

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

حامد رشتچی\*، مرتضی شمعیان و کیوان رئیسی  
دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۰۱/۱۸ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۵/۰۹/۰۳)

**چکیده** - صفحات دوقطبی فولاد زنگ‌نزن گزینه‌ای مناسب جهت به کارگیری در پیل سوختی پلیمری هستند، لیکن با توجه به دمای کاری ۸۰ درجه سانتی‌گراد و محیط اسیدی و خورنده پیل سوختی پلیمری، برای افزایش پایداری و عمر مفید صفحات دوقطبی فلزی نیاز است تا سطح آنها با اعمال پوشش‌های هادی الکتریسیته و مقاوم به خوردگی محافظت شود. در این پژوهش، با اعمال پوشش‌های Ni-Mo-P و Ni-Mo به روش رسوب‌دهی الکتریکی بر صفحه دوقطبی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L، مقاومت به خوردگی بهبود و تشکیل لایه‌های اکسیدی روی سطح زیرلایه که عامل افزایش مقاومت الکتریکی است، کاهش یافته و عملکرد صفحات دوقطبی پیل بهبود یافت. بررسی‌های انجام شده شامل مطالعات ریزساختاری و فازی برای بررسی ترکیب پوشش‌های اعمالی، آزمون ولتاژتری سیکلی جهت بررسی رفتار الکتروشیمیایی، آزمون ترشوندگی سطح پوشش‌ها جهت تعیین میزان آبگریزی، آزمون مقاومت تماسی برای تعیین مقاومت الکتریکی پوشش و آزمون پلاریزاسیون پیل سوختی جهت بررسی عملکرد صفحات دوقطبی در شرایط کاری در یک سلول پیل سوختی است. در نهایت نتایج نشان دادند که پوشش‌های فوق به‌طور مؤثری خوردگی و مقاومت الکتریکی تماسی فولاد زنگ‌نزن را کاهش دادند.

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

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

H. Rashtchi\*, K. Raeissi and M. Shamanian

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

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

\* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: h.rashtchi@gmail.com

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

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

## ۱- مقدمه

پیل‌های سوختی فن‌آوری جدیدی برای تولید انرژی هستند که بدون ایجاد آلودگی‌های زیست‌محیطی و صوتی، از طریق یک واکنش الکتروشیمیایی بین یون هیدروژن (به‌عنوان سوخت) که پس از اکسیداسیون اتم هیدروژن و تبدیل آن به یون هیدروژن در سمت آند و عبور یون‌های تولید شده از مسیر الکترولیت و ترکیب با اکسیژن (به‌عنوان عامل اکسنده) در سمت کاتد، انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند [۱]. یکی از اجزای مهم پیل سوختی پلیمری، صفحه دوقطبی است که وظیفه اتصال تک سل‌های پیل، توزیع یکنواخت سوخت و اکسیدان در پیل و انتقال الکتروسیسته تولید شده به مدار خارجی را بر عهده دارد [۲]. هدایت الکتریکی بالا و مقاومت عالی در برابر خوردگی از مهم‌ترین ویژگی‌هایی هستند که صفحات دوقطبی حتماً باید دارا باشند که رنج مجاز مقادیر آنها توسط انجمن انرژی آمریکا تدوین شده است [۲-۴]. نسل اول صفحات دوقطبی از جنس گرافیت غیرمتخلخل ساخته شدند که دارای هدایت الکتریکی و پایداری شیمیایی مطلوب در محیط‌های خورنده بودند. اما این مواد ترد، شکننده و فاقد استحکام مکانیکی و قابلیت ماشین‌کاری مطلوب بودند. به‌همین دلیل صفحات دوقطبی کامپوزیتی بر پایه ذرات پلیمری و گرافیتی جایگزین صفحات گرافیتی شدند. این دسته از صفحات دوقطبی خواص مکانیکی و قابلیت ماشین‌کاری بهتری نسبت به نسل اول داشتند. لیکن هدایت الکتریکی آنها با توجه به اینکه پلیمرها عموماً مواد عایق هستند، بسیار کاهش یافت. بنابراین ماده‌ای به‌عنوان جایگزین مناسب گرافیت مورد نیاز بود تا ضمن استحکام مکانیکی مطلوب، پایداری شیمیایی و هدایت الکتریکی بالایی نیز داشته باشد. به همین دلیل صفحات دوقطبی فلزی به‌عنوان جایگزین دیگری به جای صفحات گرافیتی مطرح شدند [۲، ۵، ۶]. با وجود هدایت الکتریکی بالا، مهم‌ترین نقطه ضعف آنها مقاومت ضعیف در برابر خوردگی در محیط خورنده و اسیدی پیل

سوختی است. خوردگی صفحات دوقطبی فلزی باعث نفوذ یون‌های مخرب و آلاینده نظیر  $Fe^{2+}$  از زیرلایه فلزی به محیط پیل و نیز تشکیل لایه اکسیدی روی سطح و متعاقباً کاهش هدایت الکتریکی می‌شود [۶-۸]. به‌علاوه، علیرغم تأثیر زیاد مقاومت به خوردگی و مقاومت تماسی صفحات دوقطبی در توان خروجی پیل، تأثیر آلودگی غشاء پیل توسط نفوذ یون‌های فلزی صفحات دوقطبی پایه فلزی نباید نادیده گرفته شود. چنگ و همکاران [۹] در تحقیقی، سه منبع ایجاد آلودگی در غشاء در پیل سوختی را بررسی کردند. نتایج نشان دادند که ناخالصی‌های کاتیونی پس از خوردگی صفحات دوقطبی فلزی، صفحات ابتدایی و انتهایی و یا حتی از سیستم لوله‌کشی پیل می‌تواند آزاد شوند. در همین راستا کولیر [۱۰] حضور یون‌های  $Cu^{+2}$ ،  $Fe^{+3}$  و دیگر یون‌ها را در غشاء پیل سوختی پس از ۱۰۰۰۰ ساعت از گذشت زمان کارکرد آن تأیید کرده است. تقریباً تمامی کاتیون‌ها در غشاء پیل سوختی تمایل بیشتری برای تشکیل گروه‌های سولفونیک نسبت به یون  $H^+$  از خود نشان می‌دهند [۹]. بنابراین، وقتی سایر کاتیون‌ها در ساختار پلیمر مبادله می‌شوند، واکنش تشکیل آب کاهش می‌یابد. در تحقیق مشابهی، کلی و همکاران [۱۱ و ۱۲] تأثیر غلظت یون‌های  $Cu^{+2}$ ،  $Fe^{+3}$  و  $Ni^{+2}$  را بر هدایت یونی غشاء پیل سوختی بررسی و مشاهده کردند که وقتی غلظت یون‌های فوق به حدود ۱۰۰ ppm رسید، افت شدیدی در هدایت یونی غشاء حاصل شد که علت آن دهیدراته شدن غشاء به‌واسطه آبریزی کمتر کاتیون‌های ناخالصی در مقایسه با یون  $H^+$  است. به‌علاوه، کاتیون‌های چند ظرفیتی میل ترکیبی بیشتری به گروه‌های اسید سولفونیک در مقایسه با کاتیون‌های تک ظرفیتی دارند [۱]. یون خارجی، جانشین یون هیدروژن شده و چون تحرک آن کمتر از یون هیدروژن است، هدایت یونی در غشاء پیل کاهش می‌یابد. در تحقیقی آنگستروم [۱۳] به بررسی مسمومیت پیل توسط آلاینده‌های مختلف که از طریق گازهای ورودی وارد پیل

می‌شوند، پرداخت. نتایج نشان دادند که آلاینده‌های  $\text{CO}$ ،  $\text{NH}_3$ ،  $\text{H}_2\text{S}$  و  $\text{SO}_2$  که موجب افت عملکرد پیل شدند. از سوی دیگر هیدروکربن‌هایی نظیر  $\text{CH}_4$  و  $\text{C}_2\text{H}_6$  هیچ‌گونه مکانیزم مسمومیتی در پیل نشان ندادند. متان رایج‌ترین ناخالصی از نوع هیدروکربن‌های پیل است و تاکنون هیچ تأثیر آلاینده‌گی و مسمومیت از این ماده در پیل سوختی گزارش نشده است [۱۴].

مؤثرترین روش جهت کاهش این مشکل، اعمال پوشش‌های هادی محافظ و مقاوم به خوردگی روی سطح صفحات دوقطبی فلزی است [۶، ۱۵-۱۸]. روش رسوب‌دهی الکتریکی<sup>۲</sup> به دلیل سادگی فرایند، عدم نیاز به تجهیزات گران قیمت، عدم آلودگی محیط و قابلیت تولید انبوه به‌عنوان روشی مناسب جهت پوشش‌دهی صفحات دوقطبی قلمداد می‌شود [۱۹-۲۲]. پوشش‌هایی که تاکنون مورد بررسی قرار گرفته‌اند، به‌ندرت توانسته‌اند تمامی خواص لازم را طبق استاندارد انجمن انرژی آمریکا برآورده سازند. آلیاژهای پایه نیکل-مولیبدن دارای خواص منحصر به فردی نظیر مقاومت بالا در برابر خوردگی در حضور یون‌های مخربی همچون  $\text{Cl}^-$  و  $\text{F}^-$ ، پایداری حرارتی بالا، مقاومت به سایش مطلوب و سختی بالا هستند [۲۱، ۲۳-۲۸]. مولیبدن در مقایسه با عناصر آلیاژی تنگستن و کبالت، دارای ویژگی‌هایی نظیر مقاومت الکتریکی پایین‌تر، هدایت حرارتی بالاتر، قیمت پایین‌تر و مقاومت به خوردگی بالا ناشی از تشکیل لایه پاسیو بوده و می‌تواند به‌عنوان عنصر آلیاژی مناسبی جهت ساخت پوشش‌های محافظ به همراه نیکل در صفحات دوقطبی مورد استفاده قرار گیرد [۲۰، ۲۶ و ۲۹].

