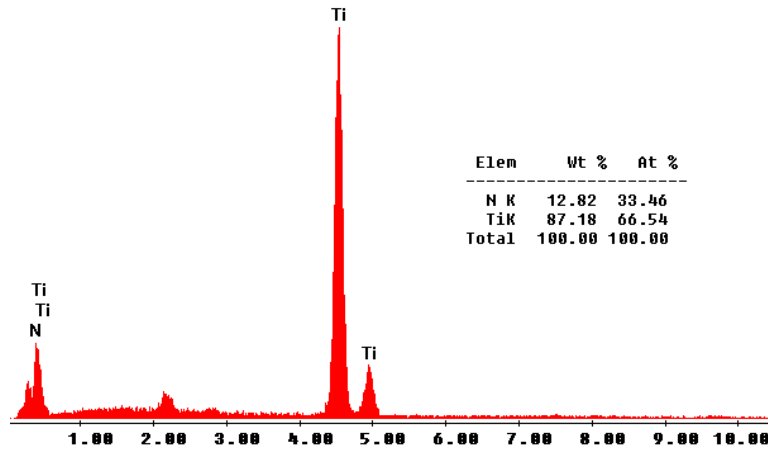
مطابقت خوبی داشت و عناصر اصلی در هر دو زیر لایه را به خوبی نشان می‌دهد.



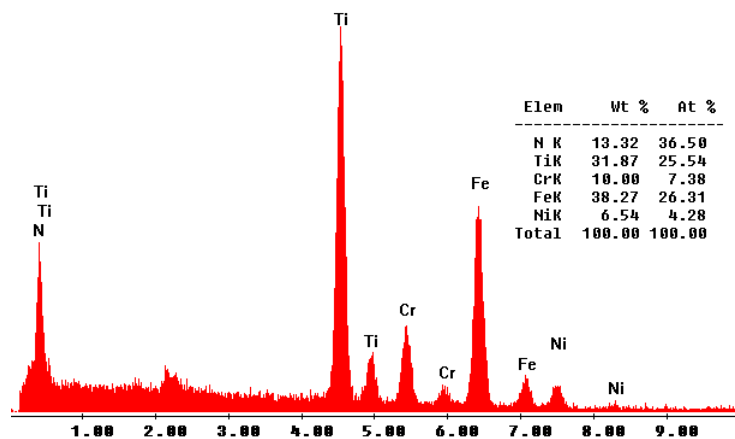
شکل ۴-۱۲- آنالیز EDX از پوشش TiN با ضخامت ۶۰۰ نانومتر بر روی زیر لایه مونل به روش CAE



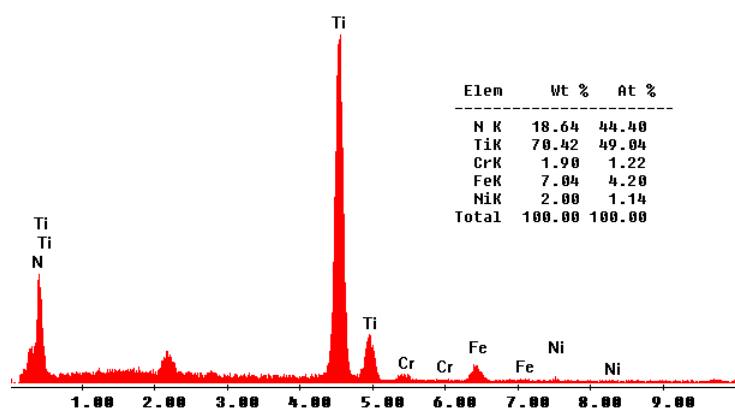
شکل ۴-۱۳- آنالیز EDX از پوشش TiN با ضخامت ۱۲۰۰ نانومتر بر روی زیر لایه مونل به روش CAE



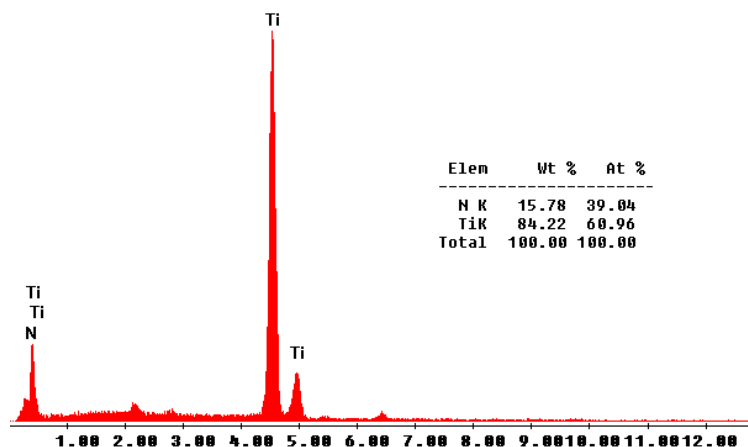
شکل ۴-۱۴- آنالیز EDX از پوشش TiN با ضخامت ۱۴۰۰ نانومتر بر روی زیر لایه مونل به روش CAE



شکل ۴-۱۵- آنالیز EDX از پوشش TiN با ضخامت ۶۰۰ نانومتر بر روی زیر لایه فولاد به روش CAE



شکل ۴-۱۶- آنالیز EDX از پوشش TiN با ضخامت ۱۲۰۰ نانومتر بر روی زیر لایه فولاد به روش CAE



شکل ۴-۱۷- آنالیز EDX از پوشش TiN با ضخامت ۱۴۰۰ نانومتر بر روی زیر لایه فولاد به روش CAE

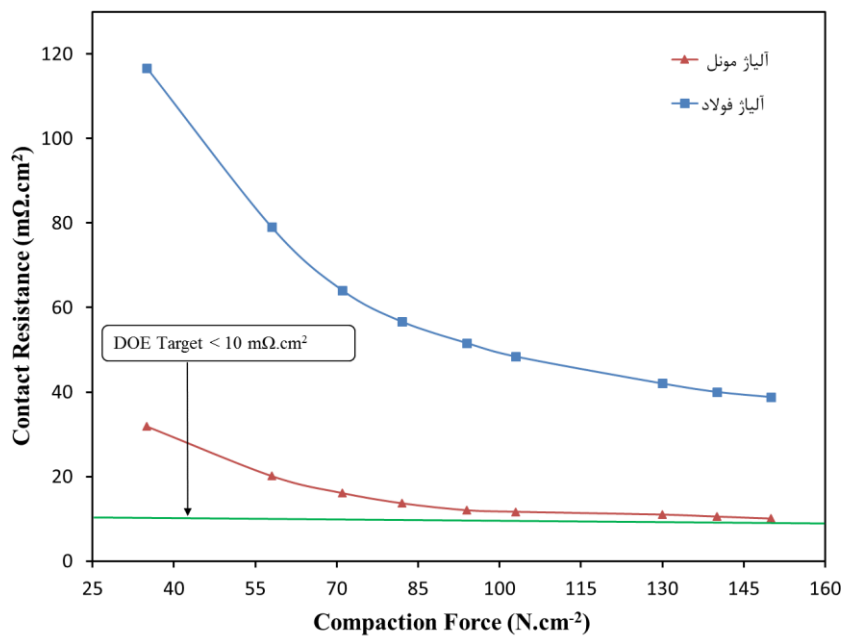
نتایج حاصل از طیفسنجی پراش اشعه ایکس حضور فاز TiN در پوشش شکل گرفته را برای تمامی

ضخامت‌های مختلف و برای هر دو زیر لایه تصدیق می‌کند.

۴-۴- نتایج آزمون مقاومت تماسی

۴-۴-۱- مقاومت تماسی نمونه‌های بدون پوشش

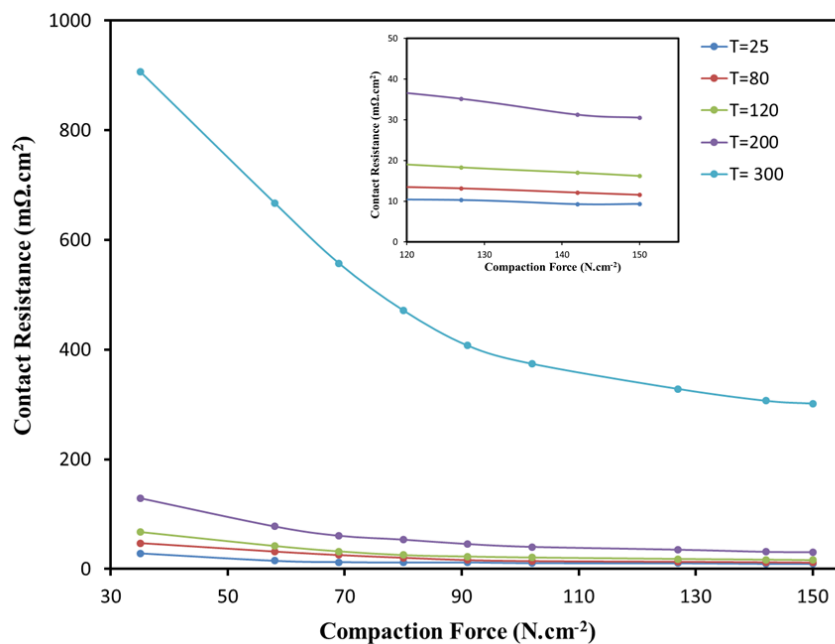
به منظور بررسی مقاومت تماسی از نمونه‌های بدون پوشش این آزمون انجام گرفت. برای انجام این آزمون از دو ستاپ مختلف که در فصل سوم و فرمول (۳-۳) توضیح داده شده است استفاده گردید. به منظور کاهش خطا در انجام آزمون مقاومت تماسی هر آزمون حداقل دو بار انجام گرفت و در صورت نزدیک بودن مقادیر بدست آمده نسبت به یکدیگر اطلاعات بدست آمده را مورد قبول و از آنها استفاده گردید. در صورتی که مقادیر بدست آمده در آزمون دوم با مقادیر بدست آمده در آزمون اول اختلاف زیادی داشتند، برای بار سوم آزمایش مجدداً انجام شد.



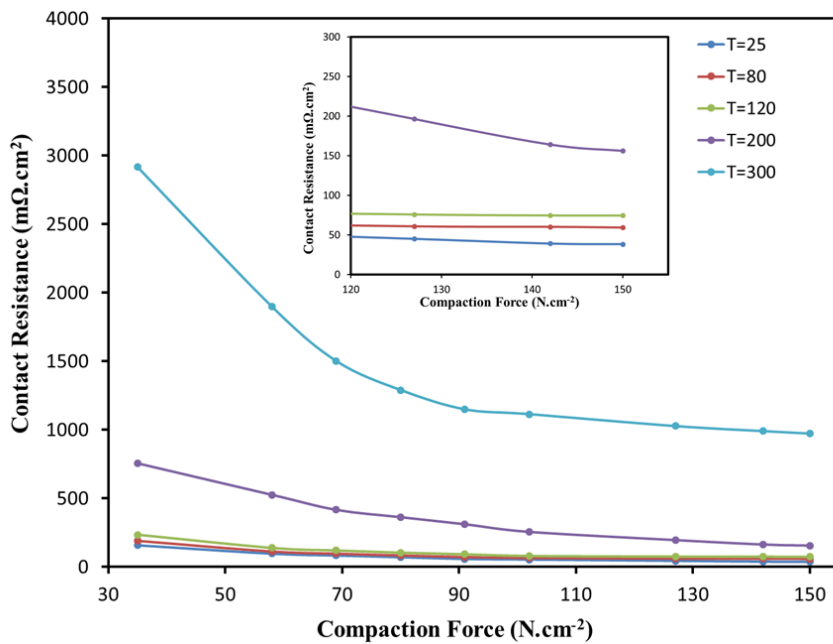
شکل ۴-۱۸- مقاومت تماسی آلیاژ مونل و فولاد بدون پوشش

۴-۲-مقاومت تماسی نمونه‌های اکسید شده در کوره

از آنجایی که دما در پیل‌های سوختی پلیمری در محدوده °C ۶۰-۱۲۰ است صفحات دوقطبی می‌توانند در معرض اکسیدشدن قرار بگیرند و تشکیل لایه‌های اکسیدی بر روی سطح این صفحات باعث افزایش مقاومت تماسی بین جی‌دی‌ال و این صفحات خواهد شد. این امر موجب کاهش بازده پیل سوختی پلیمری خواهد شد. در این آزمایش محیط اکسیدی پیل سوختی پلیمری برای نمونه‌های بدون پوشش، شبیه‌سازی شد. برای پی بردن به اینکه نمونه‌های بدون پوشش در شرایط پیل سوختی چه وضعیتی پیدا می‌کنند، نمونه‌ها را در دمای مختلف در کوره قرار داده و مقاومت تماسی و خوردگی را محاسبه کردیم. در این آزمایش نمونه‌های بدون پوشش مونل و فولاد زنگ نزن در فاصله‌های زمانی ۱ ساعت در دمای ۸۰، ۱۲۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ °C در کوره اتمسفر محیط قرار گرفتند و بلافاصله پس از سرد شدن آزمون مقاومت تماسی بر روی نمونه‌ها انجام گرفت. دلیل انتخاب این دما این است که در پیل سوختی ممکن است به صورت موضعی دما بالا برود، به خصوص زمانی که جریان الکتریکی زیادی از پیل گرفته می‌شود. دماها کمی بالاتر انتخاب شد تا اکسیداسیون سطح تسریع شود.

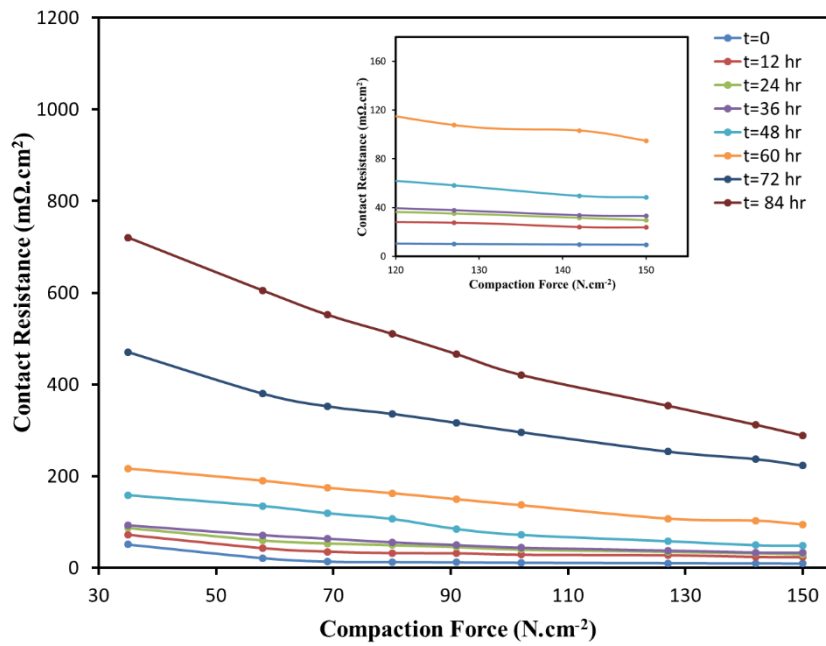


شکل ۴-۱۹- بررسی اثر دما روی مقاومت تماسی مونل بدون پوشش

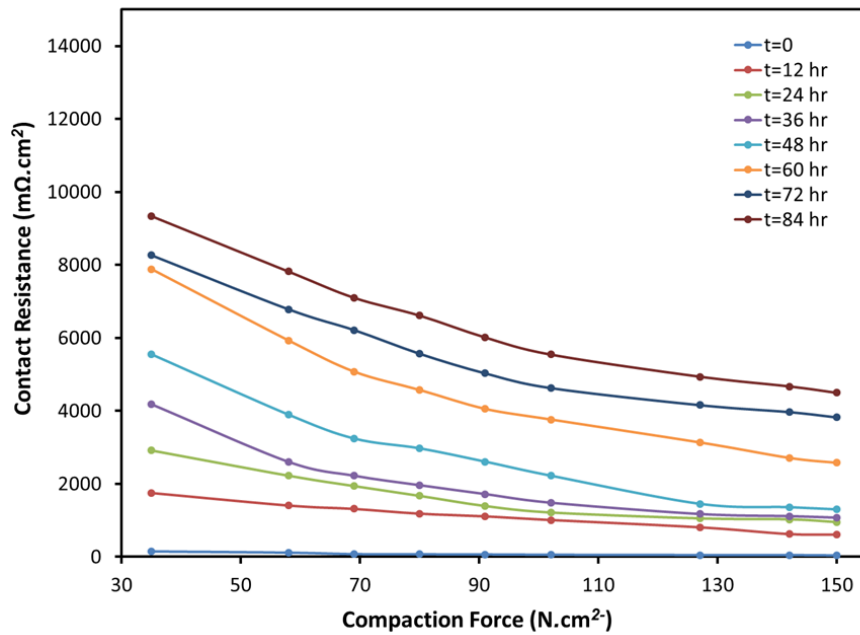


شکل ۴-۲۰- بررسی اثر دما روی مقاومت تماسی فولاد بدون پوشش

نتایج حاصل از این شبیه سازی نشان دهنده این بود که نمونه‌های بدون پوشش برای به کارگیری به عنوان صفحات دوقطبی فلزی مناسب نیستند و مقاومت تماسی برای این نمونه‌ها دچار افزایش خواهد شد. در آزمایشی دیگر نمونه‌های بدون پوشش مونل و فولاد زنگ نزن در دمای ثابت ۱۲۰ °C که دمای کاری پیل سوختی پلیمری است مورد ارزیابی قرار گرفتند. این نمونه‌ها در فاصله‌های زمانی ۱۲ ساعت در کوره اتمسفر محیط قرار گرفتند و بلافاصله پس از سرد شدن آزمون مقاومت تماسی بر روی نمونه‌ها انجام گرفت.