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

صفحه دوقطبی ۳۱۶L نسبت به کربن پایین‌تر است که به دلیل هدایت الکتریکی بالاتر بین لایه نفوذی گازی و صفحه دوقطبی کربن است. در تحقیق دیگری توسط محمدی و همکاران [۳۱]، تأثیر پوشش اکسید سرب بر خوردگی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L رسوب داده شده الکتریکی در محلول حاوی غلظت‌های مختلف NaF بررسی شد. نمونه‌های مختلف در محلول اسید سولفوریک یک‌مولار حاوی ۲۰ ppm یون  $\text{F}^-$  در دمای محیط تحت آزمون خوردگی قرار گرفتند. ملاحظه شد که چگالی جریان خوردگی فولاد زنگ‌نزن در پتانسیل آزاد خوردگی با اعمال پوشش اکسید سرب از مقدار ۱۹/۲۰ به ۳۷/۱ میکرو آمپر بر سانتی‌متر مربع کاهش یافت. پارک و همکاران [۳۲] در تحقیقی به بررسی مقاومت الکتریکی تماسی و مقاومت به خوردگی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L پوشش داده شده با اکسید قلع-روی دوپ شده با فلئور (ZnSnOx:F) پرداخت. نتایج این تحقیق نشان داد که مقاومت الکتریکی تمامی نمونه‌ها با افزایش فشار اعمالی در فشارهای کم به سرعت کاهش و در فشارهای بالا به تدریج به حالت پایدار رسیدند. به‌علاوه، پوشش اکسیدی فوق دارای مقاومت الکتریکی کمتری نسبت به فولاد زنگ‌نزن بدون پوشش بود. همچنین نتایج آزمون خوردگی پتانسیودینامیک در محیط اسید سولفوریک یک مولار در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد که پوشش ZnSnOx:F دارای کمترین چگالی جریان خوردگی در محیط شبیه‌سازی شده پیل سوختی است. همچنین در تحقیقی که توسط پامارا و همکاران [۳۳] انجام شده است، پوشش آمورف Ni-Cr-P به روش رسوب‌دهی الکتریکی روی زیرلایه مس جهت استفاده به‌عنوان صفحه دوقطبی پیل سوختی پلیمری اعمال شد. نتایج آزمون پلاریزاسیون پیل حاکی از آن بود که آلیاژ مذکور عملکرد پلاریزاسیونی (V-I) بسیار خوبی مشابه با صفحات دوقطبی از جنس کربن از خود نشان می‌دهد. همچنین این عملکرد در مورد آلیاژ Ni-Cr-P به مراتب بهتر از Ni-P است. در پژوهشی توسط کوماگای و همکاران [۳۴]، خوردگی و عملکرد پیل سوختی حاوی صفحات دوقطبی گرافیت و فولاد زنگ‌نزن

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

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

۴۳۰ نسبت به پارامترهای کاری پیل نظیر چگالی جریان اعمالی، دما و مدت زمان عملکرد پیل توسط آزمون پلاریزاسیون پیل مورد بررسی قرار گرفت. عملکرد صفحه دوقطبی گرافیت نسبت به فولاد ۴۳۰ به دلیل مقاومت به خوردگی بالاتر بهتر بوده و افت ولتاژ کمتری با افزایش چگالی جریان دارد. در پژوهشی دیگری توسط اویارک و همکاران [۳۵] که در انستیتو تحقیقاتی پیل سوختی در دانشگاه KTH سوئد انجام شده است، به بررسی عملکرد پیل سوختی در شرایط شبیه‌سازی شده و شرایط عملی کارکرد پیل با استفاده از صفحات دوقطبی فولاد ۳۱۶L بدون پوشش و پوشش داده شده با لایه نازکی از طلا پرداخته است. مشاهده شد که مقاومت الکتریکی صفحه دوقطبی پوشش داده شده با طلا و نیز صفحه گرافیت دارای مقاومت الکتریکی تقریباً ثابت با تغییر فشار اعمالی هستند، در حالی که مقاومت الکتریکی صفحه فولاد بدون پوشش بسیار بیشتر از دیگر صفحات بوده و نیز دارای شیب کاهشی شدید با افزایش فشار اعمالی است که به علت هدایت الکتریکی کمتر سطح فولاد بدون پوشش و نیز وابستگی بیشتر سطح آن به فشردگی اجزای پیل نظیر لایه نفوذی گازی با افزایش فشار اعمالی است. بررسی عملکرد پیل در شرایط عملی نیز توسط آزمون پلاریزاسیون نشان دادند که پیل حاوی صفحه دوقطبی فولاد ۳۱۶L دارای بیشترین افت ولتاژ و کمترین بازده توان است، در حالی که پیل حاوی صفحه دوقطبی فولاد پوشش داده شده با طلا دارای عملکرد مطلوب و نزدیک به پیل دارای صفحه گرافیتی است. بنابراین اعمال پوشش‌های محافظ و مقاوم به خوردگی جهت جلوگیری از افزایش مقاومت الکتریکی و نیز افت عملکرد پیل برای صفحات دوقطبی فلزی فولادی که مستعد به خوردگی در محیط اسیدی پیل هستند، ضروری و

حائز اهمیت است.

در تحقیق حاضر، مولیبدن به‌عنوان عنصر افزودنی در کنار نیکل برای تهیه پوشش آلیاژی Ni-Mo جهت پوشش‌دهی بر صفحات دوقطبی فولاد زنگ‌نزن نوع ۳۱۶L انتخاب شده است. همچنین با افزودن عنصر فسفر به ترکیب Ni-Mo و دستیابی به ساختار آمورف Ni-Mo-P، مقایسه جامعی بین پوشش‌های با ساختارهای مذکور از نقطه نظر مقاومت به خوردگی، مقاومت الکتریکی، پایداری شیمیایی و نیز عملکرد آنها در شرایط کاری پیل سوختی صورت گرفته است. ارتباط خواص پوشش‌های مذکور با پارامترهای اپراتوری پوشش‌دهی نظیر چگالی جریان و ترکیب شیمیایی حمام رسوب‌دهی مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین عملکرد این پوشش‌ها برای صفحات دوقطبی در سلول واحد پیل سوختی پلیمری با تغییر پارامترهای اپراتوری پیل سوختی نظیر فشار اعمالی پیل مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- تهیه و ساخت صفحات دوقطبی

#### ۲-۱-۱- آماده‌سازی زیرلایه

زیرلایه مورد استفاده جهت پوشش‌دهی، فولاد زنگ‌نزن AISI۳۱۶L انتخاب شد. ترکیب شیمیایی و درصد عناصر موجود در این فولاد توسط آزمون طیف‌سنجی نوری (کوانتومتری<sup>۳</sup>) تعیین شد که در جدول (۱) ملاحظه می‌شود. جهت ساخت صفحات دوقطبی مورد استفاده در آزمایشات پیل سوختی تحت شرایط شبیه‌سازی شده<sup>۴</sup>، ابتدا ورق فولادی به ضخامت یک میلی‌متر توسط دستگاه برش سیم<sup>۵</sup> به نمونه‌های دیسکی شکل با قطر ۳۰ میلی‌متر و سطح ۷ سانتی‌متر مربع بریده شد و دایره‌ای به قطر دو میلی‌متر در مرکز دیسک جهت

عملیات متالوگرافی شامل سمباده زنی تا مش # ۶۰۰

شستشوی اولتراسونیک نمونه ها در اتانول به مدت ۱۵ دقیقه و سپس با آب مقطر با خلوص بالا

#### عملیات فعال سازی "woods nickel strike"

- ۱- فعال سازی کاتدی زیرلایه در محلول اسیدسولفوریک ۶۵٪ حجمی در حضور آند سرب تحت ولتاژ ۱۰ V به مدت ۱۲۰ ثانیه
- ۲- فعال سازی کاتدی زیرلایه در محلول حاوی کلرید نیکل و اسید هیدروکلریک در حضور آند نیکل تحت دانسیته جریان  $16A.dm^{-2}$  به مدت ۱۲۰ ثانیه

شستشوی نمونه ها با آب مقطر با خلوص بالا و سپس خشک کردن

اعمال پوشش Ni-Mo-P و Ni-Mo روی زیرلایه فولادی به روش رسوب دهی الکتریکی

#### شکل ۱- مراحل آماده سازی و پوشش دهی زیرلایه فولاد زنگ نزن

نیکل و مولیبدن در حمام، هیپوفسفیتم سدیم به عنوان عامل کاهنده و منبع تأمین فسفر، سدیم سیترات به عنوان عامل کمپلکس کننده و آمونیاک به عنوان عامل کنترل کننده pH بودند. دمای حمام در حین پوشش دهی ۳۰ درجه سانتی گراد، سرعت هم زدن حمام ۳۰۰ دور بر دقیقه و pH حمام ۹ برابر با در نظر گرفته شدند. نخستین گام برای رسیدن به پوشش های سالم و عاری از عیوب، آماده سازی اولیه سطح زیرلایه بود. در این تحقیق، به منظور آماده سازی سطح فولاد زنگ نزن مطابق با استاندارد ASTM B254-92، مراحل مختلف مطابق با فلوجارت شکل (۱) به ترتیب انجام شدند. به دلیل چسبندگی ضعیف پوشش های آلیاژی به فولاد زنگ نزن، پیش از عملیات پوشش دهی نهایی لازم بود تا عملیات فعال سازی سطح زیرلایه به روشی<sup>۱۰</sup> که در شکل (۱) توضیح داده شده است، انجام گیرد. ابتدا طی عملیات فعال سازی کاتدی در محلول اسید سولفوریک، کلیه لایه های اکسیدی و ناخالصی های سطح زدوده شد. در مرحله بعد، بلافاصله سطح تمیز زیرلایه در حمام رسوب دهی الکتریکی حاوی کلرید نیکل و اسید هیدروکلریک در حضور آند نیکل با لایه نازکی از نیکل خلص به عنوان یک لایه

عبور گازهای ورودی در پیل روی آن ایجاد شد. سپس عملیات متالوگرافی با استفاده از کاغذ سمباده از مش ۳۲۰ تا ۶۰۰ انجام و نهایتاً شستشو با استفاده از اتانول و آب مقطر با خلوص بسیار بالا<sup>۶</sup> انجام شد. پس از آن پوشش های آلیاژی Ni-Mo و Ni-Mo-P به روش رسوب دهی الکتریکی روی زیرلایه آماده شده به روشی که در قسمت بعد توضیح داده خواهد شد، اعمال شدند. جهت آماده سازی صفحات دوقطبی مورد استفاده در آزمایشات پیل سوختی تحت شرایط عملی<sup>۷</sup>، پس از برش و ایجاد سوراخ در دیسک، کانال های عبور سوخت و هوا<sup>۸</sup> توسط عملیات شکل دهی به روش استامپ<sup>۹</sup> به صورت مارپیچ به عمق ۰/۴ میلی متر و عرض ۱/۹۲ میلی متر ایجاد شدند. سپس، عملیات متالوگرافی و شستشو مطابق با حالت قبل بر نمونه های آماده سازی شده انجام شد.

#### ۲-۱-۲- پوشش دهی زیرلایه فولادی

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

میانی پوشش داده شد. در مرحله نهایی، پس از شستشوی نمونه با آب تقطیر شده با خلوص بالا<sup>۱۱</sup>، عملیات پوشش دهی نهایی در حمام های Ni-Mo-P و Ni-Mo انجام شد. به منظور اعمال پوشش های آلیاژی Ni-Mo و Ni-Mo-P از دو حمام مختلف استفاده شد. تفاوت دو حمام سیتراپی-آمونیاکی فوق در ترکیب شیمیایی آنها بود، به طوری که حمام دوم حاوی عنصر فسفر جهت دستیابی به ترکیب Ni-Mo-P بود. فرایند ساخت حمام شامل حل کردن نمک فلزات اولیه در آب تقطیر شده با خلوص بالا، رساندن pH محلول به ۹ با افزودن تدریجی محلول آمونیاک و سپس هم زدن محلول حاصل به مدت ۱۲ ساعت بود. عملیات پوشش دهی تحت چگالی جریان ۱۰۰ میلی آمپر بر سانتی متر مربع انجام شد. الکتروود آند مورد استفاده جهت پوشش دهی از جنس پلاتین و الکتروود کاتد، زیرلایه فولاد زنگ نزن بودند.

## ۲-۲- آزمون الکتروشیمیایی تافل

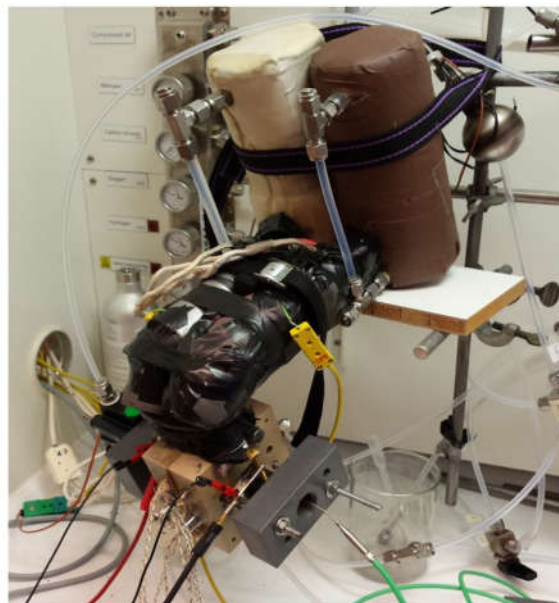
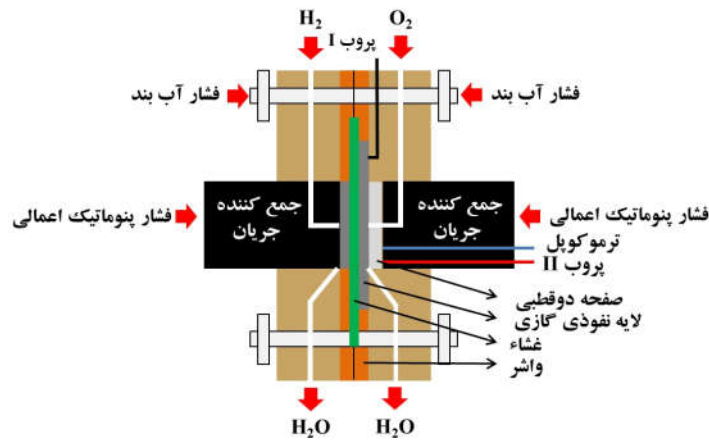
در این تحقیق، رفتار خوردگی پوشش های اعمال شده بر زیرلایه فولاد زنگ نزن ۳۱۶L توسط آزمون پلاریزاسیون تافل با استفاده از دستگاه پتانسیوستات پریستون<sup>۱۲</sup> مدل ۲۷۳A در محیط شبیه سازی شده کاتد پیل سوختی (محلول حاوی اسیدسولفوریک با pH=۲، سرعت دمش اکسیژن: ۶۰ میلی لیتر بر دقیقه، دما: ۸۰ درجه سانتی گراد) مورد بررسی قرار گرفتند. الکتروود مرجع از نوع کالومل اشباع<sup>۱۳</sup>، الکتروود کمکی از جنس پلاتین و نمونه پوشش داده شده به عنوان الکتروود کاری، یک سیستم الکتروشیمیایی سه الکتروودی را جهت انجام آزمون تافل تشکیل دادند. نمونه ها ابتدا در پتانسیل مدار باز<sup>۱۴</sup> جهت رسیدن به حالت پایدار به مدت ۱۵ دقیقه قرار گرفتند. سپس، پتانسیل از مقدار ۰/۲-۰/۶ ولت نسبت به پتانسیل مدار باز با نرخ روبش ۱ میلی ولت بر ثانیه اسکن شد.

## ۲-۳- ساخت پیل سوختی پلیمری

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

اندازه گیری مقاومت الکتریکی تماسی صفحات دوقطبی و آزمون ولتاژتری سیکلی پیل حاوی صفحات دوقطبی مختلف در آزمایشگاه پیل سوختی دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه KTH کشور سوئد انجام شده است. پیل سوختی پلیمری مورد استفاده از نوع مدل طراحی شده توسط ایهون که توسط اویارک و همکاران بهینه سازی شده است، انتخاب شد [۳۵-۳۷]. اندازه گیری مقاومت الکتریکی تماسی<sup>۱۵</sup> بین لایه نفوذی گازی<sup>۱۶</sup> و صفحه دوقطبی<sup>۱۷</sup> پیل مطابق با شکل (۲) انجام شد. همان گونه که ملاحظه می شود، در دو سمت پیل، دو جمع کننده جریان<sup>۱۸</sup> از جنس گرافیت KC-۶۷۳ ساخت کمپانی سوئدی<sup>۱۹</sup> دارای مسیرهای عبور سوخت و هوا<sup>۲۰</sup> به عمق یک میلی متر و سطح فعال ۷ سانتی متر مربع قرار گرفته است. همچنین، تصاویر مربوط به مجموعه تجهیزات مورد استفاده در شکل (۲) نشان داده شده است.

لایه نفوذی گازی مورد استفاده از نوع Carbel<sup>TM</sup> و غشاء مورد استفاده از نوع Gore<sup>TM</sup> PRIMEA<sup>®</sup> حاوی ۰/۱ میلی گرم بر سانتی متر مربع پلاتین در سمت آند و ۰/۴ میلی گرم بر سانتی متر مربع در سمت کاتد بود. لازم به ذکر است که در سمت کاتد که از صفحات دوقطبی فلزی استفاده شده است، جمع کننده جریان دارای سطح صاف و بدون مسیرهای عبور سوخت و هوا بود. دمای داخل پیل توسط ترموکوپل های نوع K که از داخل جمع کننده جریان سمت کاتد وارد پیل شده اند، اندازه گیری شد. همچنین، حرارت مورد نیاز پیل با استفاده از چهار عدد المنت حرارتی که درون بدنه پیل تعبیه شده اند، تأمین شد. رطوبت مورد نیاز پیل در دو سمت کاتد و آند با استفاده از دو دستگاه مرطوب کننده<sup>۲۱</sup> به میزان ۹۰ درصد تنظیم شد. گازهای با خلوص بسیار بالای اکسیژن و هیدروژن در دو سمت کاتد و آند توسط آب با خلوص بالا با استفاده از مرطوب کننده های نوع Globe Tech Inc مرطوب شده و توسط دستگاه کنترل کننده جریان گاز<sup>۲۲</sup> مدل Brooks Instruments به داخل پیل دمیده شدند. جهت جلوگیری از میعان گازهای مرطوب در حین عبور از لوله های انتقال دهنده به پیل، دمای لوله ها همواره پنج درجه سانتی گراد بالاتر از دمای پیل نگه



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

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

#### ۲-۴- اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی تماسی صفحات دوقطبی

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

داشته شدند. فشار اعمالی به اجزای پیل توسط یک کنترل کننده فشار نوع Brooks ۵۸۶۶ که توسط یک پیستون پنوماتیک نوع Rexroth Mecman کنترل می‌شود، تنظیم شد. پروب‌های پلاتینی و فلزی و لایه نفوذی گازی را با استفاده از یک پردازشگر نوع Agilent اندازه‌گیری و ثبت کردند. چگالی جریان ثابت توسط پتانسیواستات Autolab مدل PGSTAT30 که به یک تقویت کننده<sup>۳۳</sup> جریان ۱۰ آمپری متصل بود به داخل پیل اعمال شد و

انرژی آمریکا در سال ۲۰۱۶، مقاومت الکتریکی تماسی صفحه دوقطبی استاندارد می‌بایست کمتر از ۱۰ میلی‌اوم بر سانتی‌متر مربع باشد. برای محاسبه مقاومت الکتریکی تماسی، افت ولتاژ کل بین سطح صفحه دوقطبی و لایه نفوذگازی بر حسب فشار اعمالی در دما و چگالی جریان ثابت اندازه‌گیری شد و نهایتاً مقاومت الکتریکی تماسی مطابق با قانون اهم محاسبه شد:

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

در جایی که  $R$  مقاومت کل،  $A_s$  سطح صفحه دوقطبی،  $E$  افت ولتاژ کل بین سطح صفحه دوقطبی و لایه نفوذگازی و  $I$  جریان اعمال شده است. در این تحقیق، عملکرد صفحات دوقطبی فلزی رسوب داده شده توسط پوشش‌های Ni-Mo- و Ni-Mo-P و نیز صفحه دوقطبی از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L در شرایط عملی کارکرد پیل نیز مورد بررسی قرار گرفتند. با توجه به اینکه تمامی اجزا و پارامترهای مورد بررسی حین آزمون عملکردی ثابت در نظر گرفته شدند، تنها تفاوت میان نتایج منحنی پلاریزاسیون پیل مربوط به تفاوت در نوع صفحات دوقطبی مورد استفاده بود و بدین ترتیب منحنی‌های پلاریزاسیون (منحنی I-V)، تفاوت میان عملکرد صفحات دوقطبی مختلف را نمایان ساخت. روش انجام آزمون عملکردی به این صورت بود که در شرایط کاری پیل در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، رطوبت ۹۰ درصد در دو سمت آند و کاتد، فشار اعمالی ۸ بار (۸۰ نیوتن بر سانتی‌متر مربع) و سرعت ورود گازهای اکسیژن و هیدروژن خالص معادل ۶۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، ابتدا در شرایط مدار باز پتانسیل پیل ثبت شد و سپس توسط دستگاه پتانسیواستات Autolab مدل PGSTAT30 متصل به یک تقویت کننده، جریان‌های مختلف به سیستم اعمال شدند و در هر جریان ثابت، ولتاژ برقرار شده در سیستم ثبت شد. نهایتاً با داشتن ولتاژهای ثبت شده در هر چگالی جریان ثابت، منحنی جریان-ولتاژ به‌عنوان منحنی پلاریزاسیون رسم شد.