شکل ۴-۲۱- بررسی مقاومت تماسی مونل بدون پوشش در دمای ۱۲۰ °C و زمان‌های متفاوت



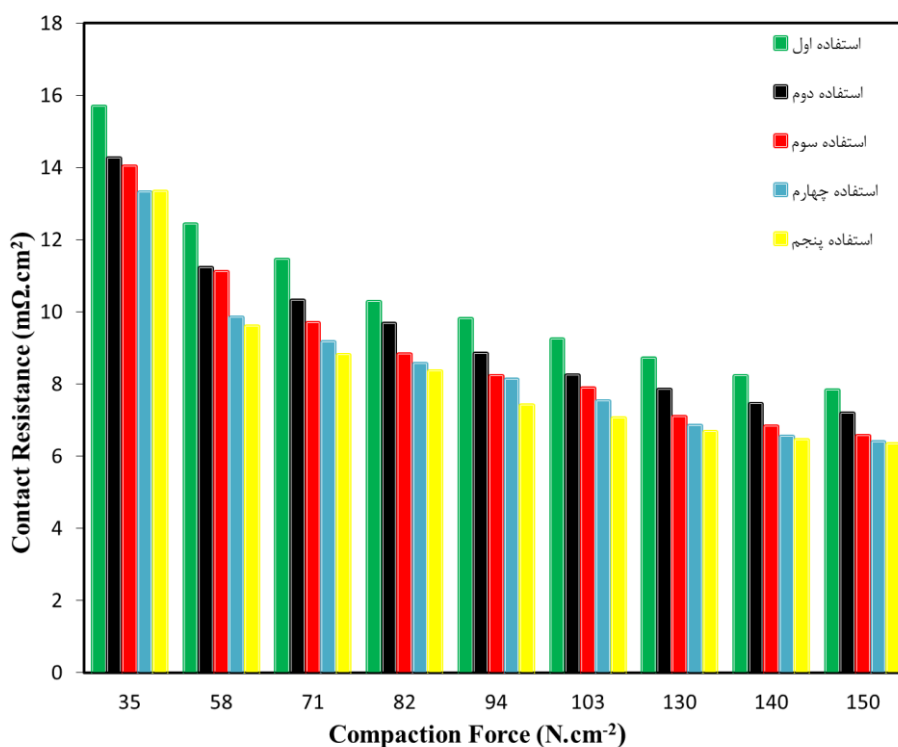
شکل ۴-۲۲- بررسی مقاومت تماسی فولاد بدون پوشش در دمای ۱۲۰ °C و زمان‌های متفاوت

اگرچه آلیاژ مونل مقاومت به اکسید شدن بهتری نسبت به فولاد زنگ نزن دارد ولی باین حال پس

از مدت زمان ۸۴ ساعت مقاومت تماسی آن به ۲۸۸ mΩ.cm² می‌رسد.

۳-۴-۴- بررسی اثر فشار روی مقاومت جی دی ال

در انجام آزمون‌های مقاومت تماسی سعی شد تا همانند کار سایر محققین به منظور بالا بردن دقت در انجام آزمون مقاومت تماسی از یک لایه جی دی ال بیش از یک بار برای انجام آزمون مقاومت تماسی استفاده نگردد. محدوده این تغییرات برای یک لایه جی دی ال، با ابعاد 10×10 mm بین دو صفحه مس و در فشارهای متفاوت اندازه گیری شد. در این آزمایش‌ها از ستاپ شکل ۳-۱۰ برای بررسی مقاومت الکتریکی جی دی ال استفاده شده است. نتایج حاصل از این بررسی نشان دهنده کاهش مقاومت جی-دی ال در استفاده‌های بعدی بود. این امر می‌تواند به دلیل فشار اعمالی باشد که باعث تغییر در میکرو ساختار، کاهش ضخامت، کاهش زبری سطح و در نتیجه کاهش مقاومت بالک جی دی ال خواهد شد.



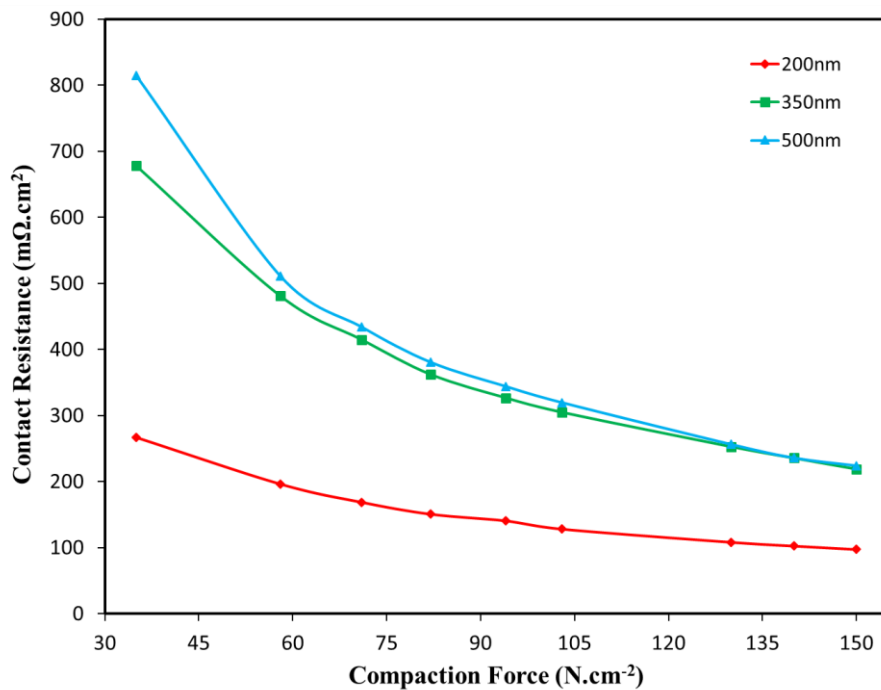
شکل ۳-۴-۲۳- بررسی اثر فشار بر روی مقاومت جی دی ال چند بار مورد استفاده قرار گرفته

محدوده این تغییرات در فشارهای بالاتر به کمترین مقدار خود می‌رسد و به طور کل محدوده این

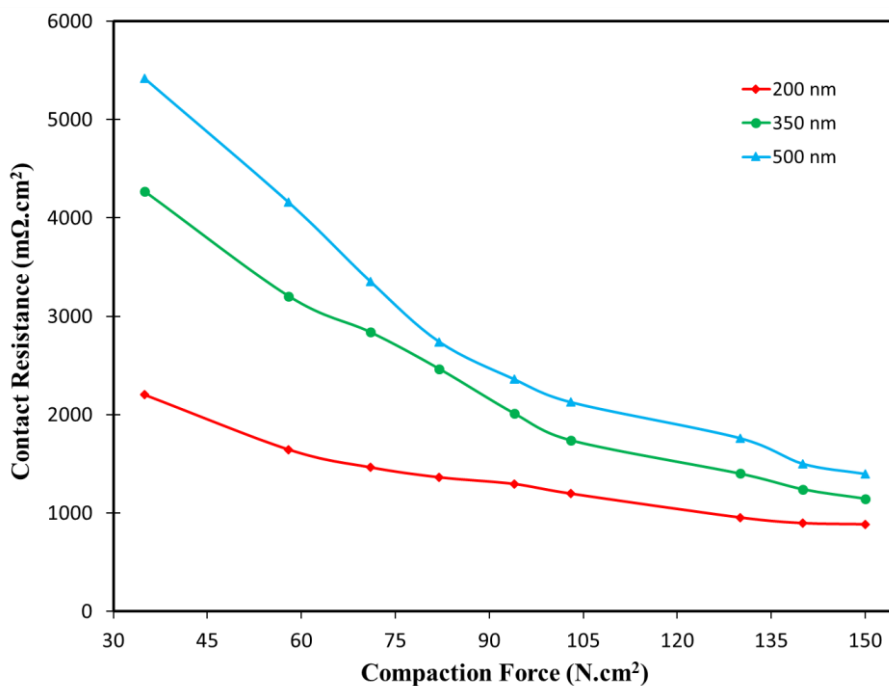
تغییرات تقریباً کمتر از $2 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ است.

۴-۴-۴- مقاومت تماسی پوشش TiN به روش کندوپاش

این پوشش‌دهی به صورت هم‌زمان بر روی هر دو زیر لایه فولاد و آلیاژ مونل انجام گرفت. سطح کلیه نمونه‌ها قبل از پوشش‌دهی از سنباده ۲۰۰ تا سنباده ۱۵۰۰ پولیش شدند. زبری سطح برای کلیه نمونه‌ها یکسان و تنها پارامتر متغیر، زمان پوشش‌دهی متفاوت و در نتیجه سه ضخامت متفاوت از پوشش TiN بود.

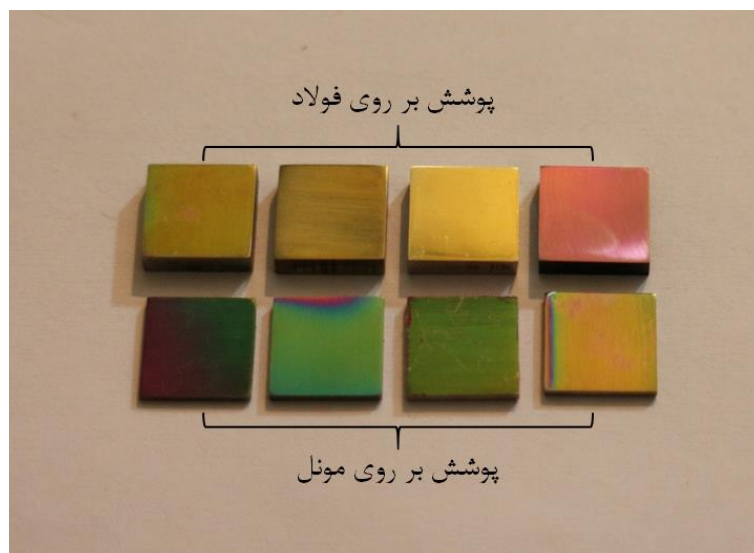


شکل ۴-۲۴- مقاومت تماسی پوشش TiN به روش کندوپاش بر روی آلیاژ مونل



شکل ۴-۲۵- مقاومت تماسی پوشش TiN به روش کندوپاش بر روی آلیاژ فولاد

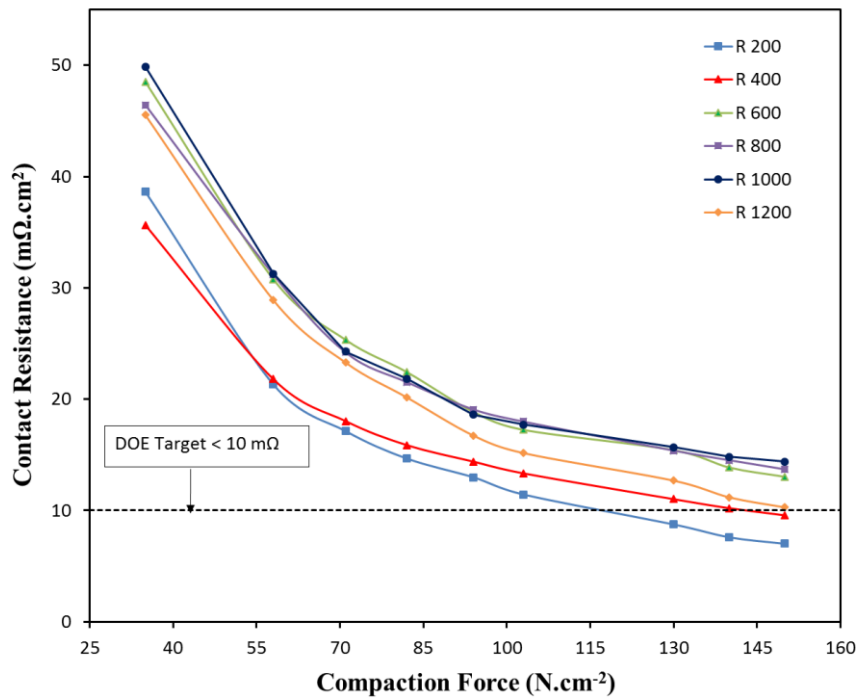
مقادیر مقاومت تماسی برای کلیه نمونه‌های آلیاژ مونل و فولاد با پوشش TiN به روش کندوپاش نشان‌دهنده بالا بودن مقادیر، از مقدار استاندارد DOE یعنی $1 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ است. نمونه‌ها پس از پوشش دهی دارای رنگ‌های متفاوتی بودند که در شکل ۴-۲۶) این موضوع نشان داده شده است.



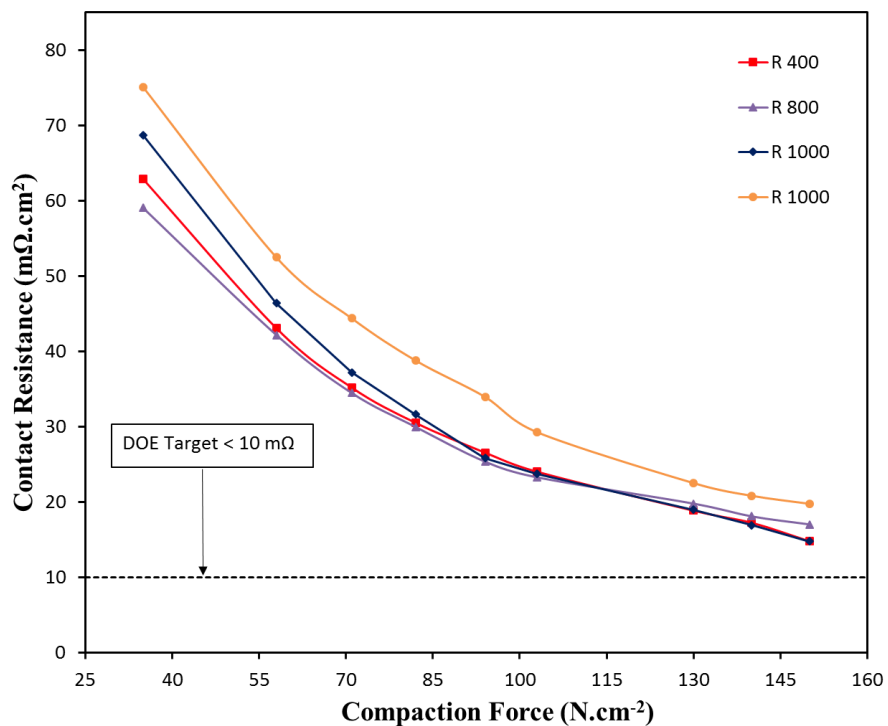
شکل ۴-۲۶- تصویر پوشش بر روی زیر لایه مونل و فولاد به روش کندوپاش

۴-۴-۵- مقاومت تماسی پوشش TiN به روش تبخیر آرک کاتدی

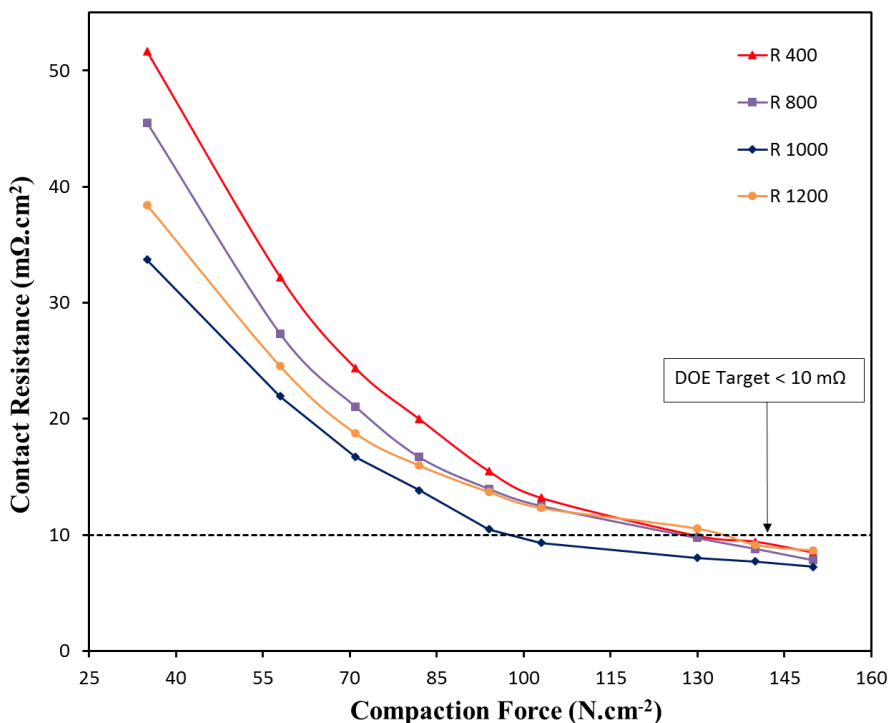
در این روش همانند روش کندوپاش، پوشش دهی به صورت همزمان و با شرایط یکسان بر روی هر دو زیر لایه صورت گرفت و علاوه بر پارامتر ضخامت پوشش، با فرض اینکه زبری سطح زیر لایه قبل از پوشش دهی می تواند به عنوان یکی از پارامترهای تأثیرگذار در مقاومت تماسی نهایی پوشش نقش داشته باشد، سطح نمونه ها با کاغذهای سنباده متفاوت پولیش شدند.