## ۲-۵- مشخصه‌یابی سطوح پوشش

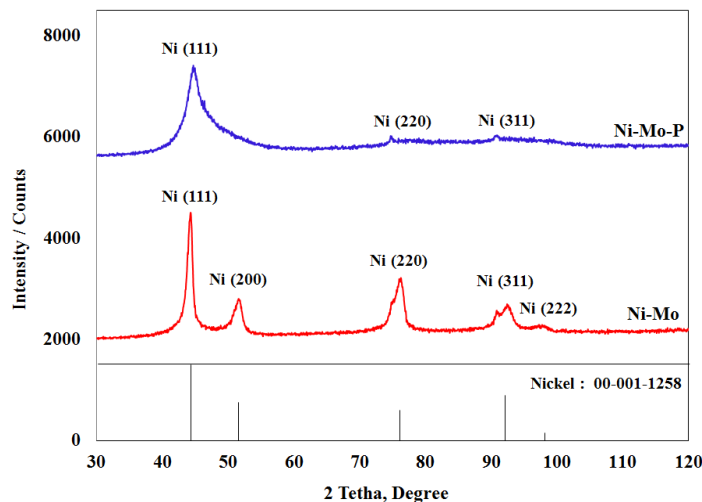
جهت مطالعه سطوح پوشش، روش‌های مشخصه‌یابی

میکروسکوپی نظیر میکروسکوپی الکترونی روبشی<sup>۲۴</sup> (SEM, Philips XL30) به همراه طیف‌سنجی تفرق اشعه ایکس<sup>۲۵</sup> (EDX, Seron AIS 2300)، میکروسکوپی نیروی اتمی<sup>۲۶</sup> (AFM, BRUKER) و آنالیز تفرق اشعه ایکس<sup>۲۷</sup> به‌وسیله تفرق سنخ (X'Pert MPD, Philips) مجهز به تکفام ساز مس با مشخصات (۳۰ میلی‌آمپر ۴۰ کیلووات  $Cu K_{\alpha}$ ) در بازه زوایای  $12^{\circ}$ – $30^{\circ}$  با  $2\theta$  گام ۰/۰۵ درجه و سرعت روبش ۱۱ درجه بر دقیقه مورد استفاده قرار گرفتند. به‌علاوه، ترشوندگی سطوح نمونه‌های مختلف توسط سیستم اندازه‌گیری زاویه تماس سطح با قطره آب به حجم دو میکرولیتر محاسبه شد.

## ۳- نتایج و بحث

الگوهای تفرق اشعه ایکس پوشش‌های Ni-Mo-P و Ni-Mo اعمالی به روش رسوب‌دهی الکتریکی بر زیرلایه فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L در شکل (۳) نشان داده شده‌اند. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، در مورد پوشش Ni-Mo، پیک‌ها همگی به‌صورت شارپ بوده که نشان‌دهنده وجود ساختار بلوری پوشش است. به‌علاوه، وجود پیک (۱۱۱) در تمامی چگالی جریان‌های پوشش‌دهی نشان می‌دهد که تمامی پوشش‌ها دارای محلول جامد تک‌فازی با ساختار FCC هستند. در صورتی که مقدار مولی‌بند پوشش از ۱۳–۱۲ درصد اتمی تجاوز نکند، پوشش حاصل فقط شامل محلول جامد تک‌فازی مولی‌بند در نیکل خواهد بود [۲۶]. در مورد پوشش Ni-Mo-P، پوشش‌های اعمالی دارای یک پیک پهن در حدود  $2\theta = 43^{\circ}$  هستند که مربوط به حضور ساختار آمورف در پوشش است. بنابراین، ملاحظه می‌شود که با افزودن عنصر فسفر به شبکه Ni-Mo، فاز آمورف در پوشش توسعه یافته است که علت آن افزایش عیوب در شبکه کریستال پوشش است که منجر به عدم تشکیل ساختار کریستالوگرافی پوشش می‌شود [۲۸]. فسفر نقش مهمی در اصلاح دانه‌های ساختار Ni-Mo ایفا می‌کند. در فرایند هم‌رسوبی، یون نیکل طی فرایندی به اتم نیکل احیا می‌شود. اتم





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

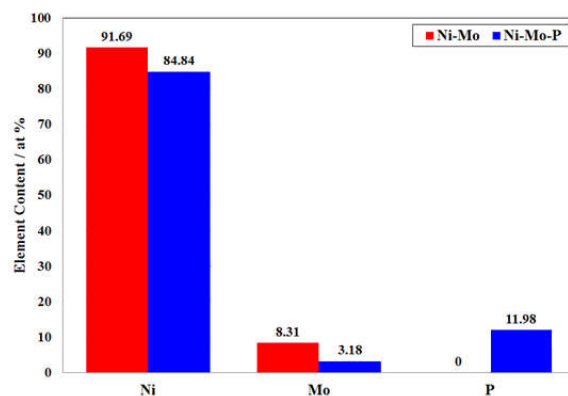
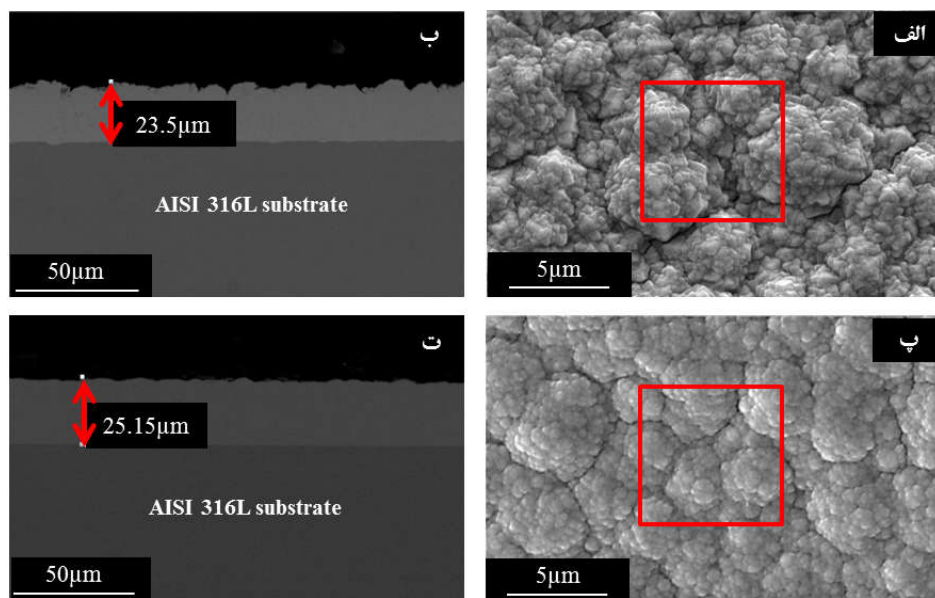
Ni-Mo-P دیده می‌شود که افزودن فسفر به ترکیب Ni-Mo موجب کم شدن زبری سطح شده است [۴۱]. تصاویر میکروسکوپی گرفته شده از سطح مقطع پوشش‌ها نشان می‌دهد که هر دو پوشش به صورت یکنواخت و پیوسته و بدون هیچ گونه حفره یا ترک روی سطح زیرلایه فولاد زنگ‌نزن رسوب داده شده‌اند. همچنین نتایج آزمون پراش پرتو ایکس از سطح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

توپوگرافی سطح پوشش‌های Ni-Mo-P و Ni-Mo اعمال شده بر فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L به روش رسوب‌دهی الکتریکی در شکل (۵) نشان داده شده است. تصاویر میکروسکوپی نیروی اتمی، جزئیات توپوگرافی سطح پوشش‌ها را نشان می‌دهد. پستی‌های و بلندی‌ها عمیق موجود در تصاویر مذکور ناشی از عملیات آماده‌سازی زیرلایه است. با توجه به شکل (۵)، ملاحظه می‌شود که دانه‌های گرانوله‌ای با جهت‌گیری راندم رشد ستونی داشته‌اند. به علاوه، پوشش Ni-Mo نسبت به پوشش Ni-Mo-P از زبری سطح بالاتری برخوردار است.

در پیل سوختی، آب توسط واکنش بین پروتون و اکسیژن در سمت کاتد تولید می‌شود. همچنین، جهت افزایش هیدراته

نیکل سپس به مکان‌های شبکه کریستالی FCC نفوذ می‌کند. احیا و رسوب هم‌زمان فسفر، نفوذ سطحی نیکل و در نتیجه رشد جوانه‌های کریستال را محدود می‌کند. در نتیجه، سرعت رشد جوانه‌ها نسبت به سرعت جوانه‌زنی کم می‌شود. در حالی که درصد اتمی فسفر در پوشش بیش از یک حد بحرانی (بیشتر از ۱۰ درصد اتمی) باشد، سرعت جوانه‌زنی بسیار بیشتر از سرعت رشد بوده و عملاً هیچ‌گونه رشد جوانه‌ای انجام نمی‌شود. در این حالت، یک ساختار آمورف که دارای نظم کم دامنه بوده تشکیل می‌شود [۲۲]. در حین رسوب آلیاژ آمورف Ni-Mo-P، با توجه به تمایل شیمیایی بالای اتم فسفر به ترکیب با اتم‌های نیکل و مولیبدن، کولونی‌هایی از اتم‌های نیکل، مولیبدن و فسفر با مرکزیت اتم فسفر تشکیل می‌شود. این کولونی‌های اتم‌ها نظم پر دامنه پیوندهای Ni-Mo را از بین برده و ساختار آمورف شکل می‌گیرد [۳۹].

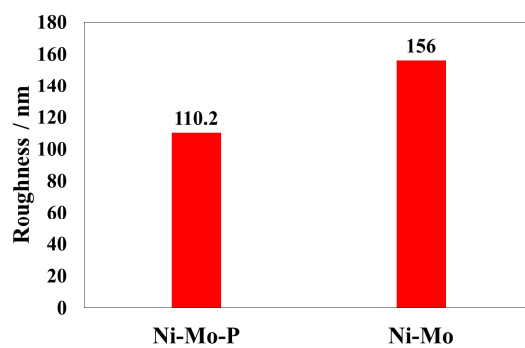
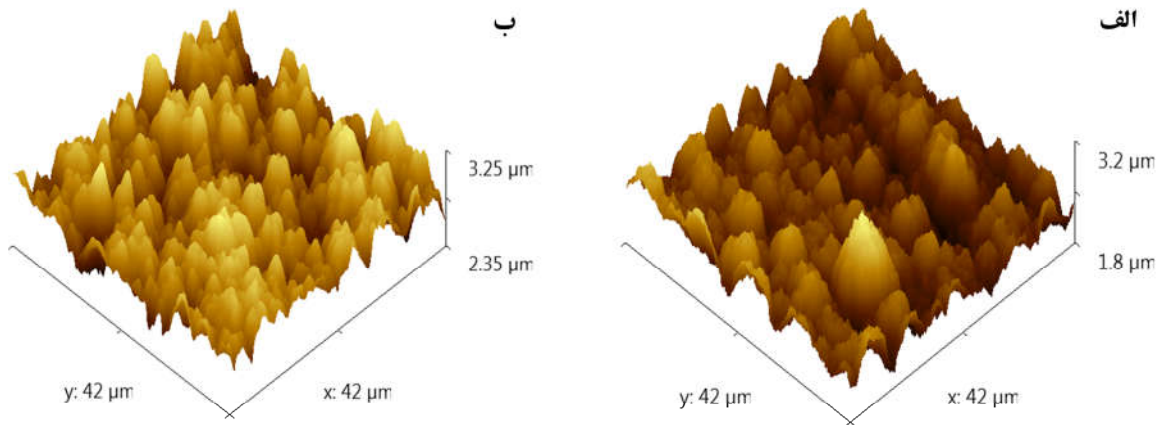
تصاویر میکروسکوپی الکترونی سطح پوشش‌های Ni-Mo-P و Ni-Mo به همراه تصاویر سطح مقطع آنها و نیز نتایج آزمون پراش پرتو ایکس از سطح پوشش‌ها، در شکل (۴) نشان داده شده است. دیده می‌شود که تمامی پوشش‌ها دارای مورفولوژی گل کلمی هستند که مطابق با مشاهدات حلیم و همکاران [۴۰] است. با مقایسه مورفولوژی پوشش‌های Ni-Mo



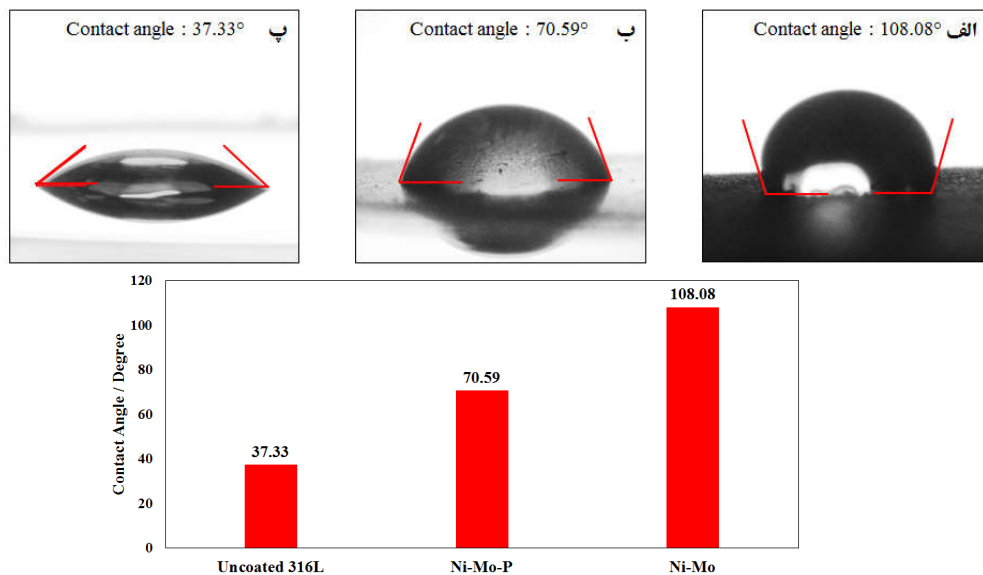
شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از مورفولوژی و سطح مقطع پوشش‌های: الف، ب) Ni-Mo و پ، ت) Ni-Mo-P به همراه نتایج آزمون پراش پرتو ایکس از سطح پوشش‌ها (رنگی در نسخه الکترونیکی)

سوختی بسیار حائز اهمیت است. مشخص شده است که ویژگی آبریزی در صفحات دوقطبی با زاویه ترشوندگی بالا می‌تواند در خروج آب تولیدی پیل بسیار مؤثر باشد [۴۲ و ۴۳]. شکل (۶) نتایج آزمون ترشوندگی سطوح نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده با قطره آب به حجم ۲ میکرولیتر را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که سطح نمونه فولاد زنگ‌نزن بدون پوشش دارای بیشترین میزان ترشوندگی ( $\theta = 37/33^\circ$ ) است که حاکی از آبدوست بودن<sup>۲۸</sup> سطح است. این در حالی است که با اعمال پوشش‌های Ni-Mo و Ni-Mo-P، میزان

شدن غشاء پیل، گازهای ورودی قبل از ورود به پیل توسط مرطوب کننده‌ها تا درصد بالایی (۹۰ درصد) مرطوب می‌شوند [۳۶]. تجمع آب تولیدی در پیل در صورت عدم امکان خروج سریع آن در مدت زمان کافی و مسدود شدن مسیر انتقال گازهای واکنش‌گر به الکترودها می‌تواند باعث مختل شدن مکانیزم انتقال جرم شود [۳۷]. به علاوه، آب موجود با انتقال یون‌های خورنده فلوراید که از غشاء وارد آب درون پیل شده‌اند، می‌تواند منجر به افزایش نرخ خوردگی صفحات دوقطبی فلزی شود [۳۷]. بنابراین مدیریت خروج آب در پیل



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



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

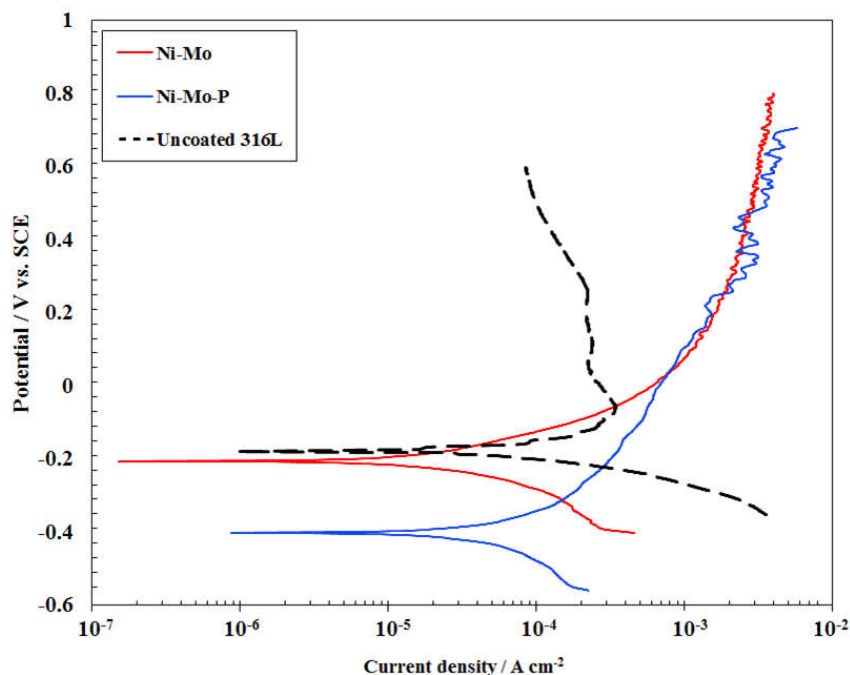
ترشوندگی سطح کاهش می‌یابد. علت آبریز شدن پوشش‌های حاوی عنصر نیکل، وجود لایه نازکی از اکسید نیکل روی سطح بوده که تمایل به جذب هیدروکربن‌های هوا یا محیط دارند. همان‌طور که در مقدمه اشاره شد، هیدروکربن‌های هوا هیچ‌گونه مکانیزم مسمومیتی در پیل ایجاد نمی‌کنند. در بین پوشش‌های اعمالی، Ni-Mo دارای ترشوندگی به مراتب کمتر از Ni-Mo-P بوده، به طوری که پوشش Ni-Mo با توجه به بالاترین زاویه ترشوندگی ( $\theta = 108^\circ$ ) دارای طبیعت آبریزی<sup>۲۹</sup> است.

طبق سایر مطالعات انجام شده [۴۴ و ۴۵]، خصوصیات توپوگرافیکی و شیمیایی سطوح، مهم‌ترین فاکتورهای تأثیرگذار در میزان زاویه ترشوندگی آنها هستند. به طور معمول سطح با زبری بالاتر دارای ویژگی آبریزی بالاتری نسبت به سطح صاف‌تر است [۴۴، ۴۶-۴۸]. به علاوه، الکترون‌گاتیویته بالاتر مولیدن نسبت به نیکل باعث تمایل بیشتر سطح پوشش‌های حاوی درصد مولیدن بیشتر با آب شده و نهایتاً منجر به کاهش ترشوندگی سطح پوشش Ni-Mo با کاهش درصد مولیدن می‌شود. بنابراین نتیجه گرفته می‌شود که اعمال پوشش Ni-Mo به عنوان فیلم محافظ صفحات دوقطبی فلزی می‌تواند باعث کاهش تجمع آب در سمت کاتد پیل شود. به علاوه، مطابق با شکل (۶)، پوشش کریستالی Ni-Mo دارای زاویه ترشوندگی ( $\theta > 10^\circ$ ) بالاتری نسبت به پوشش آمورف Ni-Mo-P ( $\theta > 80^\circ$ ) بوده که نشان‌دهنده آبریزی بالاتر سطوح کریستالی نسبت به آمورف است [۴۹-۵۱]. دو دلیل برای این موضوع می‌توان مطرح کرد. اول اینکه ساختار آمورف دارای شیمی سطح با توزیع تصادفی شبکه به دلیل نظم کم دامنه در چیدمان اتمی در مقایسه با ساختار کریستالی است که منجر به ایجاد مکان‌های با سطح انرژی بالاتر و نهایتاً قطبیت بیشتر سطح شده که باعث افزایش ترشوندگی سطح در مقایسه با ساختار کریستالی می‌شود [۵۱-۵۳]. دوم اینکه مطابق با شکل (۶)، افزودن فسفر به ترکیب Ni-Mo باعث کاهش زبری سطح می‌شود. بنابراین، پوشش Ni-Mo دارای آبریزی بالاتری نسبت

به Ni-Mo-P است و گزینه مناسب‌تری جهت استفاده در ساخت صفحات دوقطبی فلزی است. در مورد نمونه فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L بدون پوشش می‌توان استدلال نمود که لایه اکسید آهن  $Fe_2O_3$  تشکیل شده روی سطح دارای تمایل بیشتری به تماس با آب نسبت به پوشش‌های Ni-Mo و Ni-Mo-P است، زیرا اکسیژن دارای الکترون‌گاتیویته بیشتری نسبت به نیکل و مولیدن بوده و بنابراین آبریزی سطح فولاد زنگ‌نزن کمتر از سطوح پوشش است [۵۴].