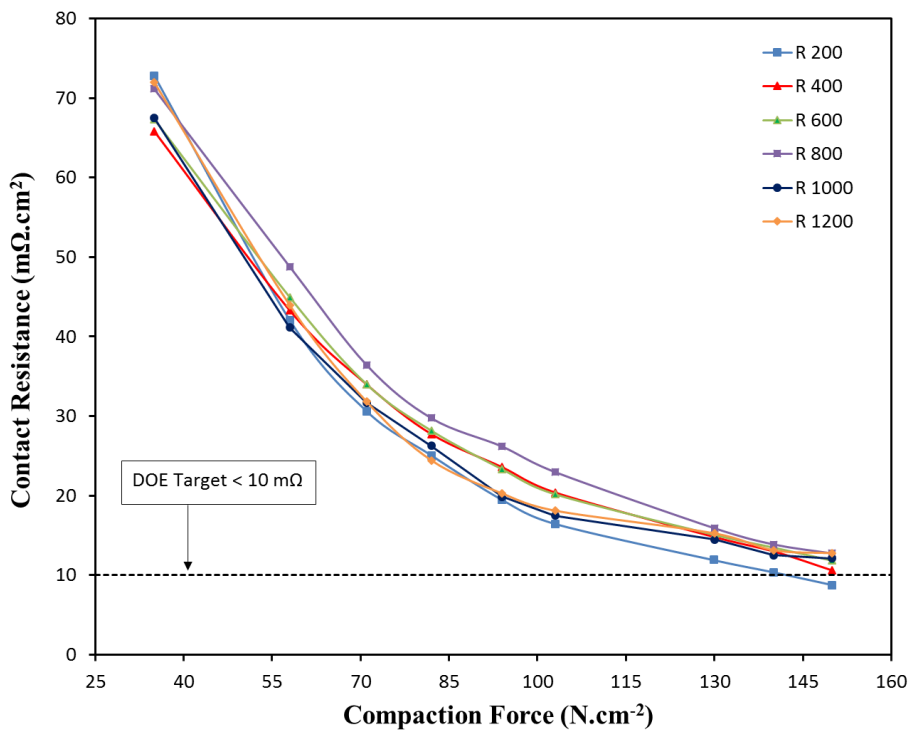
شکل ۴-۲۷- پوشش TiN با ضخامت ۶۰۰ نانومتر به روش CAE بر روی زیر لایه مونل با زبری های متفاوت زیر لایه



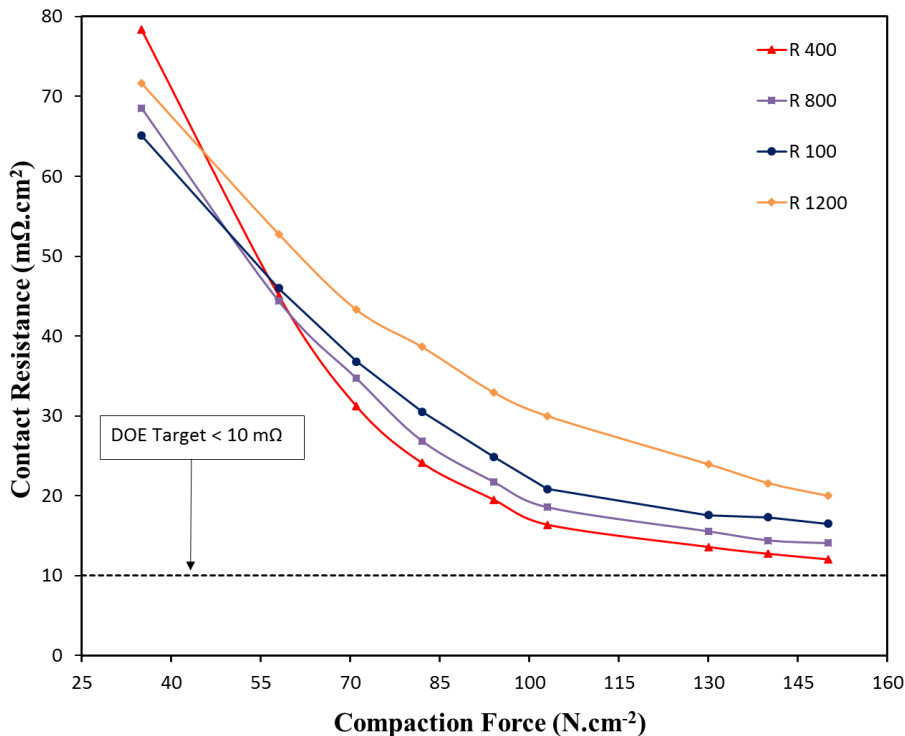
شکل ۴-۲۸- پوشش TiN با ضخامت ۱۲۰۰ نانومتر به روش CAE بر روی زیر لایه مونل با زبری‌های متفاوت زیر لایه



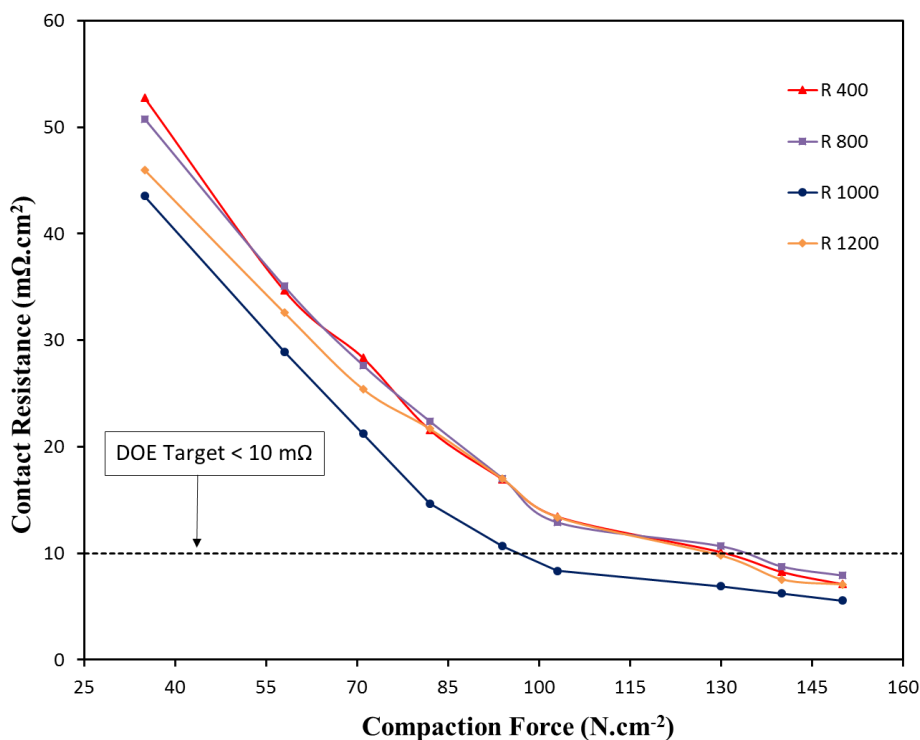
شکل ۴-۲۹- پوشش TiN با ضخامت ۱۴۰۰ نانومتر به روش CAE بر روی زیر لایه مونل با زبری‌های متفاوت زیر لایه



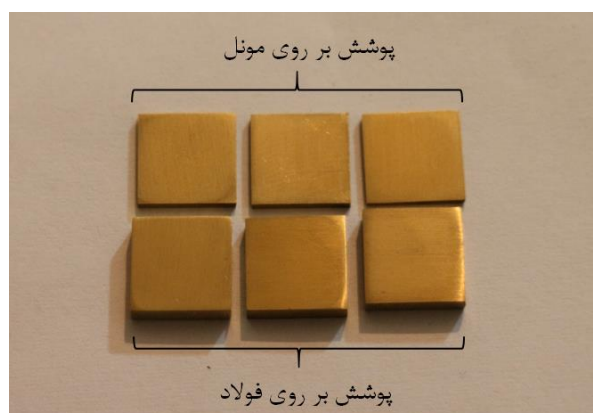
شکل ۳۰-۴- پوشش TiN با ضخامت ۶۰۰ نانومتر به روش CAE بر روی زیر لایه فولاد با زبری‌های متفاوت زیر لایه



شکل ۳۱-۴- پوشش TiN با ضخامت ۱۲۰۰ نانومتر به روش CAE بر روی زیر لایه فولاد با زبری‌های متفاوت زیر لایه



شکل ۴-۳۲- پوشش TiN با ضخامت ۱۴۰۰ نانومتر به روش CAE بر روی زیر لایه فولاد با زبری‌های متفاوت زیر لایه نتایج حاصل از مقاومت تماسی به روش تبخیر آرک کاتدی نشان دهنده کاهش مقاومت تماسی برای کلیه نمونه‌ها بود. برای هر دو زیر لایه مونل و فولاد با افزایش ضخامت پوشش، مقاومت تماسی به کمترین مقدار خود رسید. همچنین پوشش TiN به روش تبخیر آرک کاتدی نشان دهنده یکنواخت بودن پوشش برای کلیه نمونه‌ها بود که این امر به لحاظ ظاهری برای این نمونه‌ها در شکل ۴-۳۳ قابل مشاهده است. کلیه پوشش‌ها دارای رنگ طلایی و ظاهری یکنواخت بودند.



شکل ۴-۳۳: پوشش TiN به روش تبخیر آرک کاتدی

۴-۵-آزمون خوردگی

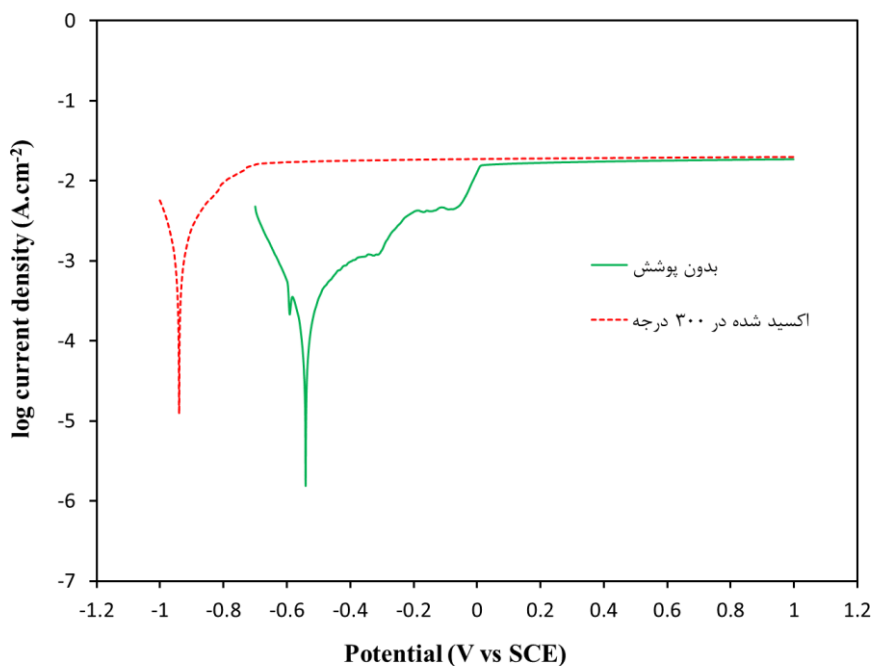
همان‌طور که در فصول قبلی گفته شد یکی از مشکلات صفحات دوقطبی فلزی بحث خوردگی این صفحات در محیط اسیدی پیل سوختی است که می‌تواند باعث آزاد شدن یون‌های فلزی و باعث آلوده شدن مجموعه غشاء الکترولیت شود. همچنین خوردگی این صفحات در محیط پیل سوختی می‌تواند منجر به تشکیل لایه پسیو اکسیدی شود که باعث افزایش مقاومت تماسی و در نتیجه کاهش بازده پیل سوختی خواهد شد. به همین منظور بررسی رفتار پوشش و زیر لایه‌های بدون پوشش در محیط خوردگی شبیه‌سازی پیل سوختی پلیمری انجام گرفت.

۴-۵-۱-نتایج خوردگی زیر لایه‌های بدون پوشش

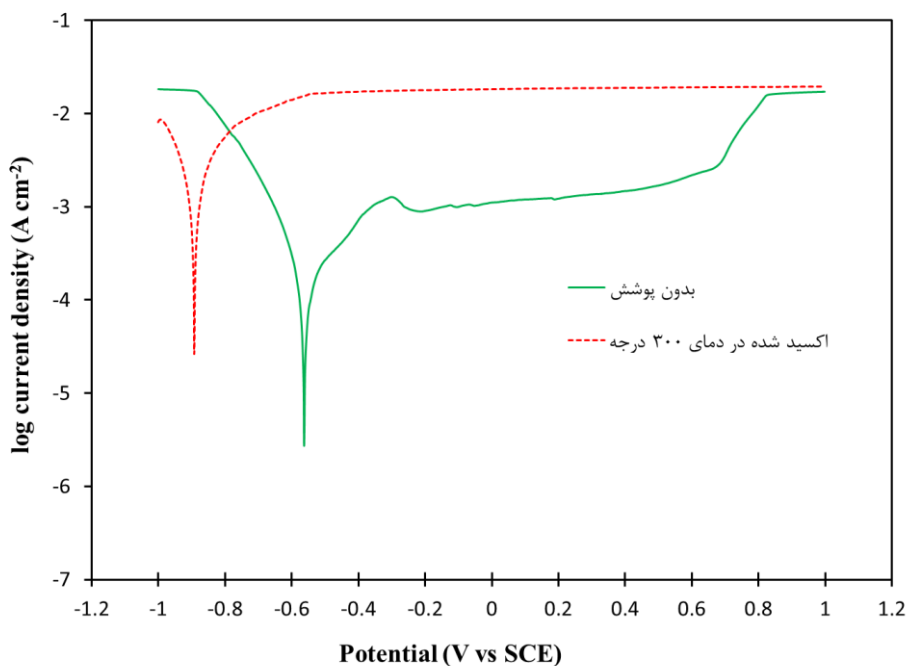
در این بررسی رفتار زیر لایه‌های بدون پوشش مونل و فولاد در دو حالت بررسی شده است.

۱- زیر لایه بدون پوشش که پس از پولیش با سنباده ۸۰۰ توسط استون و آب مقطر شسته شد و بلافاصله مورد بررسی قرار گرفت.

۲- نمونه بدون پوشش که در دمای 300°C در کوره اتمسفر محیط اکسید شد و پس از آن به‌منظور بررسی اثر اکسید شدن سطح بر روی خواص خوردگی، نمونه مورد آزمون قرار گرفت.



شکل ۴-۳۴- بررسی خوردگی مونل بدون پوشش به روش پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک



شکل ۴-۳۵- بررسی خوردگی فولاد بدون پوشش به روش پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک

برای زیر لایه مونل در شاخه آندی با افزایش پتانسیل، جریان به شدت افزایش یافته و در ادامه دو حالت نیمه پسیو ناپایدار مشاهده می شود که نشان دهنده تشکیل لایه اکسیدی روی سطح این صفحات است. دلیل اینکه این حالت پسیو به سرعت از بین می رود چسبندگی ضعیف لایه اکسیدی تشکیل شده

با زیر لایه و در نتیجه از بین رفتن این لایه پسیو و افزایش جریان خوردگی است. با افزایش پتانسیل، حالت پسیو برای نمونه مونل در جریان بالاتری نسبت به فولاد مشاهده خواهد شد. برای زیر لایه فولاد در شاخه آندی با افزایش پتانسیل، جریان به شدت افزایش پیدا کرده و در ادامه با افزایش پتانسیل یک حالت پسیو پایدار برای سطح نمونه به وجود آمده است که این سطح پسیو تقریباً از پتانسیل $V - 0.3$ تا پتانسیل $V - 0.7$ از سطح نمونه در مقابل محیط خورنده محافظت خواهد کرد. با افزایش پتانسیل این سطح پسیو از بین خواهد رفت که باعث افزایش جریان خوردگی خواهد شد این افزایش جریان تا پتانسیل حدود $V - 0.9$ ادامه پیدا می کند و مجدداً لایه پسیو روی سطح نمونه تشکیل خواهد شد.

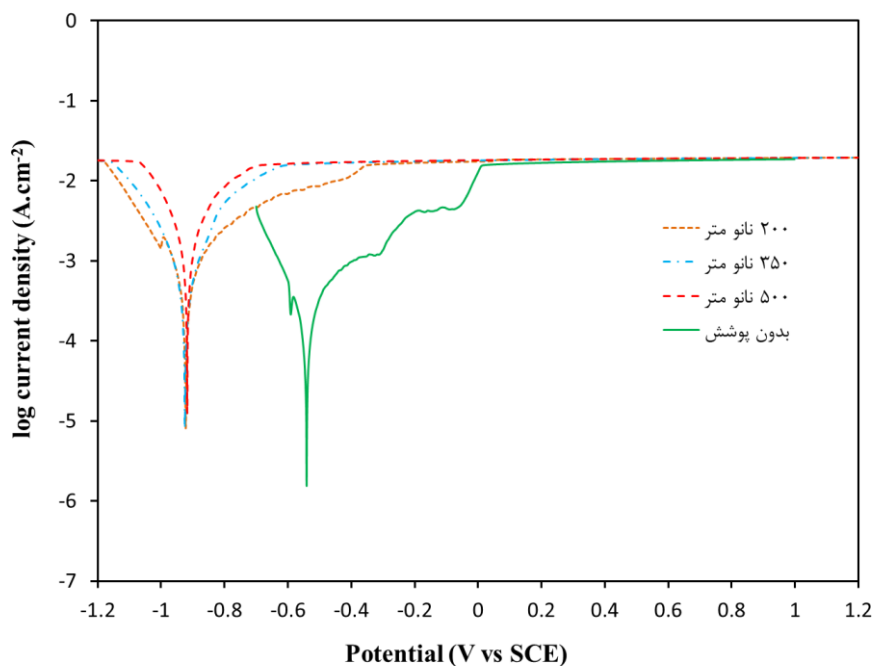
نتایج حاصل از بررسی اثر اکسید شدن آلیاژ فولاد و مونل در دمای $300^{\circ}C$ نشان دهنده کاهش پتانسیل خوردگی، افزایش شدید جریان خوردگی برای هر دو زیر لایه اکسید شده و در نتیجه کاهش چشمگیر در مقاومت به خوردگی هر دو زیر لایه بود.

جدول ۲-۴- نتایج حاصل از خوردگی نمونه‌های بدون پوشش

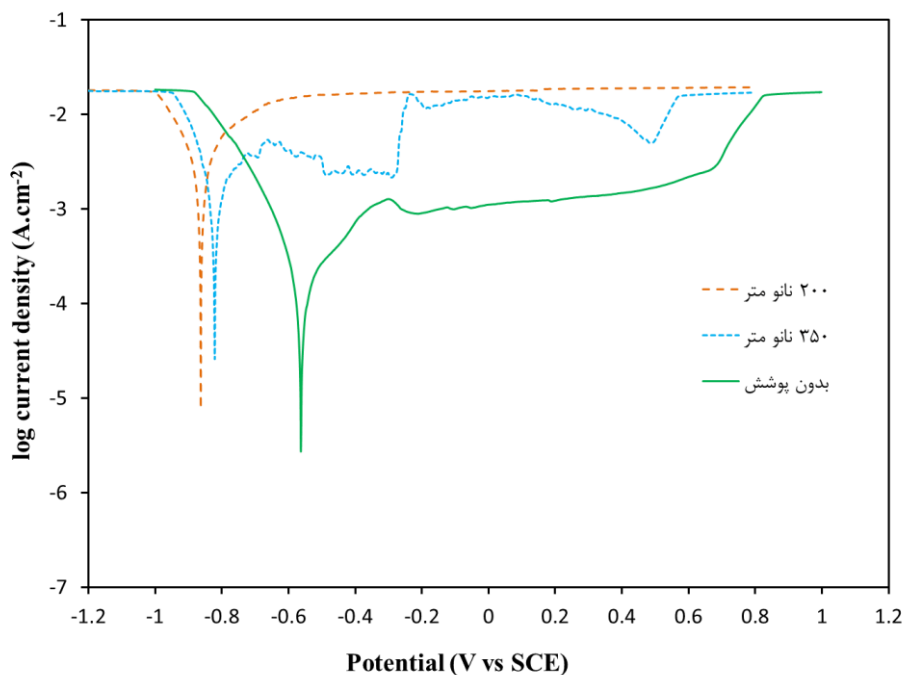
نمونه	V_{corr} (V) vs SCE	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β_a	β_c
BM	-۵۴۰	۱۰/۷۱	۰/۰۱	۰/۰۱
BM-T300	-۹۳۹	۲۸/۳۱	۰/۰۱	۰/۰۱
BS	-۵۶۲	۱۲/۸۸	۰/۰۱	۰/۰۱
BS-T300	-۸۹۱	۳۷/۰۸	۰/۰۱	۰/۰۱

۲-۵-۴- نتایج خوردگی پوشش TiN به روش کندوپاش

در این بررسی نمونه‌های پوشش دار پس از اینکه سطح بدون پوشش آن‌ها توسط لاک برای جلوگیری از تماس با محلول خورنده پوشانده شدند، مورد آزمون خوردگی قرار گرفتند. نتایج حاصل از این آزمون به صورت زیر است.



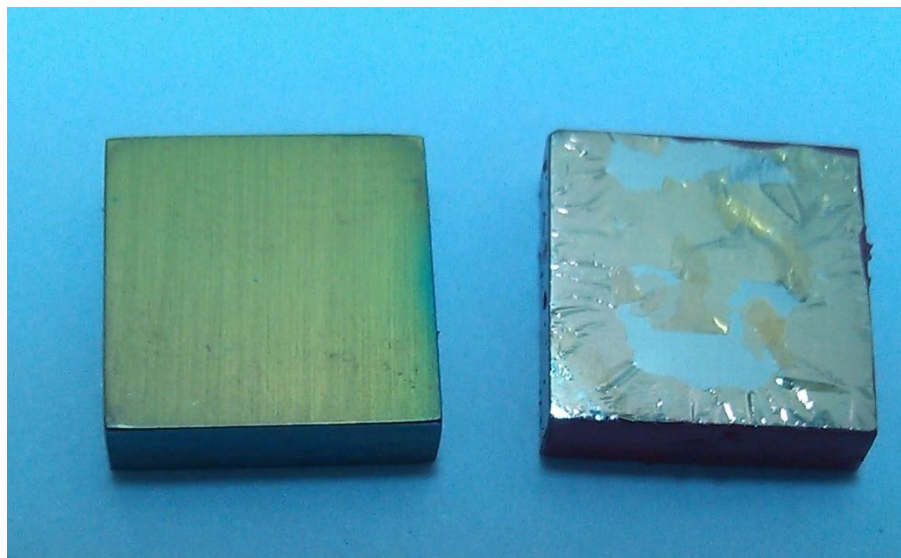
شکل ۴-۳۶- بررسی رفتار خوردگی پوشش TiN به روش کندوپاش برای زیر لایه مولن



شکل ۴-۳۷- بررسی رفتار خوردگی پوشش TiN به روش کندوپاش برای زیر لایه فولاد

نمونه‌های با پوشش TiN به روش کندوپاش پس از قرار گرفتن در محلول آزمون خوردگی در حالت OCP به تدریج دچار خوردگی شدند و تقریباً قبل از ۲۰ دقیقه سطح پوشش برای نمونه‌ها از بین رفت

و پس از شروع آزمون خوردگی تقریباً از زیر لایه بدون پوشش، آزمون خوردگی انجام گرفت.



شکل ۴-۳۸- خوردگی پوشش TiN به روش کندوپاش قبل از شروع آزمون خوردگی در حالت OCP

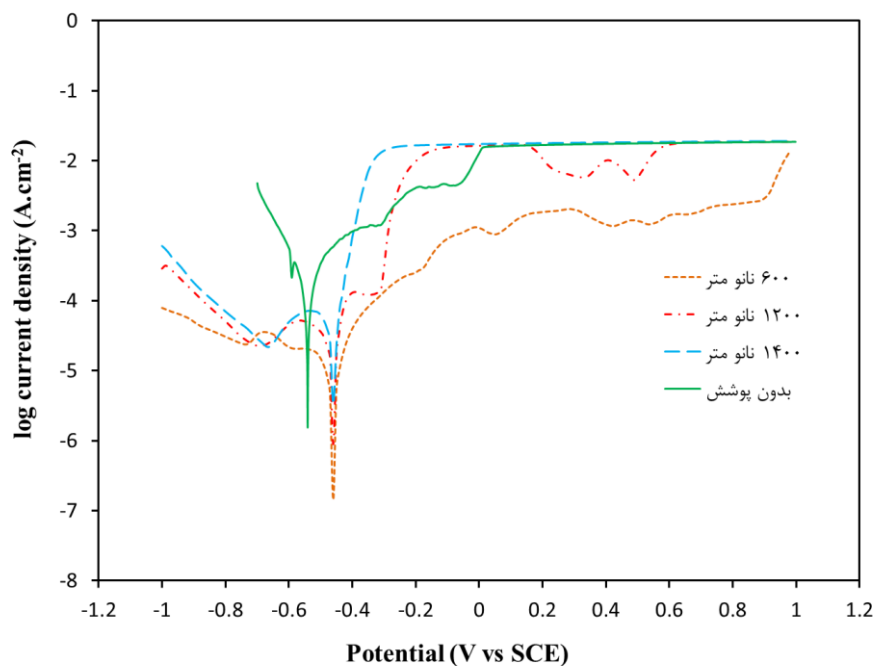
نتایج حاصل از این بررسی، خوردگی شدید پوشش و عدم چسبندگی آن با زیر لایه برای هر دو آلیاژ مونل و فولاد را نشان بود.

جدول ۴-۳- نتایج حاصل از خوردگی پوشش TiN به روش کندوپاش

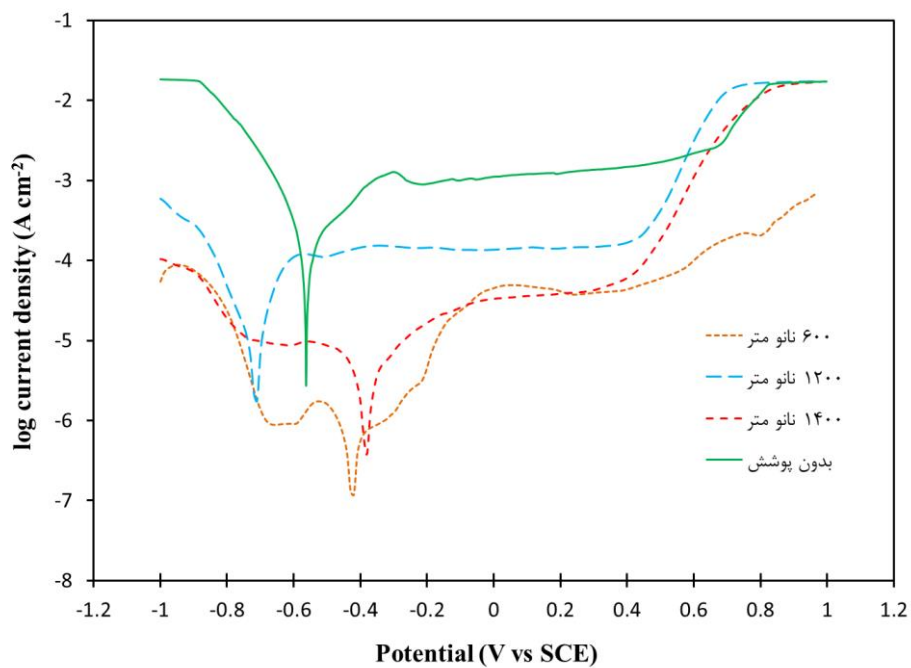
نمونه	V_{corr} (V) vs SCE	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	β_a	β_c
M-SP-200 nm	-۹۲۲	۴۸/۸۵	۰/۰۱	۰/۰۱
M-SP-350 nm	-۹۲۵	۴۲/۳۶	۰/۰۱	۰/۰۱
M-SP-500 nm	-۹۱۸	۹۱/۴۷	۰/۰۱	۰/۰۱
S-Sp-200 nm	-۸۲۱	۸۹/۸۹	۰/۰۱	۰/۰۱
S-SP-350 nm	-۸۶۳	۱۳۷/۴	۰/۰۱	۰/۰۱

۴-۵-۳- بررسی رفتار خوردگی پوشش TiN به روش تبخیر آرک کاتدی

پوشش TiN به روش تبخیر آرک کاتدی به صورت هم‌زمان بر روی هر دو زیر لایه مونل و فولاد صورت گرفت. برای این نمونه‌ها همانند پوشش دهی روش قبل، آزمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک برای بررسی خوردگی انجام گرفت.



شکل ۴-۳۹- بررسی خوردگی پوشش TiN به روش CAE روی زیر لایه مونل



شکل ۴-۴۰- بررسی خوردگی پوشش TiN به روش CAE روی زیر لایه فولاد

نتایج حاصل از این بررسی نشان می‌دهد که پتانسیل خوردگی لایه پوشش‌دار نسبت به حالت بدون پوشش افزایش یافته و همین‌طور جریان خوردگی کاهش یافته است. در نتیجه مقاومت به خوردگی برای

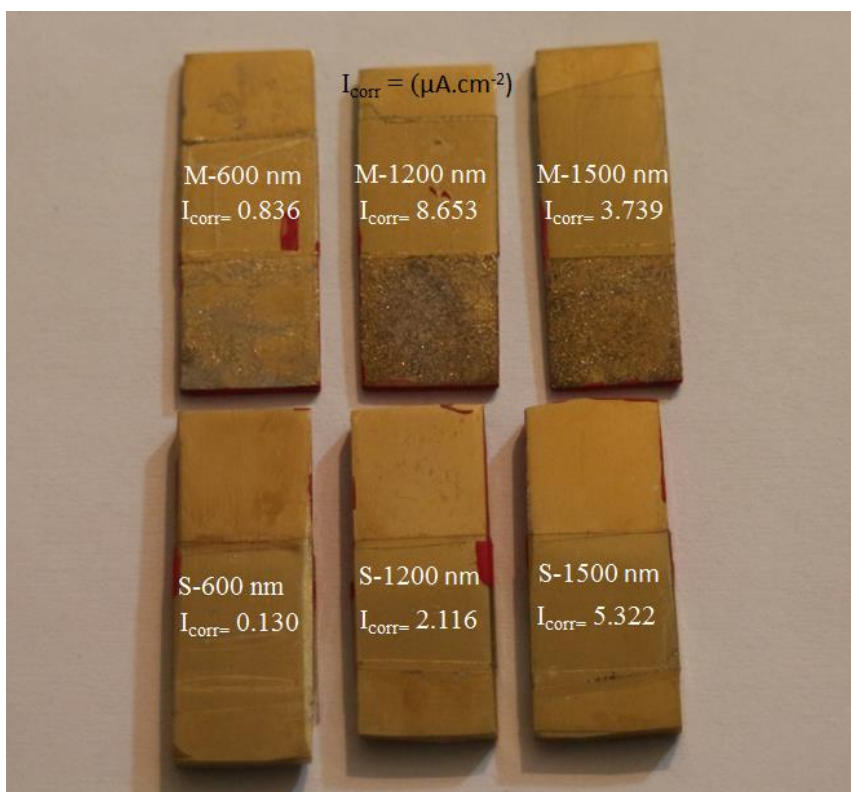
هر دو زیر لایه نسبت به حالت بدون پوشش بهبود یافته است.

جدول ۴-۴- نتایج حاصل از خوردگی پوشش TiN به روش تبخیر آرک کاتدی

نمونه	V_{corr} (V) vs SCE	I_{corr} ($\mu A.cm^{-2}$)	β_a	β_c
M-PVD-600 nm	-۴۶۰	۰/۸۳۶	۰/۰۱	۰/۰۱
M-PVD-1200 nm	-۴۶۰	۸/۶۵۳	۰/۰۲	۰/۰۲
M-PVD-1400 nm	-۴۵۰	۳/۷۳۹	۰/۰۲	۰/۰۲
M-PVD-600 nm	-۴۲۰	۰/۱۳۰	۰/۳۳	۰/۰۴
M-PVD-1200 nm	-۷۱۰	۲/۱۱۶	۰/۱۷	۰/۰۳
M-PVD-1400 nm	-۳۸۰	۵/۳۲۲	۰/۱۰	۰/۰۵

تصویر خوردگی سطح نمونه‌های مونل و فولاد با پوشش پس از آزمون خوردگی نشان دهنده خوردگی

بیشتر برای آلیاژ مونل بود.



شکل ۴-۴- تصویر خوردگی آلیاژ مونل و فولاد پس از آزمون خوردگی

۵- فصل پنجم: بحث

صفحات دوقطبی یکی از اجزای کلیدی پیل سوختی پلیمری است. در گذشته این صفحات از جنس گرافیت و کامپوزیت‌های پایه گرافیتی ساخته می‌شدند. صفحات گرافیتی علی‌رغم مقاومت به خوردگی مناسب و رسانایی بالا و عدم تشکیل لایه‌های اکسیدی دارای معایبی بودند که می‌توان به استحکام پایین، ماشین‌کاری سخت و هزینه ساخت نسبتاً بالا اشاره کرد. این معایب استفاده از این صفحات را در کاربردهای حمل‌ونقل محدود می‌کرد. با توجه به معایب صفحات پایه گرافیتی، بررسی‌های بسیاری برای استفاده از صفحات دوقطبی فلزی انجام گرفت. فلزات به‌عنوان انتخابی مناسب برای ساخت این صفحات در نظر گرفته شدند. فلزات علی‌رغم رسانایی بالا، استحکام بالا، قابلیت استمپ‌پذیری و امکان کاهش ضخامت برای ساخت صفحات دوقطبی نسبت به گرافیت دارای معایبی نیز بودند که می‌توان به تمایل شدید فلزات به خوردگی در محیط پیل سوختی و تشکیل لایه اکسیدی روی سطح این صفحات اشاره کرد.

در تحقیق حاضر آلیاژ مونل به‌عنوان یک انتخاب برای ساخت صفحات دوقطبی در نظر گرفته شد. علاوه بر آلیاژ مونل، از فولاد زنگ نزن ۳۱۶L برای این تحقیق استفاده شد. در مرحله اول تحقیق به‌منظور بررسی مقاومت به خوردگی و مقاومت تماسی برای هر دو آلیاژ، آزمون‌هایی انجام گرفت تا امکان استفاده از این آلیاژها به‌صورت بدون پوشش برای کاربرد در محیط پیل سوختی بررسی شود.

۵-۱- بررسی نتایج حاصل از نمونه‌های بدون پوشش

نتایج آزمون مقاومت تماسی پس از پولیش و چربی‌گیری نمونه، نشان دهنده مقاومت تماسی $m\Omega.cm^2$ برای ۱۰/۰۶ و $m\Omega.cm^2$ ۳۸/۳۰ برای فولاد بود. این مقادیر بسیار نزدیک به مقادیر تعیین‌شده توسط دپارتمان انرژی امریکا بود. مقادیر اندازه‌گیری شده برای فولاد زنگ نزن تطابق خوبی با کار جایی بونگ لی [۳۱] یعنی مقدار $m\Omega.cm^2$ ۲۵/۶ داشت. در بسیاری از مقالات عددهای متفاوتی برای مقاومت تماسی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L گزارش شده است. دلیل تفاوت در این مقادیر می‌تواند مربوط به گریدهای

متفاوت این آلیاژ و شرایط متفاوت آزمون مقاومت تماسی باشد. منظور از شرایط متفاوت آزمون مقاومت تماسی استفاده از کاغذهای کربنی متفاوت، فشارهای اعمالی متفاوت، چربی‌گیری و پولیش سطح قبل از آزمون و اینکه مقاومت تماسی در شرایط شبیه‌سازی پیل سوختی گزارش شده است یا پس استفاده در پیل سوختی گزارش شده باشد همگی از دلایلی است که می‌تواند تأثیرگذار باشد. بنابراین برای شبیه سازی محیط اکسیدی پیل سوختی نمونه‌ها در کوره اتمسفر محیط اکسید شدند و اثر اکسید شدن سطح بر روی مقاومت تماسی آن‌ها بررسی شد.