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

رفتار خوردگی پوشش‌های Ni-Mo و Ni-Mo-P وابسته به دو عامل میزان مولیدن پوشش و اندازه دانه‌های پوشش است [۴۰]. با افزایش مولیدن در پوشش‌های مذکور، مقاومت به خوردگی ذاتی پوشش افزایش می‌یابد که می‌تواند به دلیل تشکیل فیلم اکسیدی روی سطح باشد که از خوردگی بیشتر جلوگیری می‌کند. از سوی دیگر، با افزایش درصد مولیدن (کاهش اندازه دانه)، با توجه به افزایش مرزدانه‌ها و محل اتصالات سه گانه<sup>۳۰</sup> که نسبت به خود دانه‌ها به دلیل سطح انرژی بالاتر تمایل بیشتری به خوردگی دارند مقاومت به خوردگی پوشش کاهش می‌یابد. بنابراین کمترین سرعت خوردگی با



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

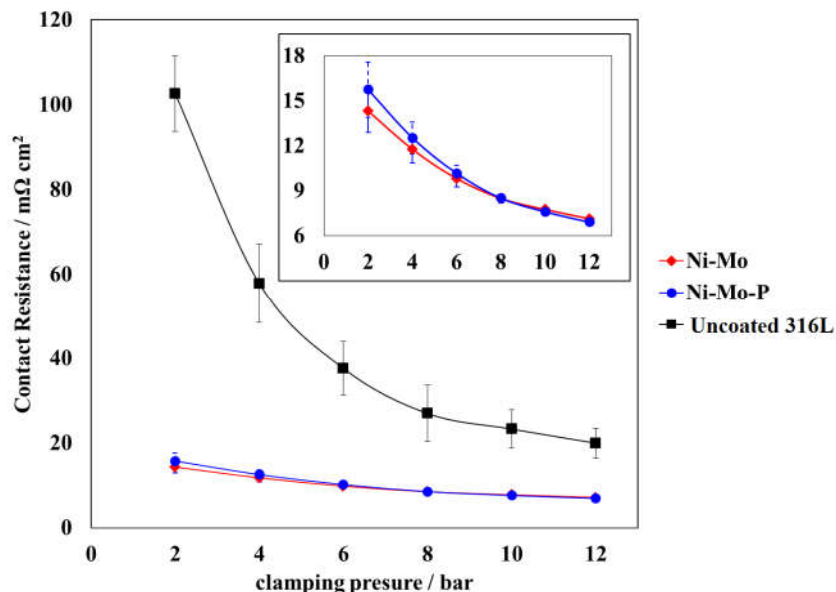
جدول ۲- چگالی جریان و پتانسیل خوردگی پوشش‌های Ni-Mo و Ni-Mo-P تحت شرایط شبیه‌سازی شده پیل سوختی پلیمری: محلول حاوی اسیدسولفوریک با pH=۲، سرعت دمش اکسیژن: ۶۰ میلی‌متر بر دقیقه، دما: ۸۰ درجه سانتی‌گراد

نوع صفحه دوقطبی	چگالی جریان خوردگی ( $\mu\text{A cm}^{-2}$ )	پتانسیل خوردگی (mV vs. SCE)
Ni-Mo	۱۰	-۲۰۲
Ni-Mo-P	۲۸	-۴۰۴

نشان می‌دهد. خطاهای اندازه‌گیری شده در منحنی‌های شکل (۸) حاصل سه مرحله تکرار آزمایشات، هر مرحله با صفحه دوقطبی مشخص و لایه نفوذی گازی جدید هستند. ملاحظه می‌شود که در تمامی انواع صفحات دوقطبی، مقاومت الکتریکی تماسی با افزایش فشار اعمالی به دلیل تغییر فرم لایه نفوذی گازی و ایجاد نقاط تماسی بیشتر با صفحه دوقطبی کاهش می‌یابد. در بین صفحات دوقطبی مورد آزمایش، بیشترین کاهش مقاومت الکتریکی با افزایش فشار اعمالی مربوط به فولاد زنگ‌نزن بدون پوشش است، در حالی که برای صفحات دوقطبی پوشش داده شده، افزایش فشار اعمالی منجر به کاهش

توجه به تلفیق هر دو عامل صورت می‌گیرد [۲۸]. با توجه به شکل (۴) ملاحظه می‌شود پوشش Ni-Mo-P دارای اندازه دانه‌های کوچک‌تری نسبت به Ni-Mo است. همچنین با توجه به درصد کمتر مولیبدن پوشش Ni-Mo-P نسبت به Ni-Mo در شکل (۴) نتیجه گرفته می‌شود که تمایل به خوردگی پوشش Ni-Mo-P بیشتر از Ni-Mo است.

شکل (۸) تغییرات مقاومت الکتریکی تماسی بین لایه نفوذی گازی و صفحات دوقطبی بدون پوشش و پوشش داده شده را نسبت به فشار اعمالی پیل در دمای اتاق و شرایط شبیه‌سازی شده تحت چگالی جریان پیل ۰/۱۴۳ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر



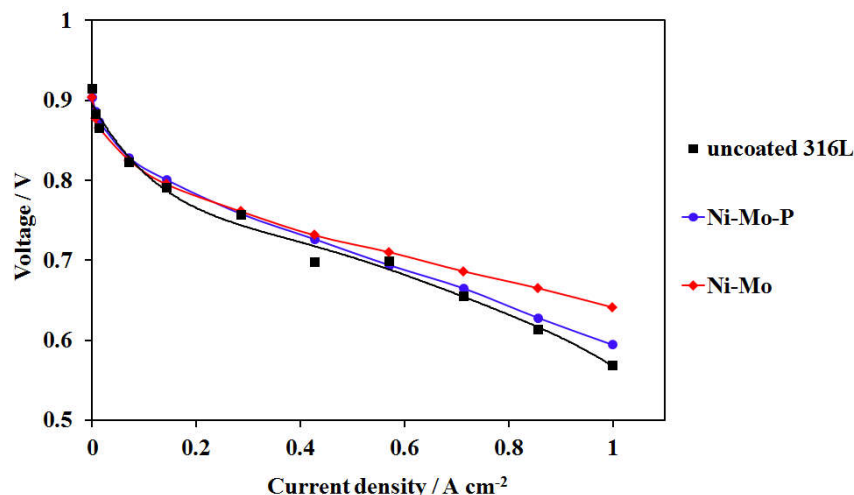
شکل ۸- مقاومت الکتریکی تماسی صفحات دوقطبی از جنس فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L بدون پوشش و پوشش داده شده توسط Ni-Mo-P و Ni-Mo در دمای اتاق و شرایط شبیه‌سازی شده پیل سوختی با استفاده از لایه نفوذی گازی نوع Carbel™ و تحت چگالی جریان پیل ۱۴۳/۰ آمپر بر سانتی متر مربع

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

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

پوشش‌ها می‌توانند استانداردهای مورد نیاز انجمن انرژی آمریکا (DOE) را تأمین و از این لحاظ به‌عنوان گزینه‌های مناسبی جهت صفحات دوقطبی جایگزین گرافیت مطرح شوند. صفحات دوقطبی پوشش داده شده نه تنها دارای مقاومت الکتریکی تماسی کمتری نسبت به صفحه بدون پوشش هستند، بلکه درصد کاهش مقاومت الکتریکی تماسی در اثر افزایش بار اعمالی نیز در صفحات پوشش داده شده کمتر است. لذا می‌توان نتیجه گرفت که مقاومت الکتریکی تماسی در صفحه دوقطبی بدون پوشش بیشتر به تغییرات نقاط تماسی بین صفحه دوقطبی و لایه نفوذ گازی وابسته است [۳۵]. با توجه به جدول (۳)،

مقاومت الکتریکی با شیب بسیار ملایم و نسبتاً یکنواخت می‌شود. این مشاهده بیانگر تأثیر مثبت پوشش‌های هادی Ni-Mo-P و Ni-Mo بر کاهش مقاومت الکتریکی تماسی و جلوگیری از تغییرات ناگهانی و شدید آن است. تغییرات مقاومت الکتریکی تماسی با تغییرات بار اعمالی برای صفحات دوقطبی مختلف براساس نتایج به‌دست آمده در شکل (۸) در جدول (۳) آورده شده است. با توجه به نتایج جدول (۳)، صفحات دوقطبی پوشش داده شده دارای مقادیر مقاومت الکتریکی تماسی کمتر از ۱۰ میلی‌اهم بر سانتی متر مربع در فشارهای بالاتر از ۶ بار هستند. این بدان معناست که این



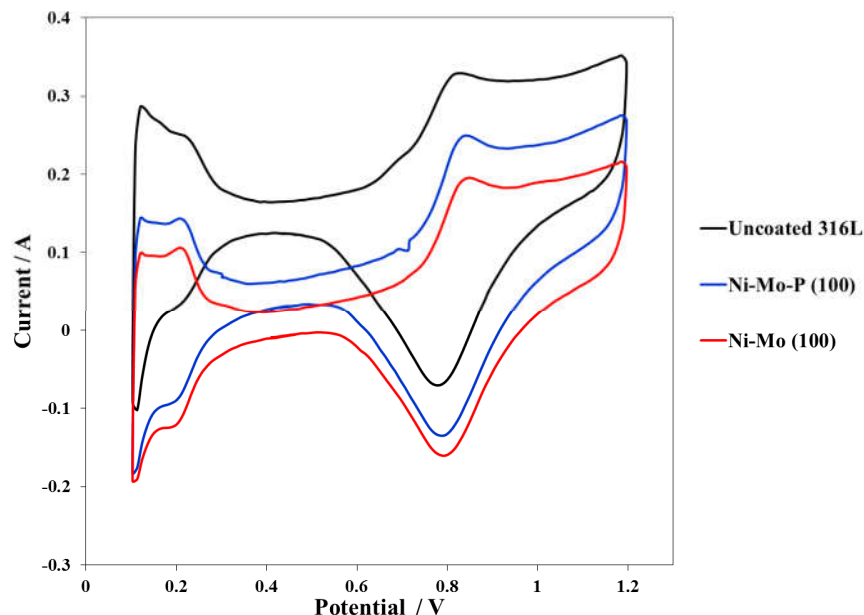
شکل ۹- منحنی‌های پلاریزاسیون حالت پایدار پیل‌های سوختی با استفاده از صفحات دوقطبی مختلف پس از ۴۵ ساعت کارکرد پیل در شرایط عملی و تحت چگالی جریان ۰/۱۴۳ آمپر بر سانتی‌متر مربع (دما: ۸۰ درجه سانتی‌گراد، زمان: ۴۵ = ساعت، فشار اعمالی: ۸ بار، رطوبت نسبی در آند و کاتد: ۹۰ درصد، سرعت دمش گازهای ورودی: ۶۰ میلی‌لیتر بر دقیقه، نوع لایه نفوذی گازی: CARBEL™، نوع غشاء: Gore™ Primea®)

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

شکل (۹) منحنی‌های پلاریزاسیون پیل‌های سوختی حاوی صفحات دوقطبی مختلف پس از ۴۵ ساعت کار در شرایط عملی پیل و تحت چگالی جریان ۰/۱۴۳ آمپر بر سانتی‌متر مربع را نشان می‌دهد. به‌طور کلی با افزایش چگالی جریان پیل، ولتاژ پیل کاهش می‌یابد. در جریان صفر آمپر (ولتاژ مدار باز)، تفاوت بسیار اندکی در مقادیر ولتاژ پیل‌های مختلف وجود دارد. در چگالی جریان ۰/۱۴۳ آمپر بر سانتی‌متر مربع این

میزان مقاومت الکتریکی تماسی برای صفحات دوقطبی پوشش داده شده با Ni-Mo-P و Ni-Mo در فشار اعمالی ۸ بار برابر ۸/۵±۰/۳ میلی‌اهم سانتی‌متر مربع و برای صفحه فولادی بدون پوشش برابر ۲۶/۹±۷ میلی‌اهم بر سانتی‌متر است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که اعمال پوشش‌های فوق بر فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L به طور مؤثری مقاومت الکتریکی تماسی را کاهش می‌دهد. مقایسه نتایج به‌دست آمده در این پژوهش و تحقیقات اویارک و همکاران [۳۵] که به مقایسه مقاومت الکتریکی صفحات دوقطبی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L AISI بدون پوشش و پوشش داده شده با فیلم طلا پرداخته است نشان می‌دهد که پوشش‌های Ni-Mo-P و Ni-Mo دارای مقاومت الکتریکی تماسی کمتری نسبت به فیلم طلا (با مقاومت الکتریکی ۲۵ میلی‌اهم بر سانتی‌متر مربع در فشار ۸ بار) هستند [۳۵].