در پیل‌های سوختی پلیمری در مواقعی که نیاز به شروع سریع است و یا در مواقعی که جریان زیادی از صفحات دوقطبی عبور کند به دلیل مقاومت اهمی بین صفحات و جی‌دی‌ال، به صورت موضعی دما افزایش می‌یابد و این افزایش دما می‌تواند باعث افزایش اکسیداسیون سطح صفحات دوقطبی شود. در ادامه تحقیق اثر اکسید شدن سطح بر روی هر دو زیر لایه تا دمای 300°C بررسی گردید. آلیاژ فولاد تمایل بیشتری به اکسید شدن و آلیاژ مونل تا دمای 200°C تمایل کمتری به اکسید شدن نشان داد و مقدار مقاومت تماسی تا این دما برای آلیاژ مونل در حدود $30/53\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ بود که البته با افزایش دما دچار افزایش مقاومت تماسی شد و مقاومت تماسی برای مونل به $301\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ رسید (شکل ۱۹-۴ و شکل ۴-۲۰) در آزمونی دیگر و در دمای 120°C ، دمای کاری پیل سوختی این بررسی انجام گرفت. نتایج نشان‌دهنده تمایل کمتر اکسید شدن آلیاژ مونل نسبت به فولاد بود ولی باین حال استفاده از این آلیاژ بدون پوشش برای کاربرد در صفحات دوقطبی امکان پذیر نیست.

بررسی اثر اکسید شدن هر دو آلیاژ در کوره اتمسفر محیط نشان دهنده افزایش مقاومت تماسی برای هر دو آلیاژ بود. دلیل این امر تشکیل لایه‌های اکسیدی در سطح هر دو آلیاژ است که باعث افزایش مقاومت تماسی خواهد شد است.

نتایج حاصل از بررسی مقاومت تماسی برای کلیه نمونه‌های بدون پوشش نشان‌دهنده کاهش مقاومت تماسی در اثر افزایش فشار اعمالی است و دلیل آن به این خاطر است که افزایش فشار تماس، باعث نزدیک‌تر شدن جی‌دی‌ال و صفحات دوقطبی می‌شود و تعداد نقاط زبر در تماس با یکدیگر افزایش یافته

و افزایش سطح تماس واقعی بین جی‌دی‌ال و صفحات دوقطبی باعث کاهش مقاومت تماسی خواهد شد.

نتایج حاصل از بررسی رفتار خوردگی آلیاژ مونل و فولاد بدون پوشش نشان دهنده مقاومت به خوردگی بهتر آلیاژ مونل بود (جدول ۴-۲). البته در مقایسه رفتار شاخه آندی، آلیاژ فولاد رفتار بهتری از خود نشان داد. زیرا در آلیاژ مونل با افزایش پتانسیل دو حالت نیمه پسیو ناپایدار به وجود آمد ولی برای فولاد یک حالت پسیو پایدار مشاهده شد. حالت پسیو در شاخه آندی نشان‌دهنده تشکیل لایه اکسیدی بر روی سطح این صفحات است. دلیل اینکه این حالت پسیو به سرعت از بین می‌رود چسبندگی ضعیف لایه پسیو تشکیل‌شده با زیر لایه و در نتیجه از بین رفتن این لایه پسیو و افزایش جریان خوردگی است.

نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک تطابق خوبی با کار عمرانی و همکاران [۸۹] داشت. دانسیته جریان خوردگی در این تحقیق برای فولاد ۳۱۶L مقدار $12/88 \mu\text{Acm}^{-2}$ گزارش شده است که با مقدار $8/3 \mu\text{Acm}^{-2}$ در کار این محققین تطابق خوبی دارد.

زیر لایه فولاد در مقایسه با زیر لایه مونل در شرایط آندی حالت پسیواسیون بیشتری را از خود نشان می‌دهد که در نتیجه باعث کاهش جریان خوردگی در شاخه آندی خواهد شد (شکل ۴-۳۴ و شکل ۴-۳۵) شاید دلیل این امر وجود کروم باشد که به دلیل شکل‌گیری اکسید کروم روی سطح نمونه باعث به وجود آمدن یک حالت پسیو شده و در حالت آندی از نمونه فولاد در برابر خوردگی محیط محافظت بیشتری می‌کند.

نتایج حاصل از بررسی اثر اکسید شدن آلیاژ فولاد و مونل در دمای 300°C نشان دهنده کاهش پتانسیل خوردگی، افزایش شدید جریان خوردگی برای هر دو زیر لایه اکسید شده و در نتیجه کاهش چشمگیر در مقاومت به خوردگی هر دو زیر لایه بود. دلیل این امر عدم چسبندگی لایه اکسیدی شکل‌گرفته روی سطح فولاد و مونل برای حالتی است که در کوره و دمای 300°C درجه اکسید شوند (جدول ۴-۲).

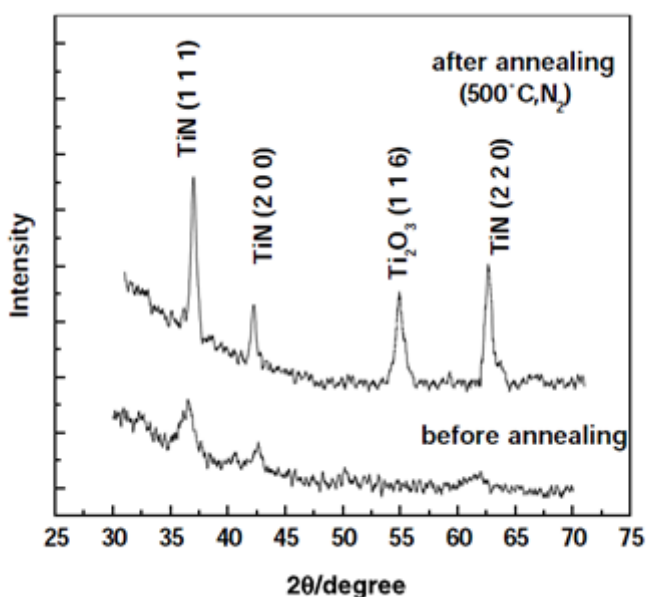
نتایج حاصل از بررسی مقاومت تماسی و مقاومت به خوردگی نشان دهنده این بود که هر دو آلیاژ برای به کارگیری در صفحات دوقطبی پیل سوختی نیازمند پوشش می باشند. لذا در ادامه تحقیق اصلاح سطح به وسیله پوشش سرامیکی و هادی انجام شد.

برای جلوگیری از خوردگی و عدم تشکیل لایه اکسیدی روی سطح مونل و فولاد از پوشش TiN استفاده شد. TiN یک پوشش سرامیکی مقاوم به خوردگی است و رفتار الکتریکی مشابه فلز را دارد.

۵-۲- بررسی نتایج پوشش TiN به روش کندوپاش

بررسی نتایج حاصل از مقاومت تماسی برای هر دو زیر لایه با پوشش TiN به روش کندوپاش نشان دهنده افزایش مقاومت تماسی برای هر دو آلیاژ نسبت به زیر لایه بدون پوشش بود. دلیل این امر بهینه نبودن شرایط پوشش دهی است که با توجه به رنگ سطح نمونه‌ها پس از پوشش دهی و ایجاد رنگ‌های متفاوت بر روی نمونه‌ها می توان به این موضوع پی برد (شکل ۴-۲۶). همچنین دلیل دیگر این امر تعداد بالای نمونه‌ها در هر مرحله از پوشش دهی می تواند باشد که با توجه به آزمایشگاهی بودن دستگاه کندوپاش و کوچک بودن منطقه بهینه برای پوشش دهی، انتظار می رود نمونه‌هایی که در فاصله دور تری از شرایط یکنواخت پوشش دهی بوده دچار نایکنواختی بیشتری شده‌اند. با توجه به یکسان بودن پارامترهای پوشش دهی بر روی هر دو زیر لایه و پوشش دهی به صورت هم‌زمان انتظار بر این بود پوشش یکسان ایجاد شده به گونه‌ای باشد که مقاومت تماسی برای هر دو زیر لایه مشابه به یکدیگر باشد ولی نتایج نشان داد مقاومت تماسی آلیاژ مونل نسبت به فولاد، کمتر است. دلیل این امر می تواند تمایل بیشتر اکسید شدن سطح فولاد نسب به مونل باشد. علاوه بر این بسیاری از محققین افزایش دمای زیر لایه و اعمال ولتاژ بایاس منفی را در پوشش دهی TiN به روش کندوپاش مؤثر می دانند و گزارش کرده‌اند که افزایش دما و ولتاژ بایاس منفی می تواند باعث افزایش موبیلیته اتم‌ها و در نتیجه باعث ایجاد ساختار فشرده و کریستالی تر شود [۸۱، ۹۰]. در نتیجه پوشش دهی در دمای محیط و عدم اعمال ولتاژ بایاس منفی می تواند یکی دیگر از دلایل خواص نامطلوب پوشش TiN شکل گرفته به روش کندوپاش

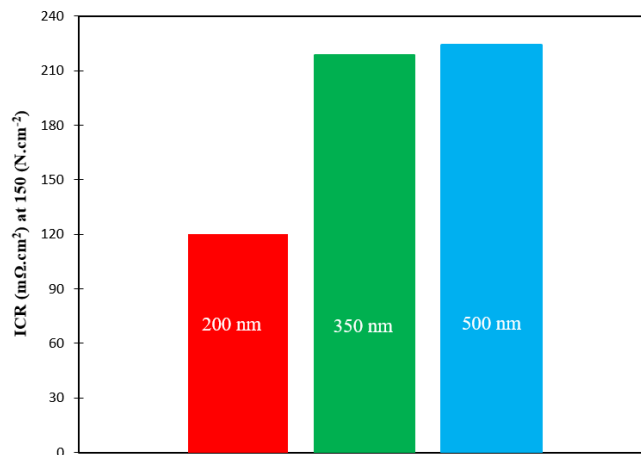
باشد. نتایج بررسی اشعه ایکس از پوشش TiN به روش کندوپاش تنها نشان دهنده پیک‌های مربوط به زیر لایه بود و دلیل این امر می‌تواند به دلیل آمورف بودن پوشش باشد. بسیاری از محققین از جمله وانگ و همکاران [۹۱] گزارش کرده‌اند که اعمال عملیات حرارتی پس از پوشش دهی TiN به روش کندوپاش می‌تواند در افزایش رسانایی و افزایش درجه کریستالی پوشش تأثیرگذار باشد. آن‌ها همچنین گزارش کردند افزایش دمای کریستالی از 400°C شروع و در 700°C به بهترین حالت خود می‌رسد.



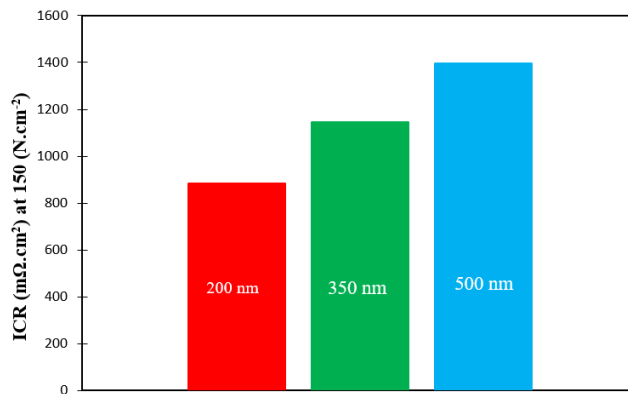
شکل ۵-۱- نتایج حاصل از آنالیز پراش اشعه ایکس قبل و بعد عملیات حرارتی [۹۱]

بنابراین در ادامه تحقیق، پوشش TiN به روش کندوپاش تحت اتمسفر خلأ و دمای 700°C درجه آنیل شد. نتایج حاصل از عملیات حرارتی تأثیری بر روی میکرو ساختار پوشش نداشت و پس از آنیل، آنالیز پراش اشعه ایکس تنها نشان دهنده پیک‌های مربوط به زیر لایه فولاد و مونل بود (شکل ۴-۳ و شکل ۴-۲).

نتایج حاصل از بررسی مقاومت تماسی، نشان‌دهنده افزایش مقاومت تماسی با افزایش ضخامت پوشش برای هر دو زیر لایه بود. دلیل این امر افزایش ضخامت پوشش و در نتیجه افزایش مقاومت الکتریکی پوشش است.



شکل ۵-۲- بررسی اثر ضخامت پوشش TiN به روش کندوپاش روی آلیاژ مونل



شکل ۵-۳- بررسی اثر ضخامت پوشش TiN به روش کندوپاش روی آلیاژ فولاد

بررسی نتایج خوردگی از پوشش TiN به روش کندوپاش نشان‌دهنده افزایش جریان خوردگی و کاهش پتانسیل خوردگی برای این پوشش نسبت به نمونه بدن پوشش، برای هر دو زیر لایه بود (جدول ۳-۴). دلیل این امر می‌تواند به خاطر، بهینه نبودن شرایط پوشش دهی، عدم چسبندگی خوب پوشش با زیر لایه، عیوب میکرو ساختاری در پوشش از جمله حفرهای سوزنی در سطح نمونه و همچنین تنش پسماند بالا برای این نمونه‌ها باشد. (شکل ۴-۳۸) تصویر نمونه قبل از شروع آزمون خوردگی را نشان می‌دهد. مشاهده شد که پوشش نمونه در حالت OCP تمایل بالایی به خوردگی داشته و تقریباً قبل از ۲۰ دقیقه از بین می‌رود. نتایج حاصل از این بررسی بر روی زیر لایه فولاد و مونل به یک صورت بود. دلیل اینکه رفتار خوردگی نمونه‌های پوشش‌دار پس از بین رفتن پوشش مشابه رفتار خوردگی نمونه بدون پوشش نیست، می‌تواند به این دلیل باشد که نمونه‌های بدون پوشش قبل از شروع آزمون خوردگی

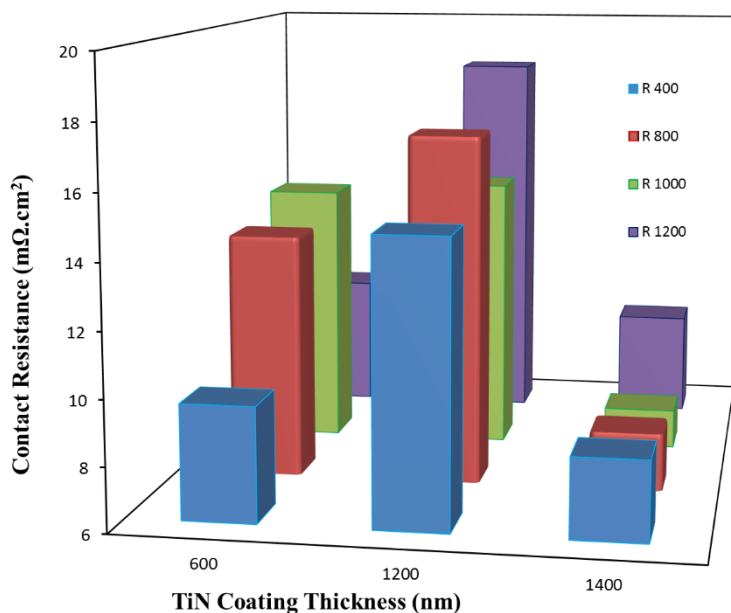
به مدت ۲۰ دقیقه در حالت OCP قرار گرفته بودند ولی نمونه‌های پوشش‌دار پس از بین رفتن پوشش آن‌ها، بلافاصله مورد آزمون خوردگی قرار گرفتند و به دلیل سریع بودن واکنش‌های پلاریزاسیون در ابتدای آزمون خوردگی و عدم ایجاد شرایط پایدار نمونه با الکترولیت، سرعت واکنش‌های خوردگی بالا بوده و این امر در (شکل ۴-۳۶ و شکل ۴-۳۷) به خوبی نشان داده شده است. نمونه فولاد با ضخامت ۳۵۰ نانومتر در دو مرحله تمایل به پسیو شدن را از خود نشان می‌دهد ولی باین حال با افزایش پتانسیل، لایه پسیو شکل گرفته از بین می‌رود و این نمونه در دانسیته جریان بالاتری پسیو می‌شود و رفتار خوردگی مشابه نمونه بدون پوشش را از خود نشان می‌دهد.

با توجه به اینکه پوشش TiN به روش کندوپاش الزامات مورد نیاز برای صفحات دوقطبی را برآورده نکرد (مقاومت تماسی $> 1 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ و مقاومت به خوردگی $> 1 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$) و علاوه بر این باعث بدتر شدن شرایط نمونه‌های بدون پوشش شد، لذا استفاده از یک روش پوشش‌دهی صنعتی برای ادامه تحقیق در نظر گرفته شد تا پوشش با شرایط بهینه‌تری اعمال شود. به همین دلیل از روش پوشش دهی رسوب فیزیکی بخار با فناوری آرک کاتدی استفاده گردید که امکان اعمال ولتاژ بایاس منفی و دما حین پوشش دهی وجود داشت.

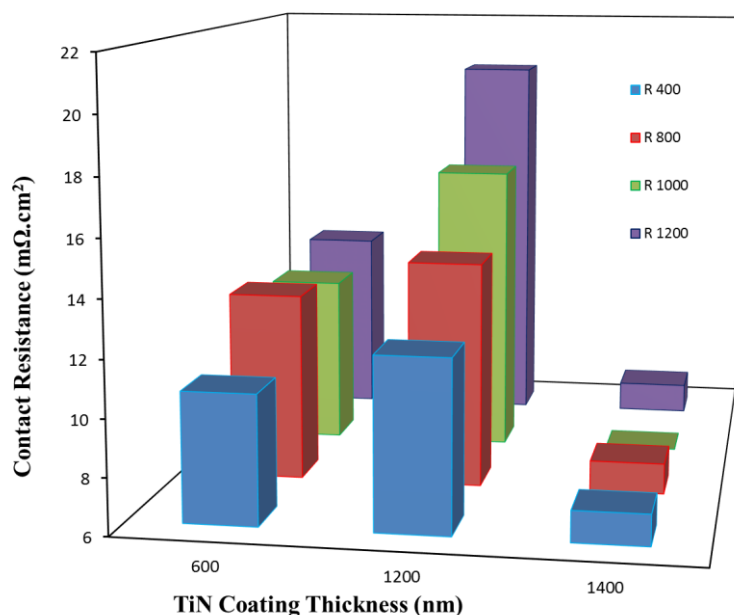
۵-۳- بررسی نتایج حاصل از پوشش TiN به روش تبخیر آرک کاتدی

بررسی نتایج حاصل از پوشش TiN به روش تبخیر آرک کاتدی نشان‌دهنده بهبود چشمگیر در مقایسه با پوشش به روش کندوپاش بود. کلیه پوشش‌ها بر روی هر دو زیر لایه دارای رنگ طلایی و ظاهری کاملاً یکنواخت بودند. بررسی نتایج مقاومت تماسی بر روی هر دو زیر لایه نشان دهنده نزدیک شدن مقادیر مقاومت تماسی به مقادیر تعریف شده‌ی دپارتمان انرژی امریکا بود. در مورد هر دو زیر لایه پوشش TiN باعث بهبود مقاومت تماسی شد. آزانجاییکه مقاومت الکتریکی هر دو زیر لایه تفاوت چندانی با یکدیگر نداشته و پوشش به صورت یکنواخت و با شرایط کاملاً بهینه بر روی هر دو زیر لایه اعمال شده است، تفاوت چندانی در مقاومت تماسی دو زیر لایه دیده نمی‌شود. این موضوع نشان دهنده این است

که رفتار مقاومت تماسی برای هر دو زیر لایه در پوشش‌های با ضخامت یکسان، مشابه یکدیگر است. در ادامه به‌منظور بررسی اثر ضخامت پوشش به روش تبخیر آرک کاتدی، نمونه‌هایی که دارای زبری‌های مشخصی قبل از پوشش‌دهی بودند با یکدیگر مقایسه و اثر ضخامت پوشش بر روی این نمونه‌ها بررسی شد. بررسی اثر ضخامت بر روی هر دو زیر لایه نشان‌دهنده این بود که ابتدا مقاومت تماسی با افزایش ضخامت پوشش تا 1200 nm دچار افزایش شده و پس از آن افزایش ضخامت پوشش تا 1400 nm باعث کاهش مقاومت تماسی می‌شود.



شکل ۴-۵- بررسی اثر ضخامت پوشش TiN به روش تبخیر آرک کاتدی روی مقاومت تماسی آلیاژ مومل



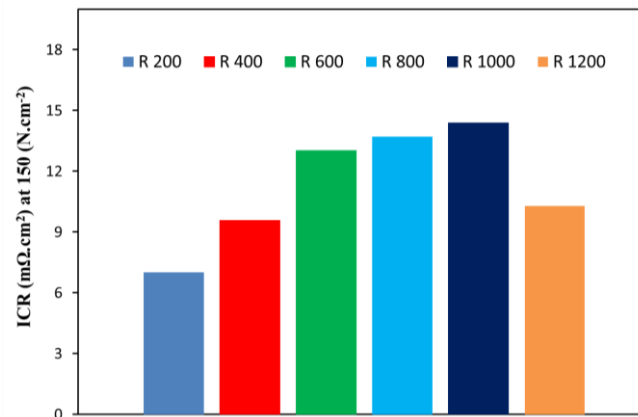
شکل ۵-۵- بررسی اثر ضخامت پوشش TiN به روش تبخیر آرک کاتدی روی مقاومت تماسی آلیاژ فولاد

دلیل کاهش مقاومت تماسی با افزایش ضخامت می‌تواند به دو دلیل باشد.

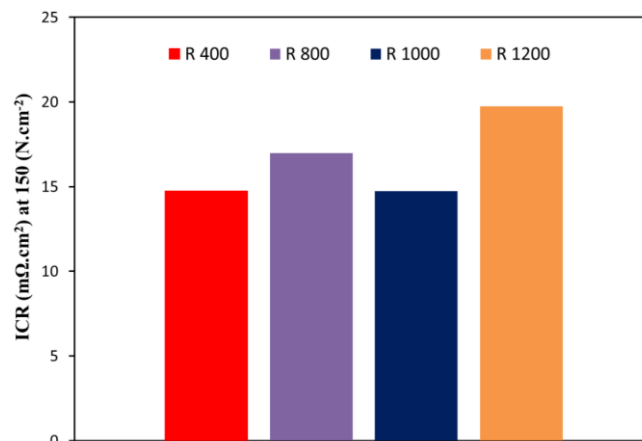
- در ضخامت‌های کم پوشش، نیتروژن تمایل بیشتری به نفوذ در زیر لایه دارد ولی در ضخامت‌های بیشتر پوشش، تمایل نیتروژن به نفوذ در زیر لایه کمتر شده است.
- با توجه به نتایج آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس مشخص می‌شود که با افزایش ضخامت پوشش درصد نیتروژن پوشش کمتر شده و استوکیومتری پوشش به سمت تشکیل پوشش Ti_2N می‌رود.

در ادامه تحقیق با توجه به یکی از اهداف پروژه که بررسی اثر زبری سطح زیر لایه قبل از پوشش دهی بود سطوحی که با کاغذهای سنباده مختلف پولیش شده مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج حاصل از بررسی زبری زیر لایه‌ها قبل پوشش دهی نشان‌دهنده این بود که پوشش بر روی سطوح خشن‌تر، دارای مقاومت تماسی کمتری است و همچنین با افزایش ضخامت پوشش تأثیر زبری بر روی مقاومت تماسی کمتر خواهد شد که این موضوع با افزایش ضخامت پوشش تا ۱۴۰۰ نانومتر از بین می‌رود. دلیل این امر می‌تواند به این خاطر باشد که سطوح خشن‌تر، در

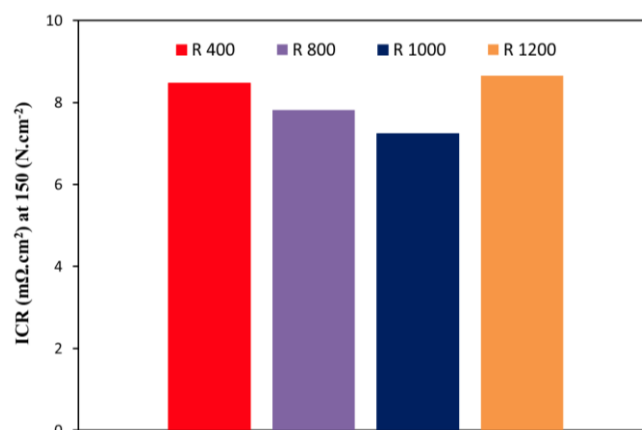
جهت گیری پوشش نقش داشته و پوشش نهایی با سطح خشن تری را ایجاد خواهند کرد همچنین سطح خشن زیر لایه قبل از پوشش دهی می تواند باعث افزایش سطح مؤثر تماس زیر لایه با پوشش شود یعنی در یک سطح مقطع ثابت، تماس زیر لایه با پوشش افزایش پیدا کرده است که این امر می تواند باعث افزایش رسانایی بیشتر برای پوشش گردد.



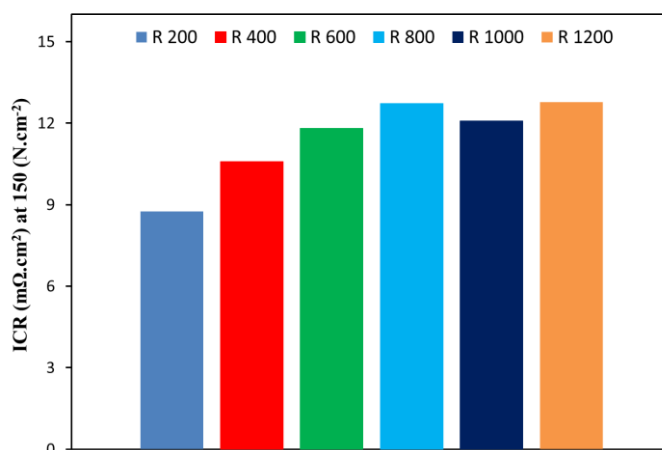
شکل ۵-۶- بررسی اثر زبری زیر لایه مونل بر روی مقاومت تماسی پوشش ۶۰۰ نانومتر به روش CAE



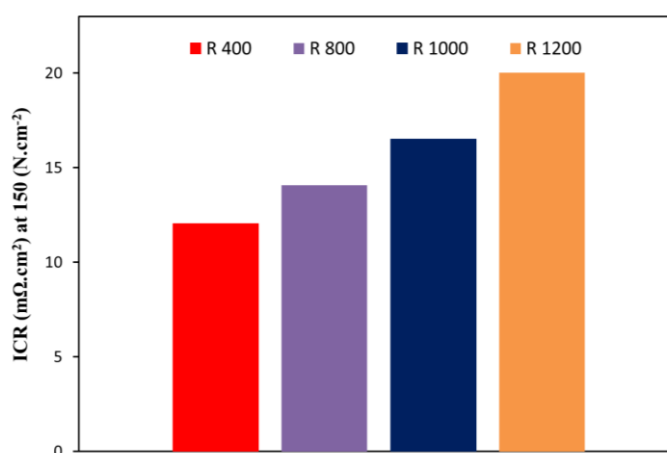
شکل ۵-۷- بررسی اثر زبری زیر لایه مونل بر روی مقاومت تماسی پوشش ۱۲۰۰ نانومتر به روش CAE



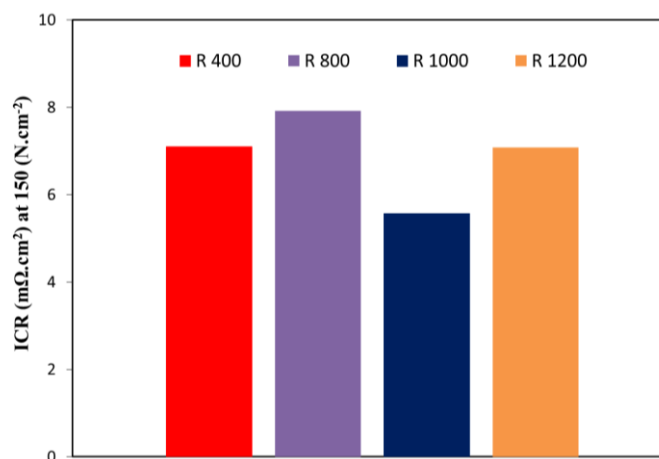
شکل ۵-۸- بررسی اثر زبری زیر لایه مونل بر روی مقاومت تماسی پوشش ۱۴۰۰ نانومتر به روش CAE



شکل ۵-۹- بررسی اثر زبری زیر لایه فولاد بر روی مقاومت تماسی پوشش ۶۰۰ نانومتر به روش CAE



شکل ۵-۱۰- بررسی اثر زبری زیر لایه فولاد بر روی مقاومت تماسی پوشش ۱۲۰۰ نانومتر به روش CAE



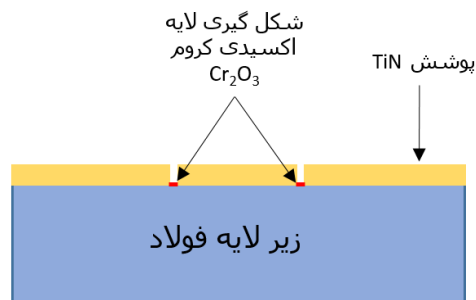
شکل ۵-۱۱- بررسی اثر زبری زیر لایه فولاد بر روی مقاومت تماسی پوشش ۱۴۰۰ نانومتر به روش CAE

نتایج حاصل از بررسی خوردگی پوشش TiN به روش تبخیر آرک کاتدی نشان دهنده این بود که پوشش دهی بر روی هر دو زیر لایه نسبت به روش کندوپاش دارای چسبندگی بهتر، مقاومت به خوردگی بهتر هستند.

تقریباً آلیاژ فولاد و مونل هر دو یک پتانسیل خوردگی را از خود نشان می‌دهند (جدول ۴-۴). دلیل این امر شباهت پوشش روی سطح این زیر لایه‌ها و عدم تأثیرپذیری زیر لایه بر روی پتانسیل خوردگی است زیرا سطح در تماس با الکترولیت پوشش است نه زیر لایه.

در مورد جریان خوردگی ولی موضوع کمی متفاوت‌تر است. با بررسی رفتار خوردگی شاخه آندی برای زیر لایه مونل متوجه می‌شویم حالت پسیو شدن برای پوشش اتفاق نمی‌افتد و با افزایش پتانسیل، جریان خوردگی به شدت افزایش می‌یابد (شکل ۴-۳۹). این موضوع نشان‌دهنده این است که خوردگی در پوشش صورت گرفته و الکترولیت از طریق حفره‌های سوزنی در سطح پوشش نفوذ کرده است و باعث ایجاد تماس با زیر لایه شده است که در نتیجه باعث خوردگی در فصل مشترک پوشش و زیر لایه شده است. خوردگی در فصل مشترک زیر لایه و پوشش موجب کنده شدن پوشش از سطح زیر لایه و منجر به افزایش شدید در جریان خوردگی شده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه مونل با پوشش TiN به خوبی خوردگی اتفاق افتاده را روی سطح نمونه نشان می‌دهد (شکل ۴-۸). آلیاژ مونل با پوشش TiN در ابتدای آزمون خوردگی رفتار خوردگی مناسبی را از خود نشان می‌دهد ولی به طور کل با افزایش پتانسیل اعمالی و نفوذ الکترولیت از حفره‌های سوزنی موجود در سطح پوشش باعث ایجاد خوردگی حفره‌ای می‌شود و این امر باعث جدا شدن سطح پوشش از زیر لایه و افزایش جریان خوردگی خواهد شد.

در مورد نمونه فولاد با پوشش TiN به روش تبخیر آرک کاتدی، پتانسیل خوردگی و جریان خوردگی نسبت به نمونه بدون پوشش بهبود یافته است (جدول ۴-۴). با بررسی شاخه آندی در این نمونه‌ها مشاهده می‌شود کلیه پوشش‌ها دارای دامنه وسیع‌تری از حالت پسیو شدن نسبت به زیر لایه مونل بوده و با افزایش پتانسیل، پوشش تمایل بیشتری به پسیو شدن از خود نشان می‌دهد (شکل ۴-۴۰). دلیل این امر می‌تواند ایجاد لایه پسیو Cr_2O_3 باشد که باعث جلوگیری خوردگی در فصل مشترک زیر لایه و پوشش شده است.



شکل ۵-۱۲- تشکیل اکسید کروم در سطح فولاد و جلوگیری از خوردگی سطح نمونه

تصویر نمونه‌های فولاد و مونل پس از آزمون خوردگی نشان دهنده خوردگی قابل مشاهده برای آلیاژ مونل بوده است ولی برای فولاد با چشم غیرمسلح این خوردگی قابل مشاهده نیست. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پس از آزمون خوردگی نشان دهنده این موضوع است که خوردگی برای هر دو زیر لایه اتفاق افتاده است و شدت این خوردگی برای زیر لایه مونل نسبت به فولاد بیشتر است (شکل ۴-۷ و شکل ۴-۸). خوردگی اتفاق افتاده برای فولاد نشان دهنده این بود که خوردگی به صورت سطحی روی پوشش اتفاق می‌افتد و خوردگی در امتداد سطح ادامه پیدا می‌کند.

البته خوردگی شدید پوشش در مدت زمان یک ساعت آزمون پلاریزاسیون به معنی عدم امکان استفاده از این آلیاژها برای به کارگیری در پیل سوختی نیست. زیرا آزمون پلاریزاسیون یک آزمون تسریع یافته است که در مدت زمان کوتاه رفتار خوردگی را نشان می‌دهد و محیط واقعی پیل سوختی به صورت محلول اسیدی ۰/۵ مولار اسید سولفوریک نیست. در این مورد بررسی نرخ خوردگی اطلاعات بهتری از رفتار پوشش می‌دهد. در مورد پوشش ۶۰۰ نانومتر برای هر دو زیر لایه، رفتار خوردگی به گونه‌ای بود که با الزامات دپارتمان انرژی آمریکا تطابق داشت. دانسیته جریان خوردگی برای مونل $0.836 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ و برای فولاد $0.130 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ بود و در مورد نمونه فولاد، مشاهده شد که رفتار خوردگی بهتر از آلیاژ مونل است.