هدایت الکتریکی بالای پوشش‌های Ni-Mo-P و Ni-Mo نسبت به فولاد زنگ‌نزن بدون پوشش را می‌توان با توجه به پدیده‌ای تحت عنوان “تماس‌های نانو” [۵۵] با توجه به تصاویر میکروسکوپی نیروی اتمی (AFM) در شکل (۵) تفسیر



شکل ۱۰- منحنی های ولتامتری سیکلی پیل های سوختی با استفاده از صفحات دوقطبی مختلف پس از ۴۵ ساعت کارکرد پیل در شرایط عملی و تحت چگالی جریان ۰/۱۴۳ آمپر بر سانتی متر مربع (دما: ۸۰ درجه سانتی گراد ، زمان: ۴۵= ساعت، فشار اعمالی: ۸ بار، رطوبت نسبی در آند و کاتد: ۹۰ درصد، سرعت دمش گازهای ورودی: ۶۰ میلی لیتر بر دقیقه، نوع لایه نفوذی گازی: CARBEL™، نوع غشاء: Gore™ Primea®)

شکل (۱۰) منحنی های ولتامتری سیکلی پیل های سوختی حاوی صفحات دوقطبی مختلف پس از ۴۵ ساعت کارکرد در شرایط کاری پیل را نشان می دهد. به طور کلی، منحنی ولتامتری سیکلی یک پیل ایده آل باید به گونه ای باشد که میانگین کمترین و بیشترین جریان منحنی در حدود صفر باشد. در صورتی که این میانگین از صفر آمپر تجاوز کند، نشان دهنده نفوذ هیدروژن در غشاء در اثر کاهش بازده و عملکرد غشاء در مدت زمان کارکرد پیل است. بنابراین با توجه به شکل (۱۰)، ملاحظه می شود که منحنی ولتامتری سیکلی پیل حاوی صفحه دوقطبی ۳۱۶L بدون پوشش، بیشترین انحراف را دارد. علت این مشاهده را می توان این گونه بیان کرد که صفحه دوقطبی ۳۱۶L بدون پوشش کمترین مقاومت به خوردگی را در محیط پیل داشته و در اثر کارکرد به مدت ۴۵ ساعت و خوردگی آن، یون های فلزی نظیر  $Fe^{2+}$  به محیط پیل نفوذ کرده و با ورود به غشاء باعث مسمومیت و کاهش کارایی آن می شوند. در اثر

تفاوت هنوز اندک است و مقدار ولتاژ پیل ها در حدود ۰/۸ ولت است. در چگالی جریان های بالاتر به عنوان مثال در یک آمپر بر سانتی متر مربع، تفاوت در مقادیر ولتاژ پیل آشکار می شود، به طوری که برای پیل های حاوی صفحات قطبی بدون پوشش و نیز حاوی پوشش های Ni-Mo و Ni-Mo-P این مقادیر به ترتیب برابر ۰/۵۶۸، ۰/۶۴۱ و ۰/۵۹۴ ولت هستند. بنابراین بهترین منحنی جریان- ولتاژ پس از ۴۵ ساعت کارکرد پیل که با افزایش چگالی جریان از ۰ تا یک آمپر بر سانتی متر مربع دارای کمترین مقدار افت ولتاژ در پیل باشد، مربوط به پیل حاوی صفحه دوقطبی Ni-Mo است. ملاحظه می شود که صفحه دوقطبی مذکور بهترین عملکرد را از خود نشان می دهد و می توان نتیجه گیری کرد که پوشش Ni-Mo می تواند به عنوان یک پوشش ایده آل برای صفحات دوقطبی فولاد زنگ نزن ۳۱۶L و یک جانشین مناسب برای صفحات گرافیتی در پیل سوختی مطرح شود.



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

#### ۴- نتیجه‌گیری

پوشش‌های Ni-Mo و Ni-Mo-P با موفقیت بر فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L به روش رسوب‌دهی الکتریکی پوشش داده شدند. تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی، سطح یکنواخت و متراکم پوشش‌های مذکور را با مورفولوژی گل کلمی که به خوبی بر زیرلایه رسوب داده شده‌اند، نشان دادند. مطابق نتایج میکروسکوپی نیروی اتمی دیده شد که افزودن عنصر فسفر به ساختار بلوری Ni-Mo باعث تغییر ریزساختار به حالت آمورف شده و نیز باعث کاهش زبری سطح شد. بررسی قابلیت ترشوندگی سطوح با استفاده از آزمایش زاویه ترشوندگی با قطره آب نشان داد که تمامی پوشش‌ها قابلیت آگریزی بیشتری نسبت به سطح فولاد زنگ‌نزن بدون پوشش داشتند. پوشش Ni-Mo با توجه به زاویه ترشوندگی حدود  $108^\circ$ ، دارای سطوح آگریز بوده که می‌تواند باعث بهبود خروج آب در کاتد از میان کانال‌های صفحات دوقطبی شود. همچنین با توجه به اندازه‌گیری زوایای ترشوندگی، پوشش بلوری Ni-Mo دارای آگریزی بیشتری نسبت به آمورف Ni-Mo-P بود. مقاومت الکتریکی تماسی صفحات دوقطبی فولاد زنگ‌نزن ۳۱۶L بدون پوشش و پوشش داده شده در یک تک سل پیل سوختی پلیمری به روش شبیه‌سازی پیل نسبت به فشار اعمالی

پیل مورد بررسی قرار گرفتند. مشاهده شد که با اعمال پوشش‌های محافظ، بهبود قابل ملاحظه‌ای در مقاومت الکتریکی تماسی فولاد زنگ‌نزن ایجاد شد. نتایج نشان دادند که مقاومت الکتریکی تماسی فولاد زنگ‌نزن بدون پوشش بسیار بیشتر از صفحات پوشش داده شده با Ni-Mo و Ni-Mo-P بود. سطح تماس مؤثر میان صفحه دوقطبی و لایه نفوذی گازی در بهبود مقاومت الکتریکی تماسی به‌خصوص در مورد سطح فولاد زنگ‌نزن بدون پوشش بسیار حائز اهمیت است. در مورد تمامی صفحات پوشش داده شده، مقاومت الکتریکی تماسی با افزایش فشار اعمالی پیل کاهش یافتند. صفحات Ni-Mo و Ni-Mo-P پوشش داده شده دارای مقاومت الکتریکی تماسی کمتر از ۱۰ میلی‌اهم بر سانتی‌متر مربع بوده به طوری که استاندارد انجمن انرژی آمریکا جهت استفاده به‌عنوان صفحات دوقطبی در پیل سوختی پلیمری را دارا هستند. مقادیر مقاومت الکتریکی تماسی برای صفحه فولاد بدون پوشش در فشار اعمالی پیل هشت بار حدود ۲۹ میلی‌اهم بر سانتی‌متر مربع بود، در حالی که این مقدار برای صفحات دوقطبی پوشش داده شده در همان فشار کمتر از ۱۰ میلی‌اهم بر سانتی‌متر مربع بود. منحنی‌های پلاریزاسیون پیل‌ها در شرایط عملی کارکرد نشان داد که برخلاف پیل حاوی صفحه دوقطبی فولاد بدون پوشش، سایر پیل‌های حاوی صفحات پوشش داده شده دارای افت ولتاژ بسیار کمی با افزایش چگالی جریان طی مدت زمان کارکرد پیل بودند. به علاوه، مطالعه مشخصه‌یابی جریان-ولتاژ و نیز منحنی‌های ولتاژمتری سیکلی پیل‌ها نشان دادند که پیل حاوی صفحه دوقطبی Ni-Mo پوشش داده شده دارای بهترین عملکرد بود.

#### Abbreviations:

PEMFC: proton exchange membrane fuel cell

MEA: membrane electrode assembly

GDL: gas diffusion layer

BPP: bipolar plate

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

## واژه‌نامه

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

## مراجع

- Patrick, J. W., Handbook of Fuel Cells. Fundamentals Technology and Applications: Wolf Vielstich, Lamm, W., Hubert, A., and Gasteiger, A. (Eds.), John Wiley and Sons Ltd, Chichester, England, 2003, Vol. 83 (4-5), p. 623, 2004.
- Hermann, A., Chaudhuri, T., and Spagnol, P., "Bipolar Plates for Pem Fuel Cells: A Review", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 30, No. 12, pp. 1297-1302, 2005.
- Davies, D. P., Adcock, P. L., Turpin, M., and Rowen, S. J., "Bipolar Plate Materials for Solid Polymer Fuel Cells", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 30, No. 1, pp. 101-105, 2000.
- U. S. Department of Energy. Multi-Year Research, Development and Demon-Stration Plan, 2012, [Http://:Www1.Eere.Energy.Gov/Hydrogenandfuelcel ls/Mypp/Pdfs/Fuel Cells.Pdf](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel_cells.pdf).
- Kumagai, M., Myung, S.-T., Kuwata, S., Asaishi, R., and Yashiro, H., "Corrosion Behavior of Austenitic Stainless Steels as a Function of Ph for Use as Bipolar Plates in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells", *Electrochimica Acta*, Vol. 53, No. 12, pp. 4205-4212, 2008.
- Antunes, R. A., Oliveira, M. C. L., Ett, G., and Ett, V., "Corrosion of Metal Bipolar Plates for Pem Fuel Cells: A Review", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, No. 8, pp. 3632-3647. 2010.
- Feng, K., Wu, G., Li, Z., Cai, X., and Chu, P. K., "Corrosion Behavior of SS316l in Simulated and Accelerated Pemfc Environments", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, No. 20, pp. 13032-13042, 2011.
- Agneaux, A., Plouzennec, M. H., Antoni, L., and Granier, J., "Corrosion Behaviour of Stainless Steel Plates in Pemfc Working Conditions", *Fuel Cells*, Vol. 6, No. 1, pp. 47-53, 2006.
- Cheng, X., Shi, Z., Glass, N., Zhang, L., Zhang, J., Song, D., Liu, Z.-S., Wang, H., and Shen, J., "A Review of Pem Hydrogen Fuel Cell Contamination: Impacts, Mechanisms, and Mitigation", *Journal of Power Sources*, Vol. 165, No. 2, pp. 739-756, 2007.
- Collier, A., Wang, H., Zi Yuan, X., Zhang, J., and Wilkinson, D. P., "Degradation of Polymer Electrolyte Membranes", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 31, No. 13, pp. 1838-1854, 2006.
- Kelly, M. J., Egger, B., Fafilek, G., Besenhard, J. O., Kronberger, H., and Nauer, G. E., "Conductivity of Polymer Electrolyte Membranes by Impedance Spectroscopy with Microelectrodes", *Solid State Ionics*, Vol. 176, No. 25-28, pp. 2111-2114, 2005.
- Kelly, M. J., Fafilek, G., Besenhard, J. O., Kronberger, H., and Nauer, G. E., "Contaminant Absorption and Conductivity in Polymer Electrolyte Membranes", *Journal of Power Sources*, Vol. 145, No. 2, pp. 249-252, 2005.
- Engström, A., "Determination of Acceptable Contaminant Levels for Pem Fuel Cell Stacks and Poisoning Mitigation Strategies", Ph.D Thesis. Department of Applied Physics. Vol. Master Degree Program Applied Physics: Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden. 2014.