دلیل افزایش مقاومت به خوردگی برای فولاد می‌تواند به دلیل تشکیل لایه اکسید سطحی در فصل مشترک زیر لایه و پوشش باشد که از خوردگی جلوگیری خواهد کرد. بررسی نتایج آنالیز پراش اشعه

ایکس نشان دهنده این بود که پوشش TiN به روش تبخیر آرک کاتدی برای هر دو زیر لایه تشکیل شده است و جهت گیری ترجیحی پوشش روی صفحات (۱۱۱) است. به دلیل ضخامت کم پوشش، الگوی پراش شامل پیک‌های زیر لایه بود و نشان دهنده این موضوع است که آنالیز صرفاً از سطح پوشش انجام نگرفته است. شدت پیک‌های حاصل از پوشش TiN نشان دهنده میزان مناسب کریستاله شدن پوشش بر روی هر دو زیر لایه مونل و فولاد است. همچنین الگوی پراش نشان دهنده‌ی این بود پوشش از درجه کریستالی خوبی برخوردار است و شدت پیک‌های تشکیل شده بر روی هر دو زیر لایه تقریباً مشابه یکدیگر است.

نتایج حاصل از پوشش دهی به روش تبخیر آرک کاتدی نشان داد بهترین نمونه برای آلیاژ مونل هم به لحاظ خوردگی و مقاومت تماسی، نمونه‌ی با پوشش ۶۰۰ نانومتر با زبری زیر لایه ۲۰۰ است که مقاومت تماسی برای این نمونه در حدود $7 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ و مقاومت به خوردگی برای آن $0.836 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ است. همچنین برای فولاد بهترین نمونه مربوط به پوشش با ضخامت ۶۰۰ نانومتر و زبری سطح ۲۰۰ بود که مقاومت تماسی آن $8.74 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ و مقاومت به خوردگی آن $0.130 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ گزارش شده است. نتایج حاصل از این تحقیق در مقایسه با کار سایر محققین به صورت جدول زیر است.

مرجع	مقاومت تماسی ($\text{m}\Omega.\text{cm}^2$)	جریان خوردگی ($\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$)	روش پوشش دهی	زیر لایه/پوشش
-	۷	۰/۸۳۶	CAE-PVD	TiN/مونل
-	۸/۷۴	۰/۱۳۰	CAE-PVD	TiN /فولاد
[۸۹]	۵	۱/۴	PF ^۱	TiN/فولاد
[۸۶]	۳۰	۴/۰۷	EBPVD ^۲	TiN فولاد
[۹۲]	۲۰	۴۳/۳	PVD	آلومینیوم/TiN

در پایان دلیل استفاده از روش متفاوتی که برای انجام آزمون مقاومت تماسی نمونه‌های پوشش دار در این تحقیق استفاده شده است بیان خواهد شد.

۱ - Plasma Focus

۲ - Electron Beam Physical Vapor Deposition (EBPVD)

۵-۴- بررسی روش وانگ- دیوایز و روش مورد استفاده قرار گرفته در این تحقیق

برای بدست آوردن مقاومت تماسی

در روش وانگ- دیوایز با فرض اینکه مقاومت تماسی برای نمونه‌ی دارای دو سطح پوشش محاسبه شود کاملاً صحیح است ولی برای حالتی که یک طرف نمونه پوشش داشته شده باشد روش درستی نیست. زیرا مقاومت تماسی سطح بدون پوشش کاملاً متفاوت از سطح پوشش دار است و به دلیل اینکه مقاومت کلی چیدمان شامل هر دو مقاومت از سطح نمونه است، سطح بدون پوشش در انجام محاسبات ایجاد خطا خواهد کرد. در تحقیق حاضر به دلیل اینکه امکان پوشش دهی بر روی هر دو سطح نمونه وجود نداشت، آزمون مقاومت تماسی باید به گونه‌ای انجام می‌گرفت تا میزان خطا به کمترین مقدار برسد. در نتیجه با اعمال تغییراتی در نحوه انجام آزمون، مقاومت تماسی برای سطح نمونه‌ها انجام گرفت که در ادامه به توضیح و دلیل استفاده از این روش پرداخته خواهد شد.

اگر بخواهیم فرمول (۳-۴) را بازنویسی کنیم خواهیم داشت:

$$2 R_{BP/GDL} = (R_{T1} - R_{T2}) \quad (۱-۵)$$

در این حالت از تفریق مقاومت ستاپ اول از مقاومت ستاپ دوم تقسیم بر ۲، مقاومت تماسی پوشش با جی‌دی‌ال بدست خواهد آمد درحالی‌که اگر سمت دیگر دارای پوشش نباشد این کار درست نیست. می‌توان فرمول (۳-۷) را به صورت زیر نوشت:

$$R_{uncoated/GDL} + R_{coated/GDL} = (R_{T1} - R_{T2}) \quad (۲-۵)$$

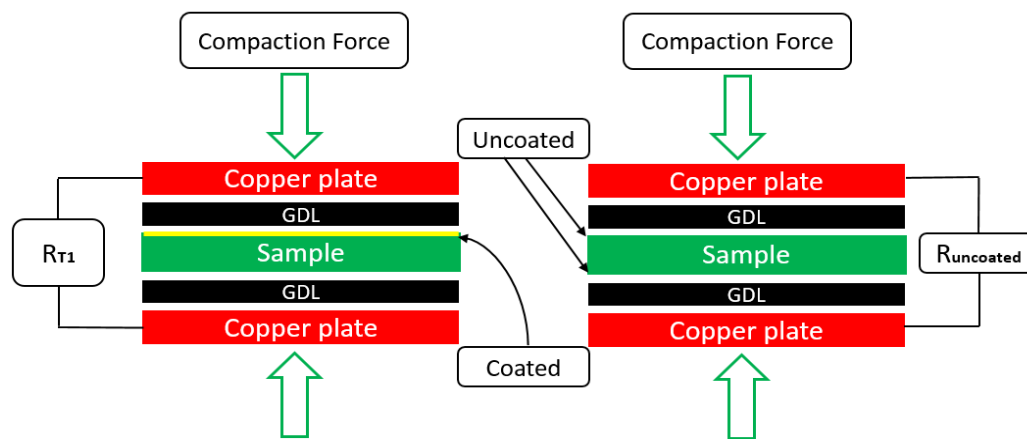
از آنجایی که مقاومت $R_{uncoated/GDL}$ و $R_{coated/GDL}$ با یکدیگر متفاوت است، نمی‌توان هر دو را یک مقدار برابر در نظر گرفت و از تقسیم طرف دوم معادله بر ۲، مقدار مقاومت تماسی را برای پوشش به دست آورد. بنابراین برای حل این مشکل می‌توان از دو روش استفاده گردد.

در روش اول می‌توان دو طرف یک نمونه بدون پوشش را با یک سنباده مشخص پولیش کرد و یکبار مقاومت تماسی را برای حالت بدون پوشش محاسبه نمود. (روش مورد استفاده قرار گرفته در این تحقیق

برای بررسی مقاومت تماسی نمونه‌های بدون پوشش). در ادامه برای کلیه نمونه‌ها از همان پولیش برای سمت بدون پوشش استفاده کرد و در نهایت مقاومت تماسی برای سطح پوشش‌دار به صورت مقابل حساب گردد.

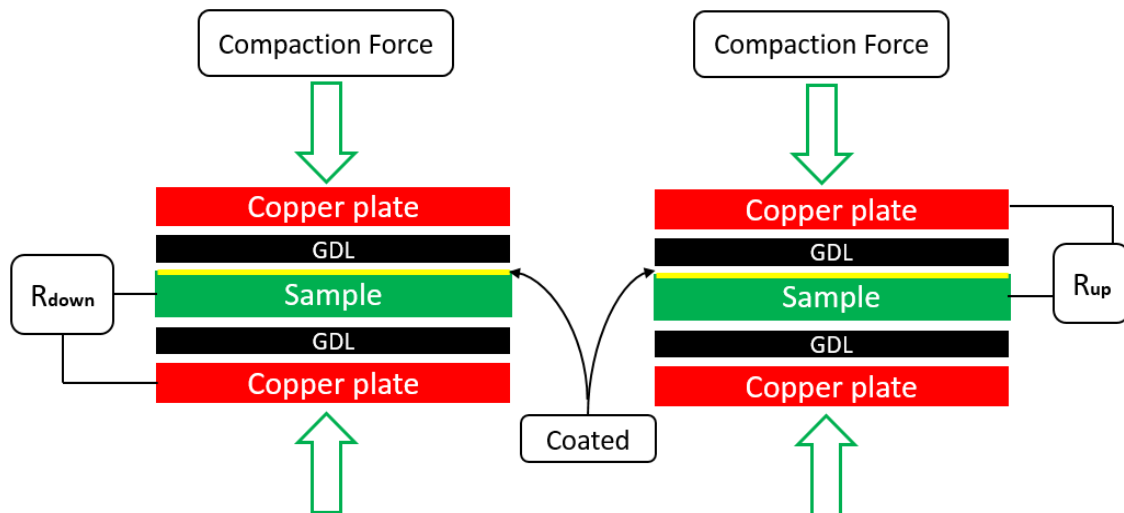
$$R_{\text{coated/GDL}} = (R_{T1} - R_{T2} - R_{\text{uncoated/GDL}}) \quad (3-5)$$

البته این روش نیز دارای مشکلاتی است که می‌توان به عدم یکسان بودن پولیش سطح برای کلیه نمونه‌ها اشاره کرد. در نتیجه مقاومت تماسی برای سطوح بدون پوشش هر نمونه مقدارهای متفاوتی خواهد بود.



شکل ۵-۱۳- تصویر چیدمان مورد استفاده در روش اول برای نمونه دارای یک سطح پوشش

روش دوم که برای حل این مشکل در این تحقیق در نظر گرفته شده است نسبت به روش اول سریع‌تر و دقیق‌تر است. در این روش، کاری که انجام می‌گیرد نحوه اتصال متفاوت گیره‌های کلپین کلیپس دستگاه میلی اهم‌تر است. به این صورت R_{T1} مطابق شکل ۳-۹ محاسبه می‌گردد. در حالت بعد گیره یک‌بار به بدنه نمونه و صفحه مس بالا و یک‌بار دیگر به صفحه مس پایین و بدنه نمونه متصل می‌شود. شکل شماتیک برای حالت دوم به صورت زیر است.



شکل ۵-۱۴- تصویر چیدمان مورد استفاده در روش دوم برای نمونه‌های دارای یک سطح پوشش

در این حالت R_{T1} و R_{T2} را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$R_{T1} = (R_{up} + R_{Down}) \quad (۴-۵)$$

$$R_{T2} = 2R_{Cu} + 2R_{Cu/GDL} + R_{GDL} \quad (۵-۵)$$

$$R_{up} = R_{Cu} + R_{Cu/GDL} + R_{GDL} + R_{coated/GDL} \quad (۶-۵)$$

$$R_{down} = R_{Cu} + R_{Cu/GDL} + R_{GDL} + R_{uncoated/GDL} \quad (۷-۵)$$

با صرفه نظر کردن از مقاومت R_{GDL} در فرمول (۵-۵) و (۶-۵) می‌توان R_{T2} به صورت زیر در نظر گرفت:

$$0.5 R_{T2} = R_{Cu} + R_{Cu/GDL} \quad (۸-۵)$$

می‌توان $R_{coated/GDL}$ را به صورت مقابل محاسبه نمود:

$$R_{coated/GDL} = R_{up} - (R_{Cu} + R_{Cu/GDL}) \quad (۹-۵)$$

$$R_{coated/GDL} = R_{up} - (0.5 R_{T2}) \quad (۱۰-۳)$$

از برتری این روش نسبت به روش وانگ و دیوایز می‌توان به این موضوع اشاره کرد که در روش وانگ-

دیوایز از مقاومت بالک جی‌دی‌ال به طور کامل صرفه نظر شده است ولی در این روش، آزمون مقاومت

تماسی با دقت بیشتری انجام شده است.

۶- فصل ششم: نتیجه گیری

۶-۱- نتیجه گیری

- ۱- نتایج آزمون اکسیداسیون در کوره نشان می‌دهد که هر دو زیر لایه مونل و فولاد در محیط اکسیدی پیل سوختی پلیمری دچار خوردگی خواهند شد و مقاومت تماسی برای این صفحات افزایش خواهد یافت. همچنین نتایج حاصل از آزمون خوردگی و مقاومت تماسی نشان داد زیر لایه مونل مقاومت تماسی کمتر و مقاومت به خوردگی بهتری از فولاد دارد ولی با این حال استفاده از این آلیاژ بدون پوشش برای بکارگیری به‌عنوان صفحات دوقطبی امکان‌پذیر نیست.
- ۲- نتایج آنالیز خوردگی و مقاومت تماسی در نمونه‌های پوشش داده به روش کندوپاش نشان‌دهنده افزایش مقاومت تماسی و کاهش مقاومت به خوردگی برای هر دو زیر لایه بود. پوشش تشکیل شده در این روش آمورف بوده و خواص مطلوبی را از خود نشان نمی‌دهد. همچنین عملیات حرارتی تأثیری بر روی افزایش رسانایی و کریستالی شدن پوشش نداشت. کمترین میزان مقاومت تماسی و دانسیته جریان خوردگی در پوشش با ضخامت ۲۰۰ نانومتر مشاهده شد و این مقادیر برای زیر لایه مونل $97 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ ، $48/85 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ و برای زیر لایه فولاد $\text{m}\Omega.\text{cm}^2$ 882 ، $89/89 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ گزارش شد.
- ۳- در پوشش دهی به روش تبخیر آرک کاتدی مشاهده شد با افزایش ضخامت پوشش، استوکیومتری پوشش دچار تغییر خواهد شد و استوکیومتری متفاوت تأثیر زیادی در خواص نهایی پوشش خواهد داشت.
- ۴- نتایج حاصل از پوشش TiN به روش تبخیر آرک کاتدی نشان‌دهنده بهبود مقاومت تماسی برای هر دو زیر لایه بود. افزایش ضخامت پوشش باعث کاهش مقاومت تماسی شد. همچنین افزایش زبری زیر لایه در کاهش مقاومت تماسی می‌تواند تأثیر گذار باشد.
- ۵- نتایج حاصل از پوشش دهی به روش تبخیر آرک کاتدی نشان داد برای ساخت صفحات دوقطبی بهترین گزینه از آلیاژ مونل می‌تواند نمونه با ضخامت ۶۰۰ نانومتر و زبری زیر لایه ۲۰۰ باشد که دارای مقاومت تماسی $7 \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ و دانسیته جریان خوردگی $0/836 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ است.

همچنین برای فولاد بهترین گزینه می‌تواند نمونه‌ی با ضخامت ۶۰۰ نانومتر و زبری زیر لایه ۲۰۰ باشد که داری مقاومت تماسی $۸/۷۴ \text{ m}\Omega.\text{cm}^2$ و مقاومت به خوردگی آن $۰/۱۳۰ \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ است.

۶- با توجه به مقاومت به خوردگی بهتر فولاد و قیمت نسبتاً پایین تر این آلیاژ نسبت مونل، فولاد در مقایسه با زیر لایه مونل برای کاربرد در صفحات دوقطبی مناسب تر است.