14. Borup, R., Meyers, J., Pivovar, B., Kim, Y. S., Mukundan, R., Garland, N., "Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation", *Chemical Reviews*, Vol. 107, No. 10, pp. 3904-3951, 2007.
15. de Oliveira, M. C. L., Ett, G., and Antunes, R. A., "Materials Selection for Bipolar Plates for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells Using the Ashby Approach", *Journal of Power Sources*, Vol. 206, pp. 3-13, 2012.
16. Fukutsuka, T., Yamaguchi, T., Miyano, S. -I., Matsuo, Y., Sugie, Y., and Ogumi, Z., "Carbon-Coated Stainless Steel as Pefc Bipolar Plate Material", *Journal of Power Sources*, Vol. 174, No. 1, pp. 199-205, 2007.
17. Ren, Y. J., and Zeng, C. L., "Effect of Conducting Composite Polypyrrole/Polyaniline Coatings on the Corrosion Resistance of Type 304 Stainless Steel for Bipolar Plates of Proton-Exchange Membrane Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 182, No. 2, pp. 524-530, 2008.
18. Wind, J., Späh, R., Kaiser, W., and Böhm, G., "Metallic Bipolar Plates for Pem Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 105, No. 2, pp. 256-260, 2002.
19. Erb, U., El-Sherik, A. M., Palumbo, G., and Aust, K. T., "Synthesis, Structure and Properties of Electroplated Nanocrystalline Materials", *Nanostructured Materials*, Vol. 2, No. 4, pp. 383-390, 1993.
20. Brenner, A., *34 - Electrodeposition of Alloys Containing Molybdenum and Nickel, Cobalt, or Iron*, in *Electrodeposition of Alloys*, Academic Press, pp. 413-456, 1963.
21. Chassaing, E., Portail, N., Levy, A.-f., and Wang, G., "Characterisation of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-Mo Alloys", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 34, No. 11, pp. 1085-1091, 2004.
22. Brenner, A., "Electrodeposition of Alloys", *Academic Press*, 1963.
23. Chassaing, E., Roumegas, M. P., and Trichet, M. F., "Electrodeposition of Ni-Mo Alloys with Pulse Reverse Potentials", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 25, No. 7, pp. 667-670, 1995.
24. Podlaha, E. J., and Landolt, D., "Induced Codeposition. 2: A Mathematical Model Describing the Electrodeposition of Ni-Mo Alloys", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 143, No. 3, pp. 893-898, 1996.
25. Tereszko, B., Riesenkauf, A., and Quang, K. V., "Investigation of the Kinetics of Ni-Mo Codeposition with a Rotating Disc Cathode", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 12, No. 3, pp. 301-307, 1981.
26. Donten, M., Cesiulis, H., and Stojek, Z., "Electrodeposition of Amorphous/Nanocrystalline and Polycrystalline Ni-Mo Alloys from Pyrophosphate Baths", *Electrochimica Acta*, Vol. 50, No. 6, pp. 1405-1412, 2005.
27. Beltowska-Lehman, E., and Indyka, P., "Kinetics of Ni-Mo Electrodeposition from Ni-Rich Citrate Baths", *Thin Solid Films*, Vol. 520, No. 6, pp. 2046-2051, 2012.
28. Chassaing, E., Vu Quang, K., and Wiart, R., "Mechanism of Nickel-Molybdenum Alloy Electrodeposition in Citrate Electrolytes", *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 19, No. 6, pp. 839-844, 1989.
29. Wang, L., and Sun, J., "Molybdenum Modified Aisi 304 Stainless Steel Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cell", *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, Vol. 5, No. 2, p. 021407, 2013.
30. Miyazawa, A., Tada, E., and Nishikata, A., "Influence of Corrosion of Ss316l Bipolar Plate on Pefc Performance", *Journal of Power Sources*, Vol. 231, pp. 226-233, 2013.
31. Mohammadi, N., Yari, M., and Allahkaram, S. R., "Characterization of PbO<sub>2</sub> Coating Electrodeposited onto Stainless Steel 316l Substrate for Using as Pemfc's Bipolar Plates", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 236, pp. 341-346, 2013.
32. Park, J. H., Byun, D., and Lee, J. K., "Employment of Fluorine Doped Zinc Tin Oxide (Znsnox:F) Coating Layer on Stainless Steel 316 for a Bipolar Plate for PEMFC", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 128, No. 1-2, pp. 39-43, 2011.
33. Yamaura, S., Kim, S. C., and Inoue, A., "Ni-Based Amorphous Alloy-Coating for Bipolar Plate of Pem Fuel Cell by Electrochemical Plating", *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 417, No. 1, p. 012029, 2013.
34. Kumagai, M., Myung, S.-T., Ichikawa, T., and Yashiro, H., "Evaluation of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells by Electrochemical Impedance Spectroscopy under Different Operation Conditions and Corrosion", *Journal of Power Sources*, Vol. 195, No. 17, pp. 5501-5507, 2010.
35. Oyarce, A., Holmström, N., Bodén, A., Lagergren, C., and Lindbergh, G., "Operating Conditions Affecting the Contact Resistance of Bi-Polar Plates in Proton Exchange Membrane Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 231, pp. 246-255, 2013.
36. Ihonen, J., Jaouen, F., Lindbergh, G., and Sundholm, G., "A Novel Polymer Electrolyte Fuel Cell for Laboratory Investigations and in-Situ Contact Resistance Measurements", *Electrochimica Acta*, Vol. 46, No. 19, pp. 2899-2911, 2001.
37. Oyarce, A., "Electrode Degradation in Proton Exchange Membrane Fuel Cells" Ph.D Thesis, Applied Electrochemistry, Department of Chemical Engineering, Vol. Doctoral thesis, Stockholm: KTH

- Royal Institute of Technology, 77 p, 2013.
38. Han, Q., Cui, S., Pu, N., Chen, J., Liu, K., and Wei, X., "A Study on Pulse Plating Amorphous Ni-Mo Alloy Coating Used as Her Cathode in Alkaline Medium", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, No. 11, pp. 5194-5201. 2010.
  39. Cheng-hui, G., "Formation Mechanism of Amorphous Ni-Fe-P Alloy by Electrodeposition", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 15, No. 3, pp. 504-509. 2005.
  40. Halim, J., Abdel-Karim, R., El-Raghy, S., Nabil, M., and Waheed, A., "Electrodeposition and Characterization of Nanocrystalline Ni-Mo Catalysts for Hydrogen Production", *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2012, pp. 18-18, 2012.
  41. رجائی، و.، رئیس، ک.، شمعیان، م.، و رشتچی، ح.، ۱۳۹۳، بررسی پوشش‌های نانوکریستالی آلیاژ نیکل-مولیبدن ایجاد شده به روش رسوب‌دهی الکتریکی، دومین همایش مهندسی مواد، ملایر، دانشکده فنی و مهندسی ملایر، ص ۷۱-۸۱ - [http://www.civilica.com/Paper-NCOMAE02-NCOMAE02\\_064.html](http://www.civilica.com/Paper-NCOMAE02-NCOMAE02_064.html)
  42. Lin, C-. H., and Tsai, S. -Y., "An Investigation of Coated Aluminium Bipolar Plates for Pemfc", *Applied Energy*, Vol. 100, pp. 87-92, 2012.
  43. Yun, Y. -H., "Deposition of Gold-Titanium and Gold-Nickel Coatings on Electropolished 316L Stainless Steel Bipolar Plates for Proton Exchange Membrane Fuel Cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, 4, pp. 1713-1718, 2010.
  44. Wenzel, R. N., "Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 28, No. 8, pp. 988-994, 1936.
  45. Blossey, R., "Self-Cleaning Surfaces-Virtual Realities", *Nature Materials*, Vol. 2, No. 5, pp. 301-306, 2003.
  46. Yoshimitsu, Z., Nakajima, A., Watanabe, T., and Hashimoto, K., "Effects of Surface Structure on the Hydrophobicity and Sliding Behavior of Water Droplets", *Langmuir*, Vol. 18, No. 15, pp. 5818-5822, 2002.
  47. Quéré, D., "Rough Ideas on Wetting", *Journal of Physics A*, Vol. 313, No. 1-2, pp. 32-46, 2002.
  48. Feng, X., Zhai, J., and Jiang, L., "The Fabrication and Switchable Superhydrophobicity of TiO<sub>2</sub> Nanorod Films", *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 44, No. 32, pp. 5115-5118, 2005.
  49. Buckton, G., "Characterisation of Small Changes in the Physical Properties of Powders of Significance for Dry Powder Inhaler Formulations", *Advanced Drug Delivery Reviews*, Vol. 26, No. 1, pp. 17-27, 1997.
  50. Newell, H., Buckton, G., Butler, D., Thielmann, F., and Williams, D., "The Use of Inverse Phase Gas Chromatography to Measure the Surface Energy of Crystalline, Amorphous, and Recently Milled Lactose", *AAPS PharmSciTech*, Vol. 18, No. 5, pp. 662-666, 2001.
  51. Shete, G., Puri, V., Kumar, L., and Bansal, A. K., "Solid State Characterization of Commercial Crystalline and Amorphous Atorvastatin Calcium Samples", *AAPS PharmSciTech*, Vol. 11, No. 2, pp. 598-609, 2010.
  52. Wang, W. H., Dong, C., and Shek, C. H., "Bulk Metallic Glasses", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 44, No. 2-3, pp. 45-89, 2004.
  53. Sheng, H. W., Luo, W. K., Alamgir, F. M., Bai, J. M., and Ma, E., "Atomic Packing and Short-to-Medium-Range Order in Metallic Glasses", *Nature*, Vol. 439, No. 7075, pp. 419-425, 2006.
  54. Bai, C. -Y., Wen, T. -M., Hou, K. -H., Pu, N. -W., and Ger, M. -D., "The Characteristics and Performance of Aisi 1045 Steel Bipolar Plates with Chromized Coatings for Proton Exchange Membrane Fuel Cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, 6, pp. 3975-3983, 2011.
  55. Guo, L., Zhang, D., Duan, L., Wang, Z., and Tuan, W. -H., "Formation of Nano-Contacts on Fe-Ni-Cr Alloy for Bipolar Plate of Proton Exchange Membrane Fuel Cell", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 36, No. 11, pp. 6832-6839, 2011.