۶-۲- پیشنهاد برای کارهای آینده

۱- بررسی تغییرات شرایط پوشش دهی TiN همانند افزایش دمای زیر لایه، تغییر نسبت گازهای

ورودی نیتروژن و آرگون

۲- استفاده از پوشش‌های چندلایه سرامیکی

۳- بررسی صفحات دوقطبی با دانسیته پایین همانند آلومینیوم و تیتانیوم

۴- بررسی پوشش‌های نیکل فسفر برای پوشش دهی صفحات دوقطبی فلزی

۵- ساخت پیل سوختی پلیمری و بررسی آزمون خوردگی و تماسی پس از استفاده در شرایط واقعی

پیل سوختی پلیمری

۷- فهرست منابع

- [1] Freris, L. and D. Infield, *Renewable energy in power systems*. 2008: John Wiley & Sons.
- [2] Pérez-Lombard, L., J. Ortiz, and C. Pout, *A review on buildings energy consumption information*. *Energy and buildings*, 2008. 40(3): p. 394-398.
- [3] Commission, E.-E. , *Green Paper–Towards a European strategy for the security of energy supply*. European Commission DG Energy and Transport, COM (2000), 2001. 769.
- [4] Cox, P.M., et al., *Acceleration of global warming due to carbon-cycle feedbacks in a coupled climate model*. *Nature*, 2000. 408(6809): p. 184-187.
- [5] Solomon, S., et al., *Irreversible climate change due to carbon dioxide emissions*. *Proceedings of the national academy of sciences*, 2009: p. pnas. 0812721106.
- [6] Barbir, F. and P.F. Cells, *Theory and Practice*. *Sustainable World Series*. 2005, Academic Press.
- [7] Veziroğlu, T.N. and S. Şahi, *21st Century's energy: Hydrogen energy system*. *Energy conversion and management*, 2008. 49(7): p. 1820-1831.
- [8] Karimi, S., et al., *A review of metallic bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells: materials and fabrication methods*. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2012.
- [9] Larminie, J., A. Dicks, and M.S. McDonald, *Fuel cell systems explained*. Vol. 2. 2003: Wiley New York.
- [10] Wang, Y., et al., *Fabrication and characterization of micro PEM fuel cells using pyrolyzed carbon current collector plates*. *Journal of Power Sources*, 2010. 195(15): p. 4796-4803.
- [11] ; Available from: www.intelligent-energy.com.
- [12] Giddey, S., F. Ciacchi, and S. Badwal, *Design, assembly and operation of polymer electrolyte membrane fuel cell stacks to 1 kW e capacity*. *Journal of power sources*, 2004. 125(2): p. 155-165.
- [13] Grove, W.R., *XLII. On a small voltaic battery of great energy; some observations on voltaic combinations and forms of arrangement; and on the inactivity of a copper positive electrode in nitro-sulphuric acid*. 1839.
- [14] Schönbein, C.F., *Beobachtungen über chemische Veränderungen, welche Salpetersäure, Weingeist und Aether unter dem gedoppelten Einflusse des Volta'schen Stromes und des Platins erleiden*. *Annalen der Physik*, 1839. 123(8): p. 563-583.
- [15] Faghri, A. and Z. Guo, *Challenges and opportunities of thermal management issues related to fuel cell technology and modeling*. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2005. 48(19): p. 3891-3920.
- [16] Taherian, R., *A review of composite and metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cell: Materials, fabrication, and material selection*. *Journal of Power Sources*, 2014. 265: p. 370-390.
- [17] Hussaini, I. and C. Wang, *Measurement of relative permeability of fuel cell diffusion media*. *Journal of Power Sources*, 2010. 195(12): p. 3830-3840.
- [18] Kocha, S., et al., *Handbook of Fuel Cells, Vol. 3*. 2003, John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, NJ.
- [19] Arvay, A., et al., *Characterization techniques for gas diffusion layers for proton*

- exchange membrane fuel cells—A review*. Journal of Power Sources, 2012. 213: p. 317-337.
- [20] Wang, X., et al., *Micro-porous layer with composite carbon black for PEM fuel cells*. Electrochimica Acta, 2006. 51(23): p. 4909-4915.
- [21] Xu, C., T. Zhao, and Y. He, *Effect of cathode gas diffusion layer on water transport and cell performance in direct methanol fuel cells*. Journal of Power Sources, 2007. 171(2): p. 268-274.
- [22] Wilson ,M.S., J.A. Valerio, and S. Gottesfeld, *Low platinum loading electrodes for polymer electrolyte fuel cells fabricated using thermoplastic ionomers*. Electrochimica Acta, 1995. 40(3): p. 355-363.
- [23] Litster, S. and G. McLean, *PEM fuel cell electrodes*. Journal of Power Sources, 2004. 130(1): p. 61-76.
- [24] Friedmann, R., *Optimization of the cathode catalyst layer composition of a PEM fuel cell using a novel 2-step preparation method*. 2009, University of Kansas.
- [25] Gottesfeld, S. and T.A. Zawodzinski, *Polymer electrolyte fuel cells*. Advances in electrochemical science and engineering, 1997. 5: p. 195-302.
- [26] Tamayol, A., F. McGregor, and M. Bahrami. *Through-Plane Gas Permeability of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Gas Diffusion Layers*. in ASME 2011 9th International Conference on Fuel Cell Science, Engineering and Technology collocated with ASME 2011 5th International Conference on Energy Sustainability. 2011. American Society of Mechanical Engineers.
- [27] Weidner, J.W., V.A. Sethuraman, and J.W. Van Zee ,*Membrane Electrode Assembly*. Electrochemical Society Interface, 2003: p. 41.
- [28] Li, X. and I. Sabir, *Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs*. International Journal of Hydrogen Energy, 2005. 30(4): p. 359-371.
- [29] Tsuchiya, H. and O .Kobayashi, *Mass production cost of PEM fuel cell by learning curve*. International Journal of Hydrogen Energy, 2004. 29(10): p. 985-990.
- [30] Kumagai, M., et al., *Corrosion behavior of austenitic stainless steels as a function of pH for use as bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells*. Electrochimica Acta, 2008. 53(12): p. 4205-4212.
- [31] Lee, J.-B. and I.H. Oh, *Corrosion characteristics and interfacial contact resistances of TiN and CrN coatings deposited by PVD on 316L stainless steel for polymer electrolyte membrane fuel cell bipolar plates*. Corrosion Science and Technology, 2013. 12(4): p. 171-178.
- [32] Marcinkoski, J., J.P. Kopasz, and T.G. Benjamin, *Progress in the US DOE fuel cell subprogram efforts in polymer electrolyte fuel cells*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. 33(14): p. 3894-3902.
- [33] Silva, R., et al., *Surface conductivity and stability of metallic bipolar plate materials for polymer electrolyte fuel cells*. Electrochimica Acta, 2006. 51(17): p. 3592-3598.
- [34] Lee, S.-J., et al., *Corrosion-resistant component for PEM fuel cells*. Journal of Power Sources, 2004. 131(1): p. 162-168.
- [35] Blunk, R., et al., *Polymeric composite bipolar plates for vehicle applications*. Journal of Power Sources, 2006. 156(2): p. 151-157.
- [36] Tawfik, H., Y. Hung, and D. Mahajan, *Bipolar Plate Durability and Challenges*. Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation, 2011: p. 249.
- [37] Feng, K., et al., *Conductive amorphous carbon-coated 316L stainless steel as bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells*. international journal of

- hydrogen energy, 2009. 34(16): p. 6771-6777.
- [38] Hermann, A., T. Chaudhuri, and P. Spagnol, *Bipolar plates for PEM fuel cells: a review*. International Journal of Hydrogen Energy, 2005. 30(12): p. 1297-1302.
- [39] Tawfik, H., Y. Hung, and D. Mahajan, *Metal bipolar plates for PEM fuel cell—a review*. Journal of Power Sources, 2007. 163(2): p. 755-767.
- [40] Mehta, V. and J.S. Cooper, *Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing*. Journal of Power Sources, 2003. 114(1): p. 32-53.
- [41] Davies, D., et al., *Bipolar plate materials for solid polymer fuel cells*. Journal of Applied Electrochemistry, 2000. 30(1): p. 101-105.
- [42] Wang, H., M.A. Sweikart, and J.A. Turner, *Stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, 2003. 115(2): p. 243-251.
- [43] Wang, H. and J.A. Turner, *Ferritic stainless steels as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells*. Journal of Power Sour, 2004. 115(2): p. 193-200.
- [44] Wang, Y. and D.O. Northwood, *Effects of O₂ and H₂ on the corrosion of SS316L metallic bipolar plate materials in simulated anode and cathode environments of PEM fuel cells*. Electrochimica Acta, 2007. 52(24): p. 6793-6798.
- [45] Wilson, M.S., et al. *PEMFC stacks for power generation*. in *Proceedings of the 1999 US DOE Hydrogen Program Review*. 1999. Citeseer.
- [46] Nikiforov, A., et al., *Corrosion behaviour of construction materials for high temperature steam electrolyzers*. International Journal of hydrogen energy, 2011. 36(1): p. 111-119.
- [47] Mahabunphachai, S., Ö.N. Cora, and M. Koç, *Effect of manufacturing processes on formability and surface topography of proton exchange membrane fuel cell metallic bipolar plates*. Journal of Power Sources, 2010. 195(16): p. 5269-5277.
- [48] Borup, R.L. and N.E. Vanderborgh. *Design and testing criteria for bipolar plate materials for PEM fuel cell applications*. in *MRS Proceedings*. 1995. Cambridge Univ Press.
- [49] Brady, M.P., et al., *Preferential thermal nitridation to form pin-hole free Cr-nitrides to protect proton exchange membrane fuel cell metallic bipolar plates*. Scripta Materialia, 2004. 50(7): p. 1017-1022.
- [50] Kimble, M.C., A.S. Woodman, and E.B. Anderson. *Characterization of corrosion-protective methods for electrically conductive coatings on Aluminum*. in *AESF SUR FIN-PROCEEDINGS-*. 1999. AMERICAN ELECTROPLATERS AND SURFACE FINISHERS SOCIETY INC.
- [51] Wind, J., et al., *Metallic bipolar plates for PEM fuel cells*. Journal of Power Sources, 2002. 105(2): :p. 256-260.
- [52] Woodman, A., et al. *Development of corrosion-resistant coatings for fuel cell bipolar plates*. in *AESF SUR FIN-PROCEEDINGS-*. 1999. AMERICAN ELECTROPLATERS AND SURFACE FINISHERS SOCIETY INC.
- [53] Hentall, P.L., et al., *New materials for polymer electrolyte membrane fuel cell current collectors*. Journal of Power Sources, 1999. 80(1): p. 235-241.
- [54] Zhang, D., et al., *Corrosion behavior of TiN-coated stainless steel as bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell*. International Journal of Hydrogen Energy, 2010. 35(8): p. 3721-3726.
- [55] Li, M., et al., *Corrosion behavior of TiN coated type 316 stainless steel in simulated PEMFC environments*. Corrosion science, 2004. 46(6): p. 1369-1380.
- [56] Cho, E., et al., *Performance of a 1kW-class PEMFC stack using TiN-coated 316*

- stainless steel bipolar plates*. Journal of Power Sources, 2005. 142(1): p. 177-183.
- [57] Brady, M.P., et al., *Cost-effective surface modification for metallic bipolar plates*. 2006: National Renewable Energy Laboratory.
- [58] Brady, M.P., et al., *Growth of Cr-Nitrides on commercial Ni–Cr and Fe–Cr base alloys to protect PEMFC bipolar plates*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. 32(16): p. 3778-3788.
- [59] Fu, Y., et al., *Optimized Cr-nitride film on 316L stainless steel as proton exchange membrane fuel cell bipolar plate*. international journal of hydrogen energy, 2009. 34(1): p. 453-458.
- [60] Hung, Y., K. El-Khatib, and H. Tawfik, *Testing and evaluation of aluminum coated bipolar plates of PEM fuel cells operating at 70 C*. Journal of Power Sources, 2006. 163(1): p. 509-513.
- [61] Natesan, K. and R. Johnson, *Corrosion resistance of chromium carbide coatings in oxygen-sulfur environments*. Surface and Coatings Technology, 1987. 33: p. 341-351.
- [62] Ren, Y. and C. Zeng, *Corrosion protection of 304 stainless steel bipolar plates using TiC films produced by high-energy micro-arc alloying process*. Journal of Power Sources, 2007. 171(2): p. 778-782.
- [63] El-Enin, S.A.A., et al., *New electroplated aluminum bipolar plate for PEM fuel cell*. Journal of Power Sources, 2008. 177(1): p. 131-136.
- [64] Yoon, W., et al., *Evaluation of coated metallic bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, 2008. 179(1): p. 265-273.
- [65] Joseph, S., et al., *Conducting polymer-coated stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC)*. International Journal of Hydrogen Energy, 2005. 30(12): p. 1339-1344.
- [66] Lee, S.-J., C.-H. Huang, and Y.-P. Chen, *Investigation of PVD coating on corrosion resistance of metallic bipolar plates in PEM fuel cell*. Journal of Materials Processing Technology, 2003. 140(1): p. 688-693.
- [67] Holm, R. and E. Holm, *Electric contacts handbook*. 1958: Springer.
- [68] Sharvin, Y.V., *On the possible method for studying fermi surfaces*. Zh. Eksperim. i Teor. Fiz., 1965. 48.
- [69] Kogut, L. and K. Komvopoulos, *Electrical contact resistance theory for conductive rough surfaces*. Journal of Applied Physics, 2003. 94(5): p. 3153-3162.
- [70] Wu, Z., et al., *An improved model for predicting electrical contact resistance between bipolar plate and gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, 2008. 182(1): p. 265-269.
- [71] Zhou, Y., et al., *A micro-scale model for predicting contact resistance between bipolar plate and gas diffusion layer in PEM fuel cells*. Journal of Power Sources, 2007. 163(2): p. 777-783.
- [72] Zhou, P., et al., *Effect of nonuniformity of the contact pressure distribution on the electrical contact resistance in proton exchange membrane fuel cells*. international journal of hydrogen energy, 2011. 36(10): p. 6039-6044.
- [73] Shores, D. and G. Deluga, *Basic materials corrosion issues*. Handbook of Fuel Cells, 2003.
- [74] Hwang, J.-J. and H.-S. Hwang, *Parametric studies of a double-cell stack of PEMFC using Grafoil™ flow-field plates*. Journal of Power Sources, 2002. 104(1): p. 24-32.

- [75] Makkus, R.C., et al., *Use of stainless steel for cost competitive bipolar plates in the SPFC*. Journal of power sources, 2000. 86(1): p. 274-282.
- [76] Kim, J., et al., *Effect of alloying elements on the contact resistance and the passivation behaviour of stainless steels*. Corrosion Science, 2002. 44(4): p. 635-655.
- [77] Kraytsberg, A., M. Auinat, and Y. Ein-Eli, *Reduced contact resistance of PEM fuel cell's bipolar plates via surface texturing*. Journal of Power Sources, 2007. 164(2): p. 697-703.
- [78] Tarniowy, A., R. Mania, and M. Rekas, *The effect of thermal treatment on the structure, optical and electrical properties of amorphous titanium nitride thin films*. Thin Solid Films, 1997. 311(1): p. 93-100.
- [79] Duyar, Ö., C. Koçum, and H.Z. Durusoy, *Preparation and Optimization of High Quality TiN Films*. Turkish Journal of Physics, 2004. 27(6): p. 519-528.
- [80] WIRE CUT. Available from: WWW.NNC.IR
- [81] Popovic, M., M. Novakovic, and N. Bibic, *Annealing effects on the properties of TiN thin films*. PROCESSING AND APPLICATION OF CERAMICS, 2015. 9(2): p. 67-71.
- [82] Tsai, S.-Y., et al., *The characteristics and performance of electroless nickel and immersion Au plated aluminum alloy bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, 2012. 214: p. 51-58.
- [83] Choi, H., et al., *(Titanium, chromium) nitride coatings for bipolar plate of polymer electrolyte membrane fuel cell*. Journal of Power Sources, 2009. 189(2): p. 966-971.
- [84] Omrani, M., M. Habibi, and M.S.M. Birjandi, *Enhanced electrical conductivity of two layers AlN–TiN coating on SS316L as bipolar plate using plasma focus device*. International Journal of Hydrogen Energy, 2016. 41(9): p. 5028-5036.
- [85] Turan, C., Ö.N. Cora, and M. Koç, *Contact resistance characteristics of coated metallic bipolar plates for PEM fuel cells—investigations on the effect of manufacturing*. international journal of hydrogen energy, 2012. 37 : (13) p. 18187-18204.
- [86] Wang, L., et al., *Corrosion properties and contact resistance of TiN, TiAlN and CrN coatings in simulated proton exchange membrane fuel cell environments*. Journal of Power Sources, 2010. 195(12): p. 3814-3821.
- [87] Zhang, L., et al., *Estimation of contact resistance in proton exchange membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, 2006. 162(2): p. 1165-1171.
- [88] Dundar, F., et al., *Corrosion resistance characteristics of stamped and hydroformed proton exchange membrane fuel cell metallic bipolar plates*. Journal of Power sources, 2010. 195(11): p. 3546-3552.
- [89] Omrani, M., et al., *Improvement of corrosion and electrical conductivity of 316L stainless steel as bipolar plate by TiN nanoparticle implantation using plasma focus*. International journal of hydrogen energy, 2012. 37(19): p. 14676-14686.
- [90] Ponon, N.K., et al., *Effect of deposition conditions and post deposition anneal on reactively sputtered titanium nitride thin films*. Thin Solid Films, 2015. 578: p. 31-37.
- [91] Wang, J., W. Liu, and T. Mei, *The effect of thermal treatment on the electrical properties of titanium nitride thin films by filtered arc plasma method*. Ceramics international, 2004. 30(7): p. 1921-1924.
- [92] Li, Z., et al., *Investigation of single-layer and multilayer coatings for aluminum*

bipolar plate in polymer electrolyte membrane fuel cell. international journal of hydrogen energy, 2014. 39(16): p. 8421-8430.

Abstract

Proton Exchange Membrane (PEM) fuel cells are electrochemical devices that convert chemical energy of a fuel directly into electrical energy. Bipolar plate is the key components in PEM fuel cells. Metallic bipolar plate is one of the good choices using as BPs in PEM fuel cells. The most important disadvantage of BPs is the low corrosion resistance and formation of oxide layers in their surface that cause to increase interfacial contact resistance and consequently decrease in PEM fuel cells efficiency. In this study, Monel alloy and SS 316L is chosen to investigate corrosion and electrical properties as BPs. X-ray fluorescence, X-ray Diffraction, Scanning electron Microscope to investigate the morphology, Interfacial contact resistance and Corrosion resistance by potentiodynamic polarization method was conducted to investigate BPs Properties. Substrate was conducted in different temperature to investigate of oxidation properties. Results of oxidation show that contact resistance of both alloys will be increased. So, titanium nitride coating is used to avoid of oxide layer formation and increase corrosion resistance. The coating is implemented by R.F magnetron sputtering and cathodic arc evaporation-PVD methods. In this study, roughness effect of substrate surface and coating thickness is investigated on the contact resistance of coating. Titanium nitride coating by sputtering method increases the substrate contact resistance and also due to its poor adhesion to substrate, it decreases the corrosion resistance. Coating by CAE-PVD shows improvement in contact resistance and increase in corrosion resistance with compare to sputtering method. Result of CAE-PVD shows that best candidate of monel alloy for making BPs is the sample with 600 nm coating thickness and substrate roughness 200 that contain $7 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ICR and corrosion current density of $0.836 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Also for the stainless steel the best candidate is the sample with 600 nm thickness and Substrate roughness 200 that contain $8.74 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ ICR and $0.130 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ corrosion current density.

Keywords: PEM Fuel Cells, Bipolar plate, Monel alloy, Stainless steel 316L, TiN, R.F magnetron sputtering, Cathodic arc evaporation-PVD, Contact resistance, Corrosion resistance



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

**Investigation of electrical and corrosion properties of metallic
bipolar plates made of monel alloy and stain less steel coated by TiN
used for PEM fuel cells**

By: Mohammad Matboo Ghorbani

Supervisor:

Dr. Reza Taherian

Advisor:

Dr. Majid Mohammadi

September 2016