

**Thesis Title** Development of Conductive and Non-Corrosive Coatings  
for Fuel Cell Bipolar Plates

**Author** Mr. Sakon Sansongsiri

**Degree** Doctor of Philosophy (Physics)

**Thesis Advisory Committee**

Asst. Prof. Dr. Banchob Yotsombat	Chairperson
Prof. Dr. Somchai Thongtem	Member
Assoc. Prof. Dr. Dheerawan Boonyawan	Member

### ABSTRACT

Bipolar plate is a piece of hardware in the fuel cell. It work as current collector and exposed to an acidic environment. This research investigate conductive and non-corrosive coating for metallic bipolar plate to protect them from dissolution but still electrical conductive. There are three type of coating with different technique in this research. First, we start with studying the electrical resistivity of metal-doped diamond-like carbon (Me-DLC) films. Molybdenum-containing amorphous carbon (a-C:Mo) films were prepared using a dual-cathode filtered cathodic arc plasma source with a molybdenum and a carbon (graphite) cathode. The Mo content in the films was controlled by varying the deposition pulse ratio of Mo and C. Film sheet resistance was measured *in situ* at process temperature, which was close to room temperature, as well as *ex situ* as a function of temperature (300-515 K) in ambient air. Film resistivity and electrical activation energy were derived for different Mo and C ratios and substrate bias. Film thickness was in the range 8-28 nm. Film resistivity varied from  $3.55 \times 10^{-4} \Omega \text{ m}$  to  $2.27 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$  when the Mo/C pulse ratio was

increased from 0.05 to 0.4, with no substrate bias applied. With carbon-selective bias, the film resistivity was in the range of  $4.59 \times 10^{-2}$  and  $4.05 \Omega \text{ m}$  at a Mo/C pulse ratio of 0.05. The resistivity of the film shifts systematically with the amounts of Mo and upon application of substrate bias voltage. This part of the conductive coating is just study the film resistivity. It isn't applied to the metallic bipolar plates due to its thickness very low. The next two coating technique were apply to the metallic bipolar plates for fuel cell single cell test. Conductive oxide coating by reactive magnetron sputtering and plasma treatments are technologically simple apparatus design and low unit cost suitable for this application. Plasma nitridation and carburization of AISI 304 stainless steel was carried out by pulsed d.c. plasma immersion under nitrogen and methane gases ambient. After surface treatment, Glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES) analysis was conducted to verify the chemical composition of the surface layer. For conducting oxide coating, Zinc oxide and Aluminum doped Zinc oxide film were prepared by using Zn and Zn/Al as sputtering target respectively. The AISI 304 stainless steel with treated surface and conductive oxide coating were test for interfacial contact resistance (ICR), corrosion rate in simulated fuel cell environment and static water contact angle were also processed. The film electrical resistivity measurement was also conducted for conducting oxide film. The operating conditions were applied to AISI 304 stainless steel bipolar plates for single cell tests and compared with the performance of the cells using graphite and bare AISI 304 bipolar plates. The performance of the single cell used graphite, bare AISI 304 and improved AISI 304 stainless steel bipolar plates operated at 0.6 volt shown that only nitride carburized AISI 304 bipolar plate gave higher power density than bare AISI 304. However, they are still interior to graphite bipolar plate.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	การพัฒนาวิธีการเคลือบฟิล์มที่นำไฟฟ้าและทนทานต่อการ กัดกร่อนสำหรับไบโพลาร์เพลกของเซลล์เชื้อเพลิง	
ผู้เขียน	นาย สกน แสนทรงสิริ	
ปริญญา	วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (ฟิสิกส์)	
คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผศ.ดร.บรรจบ ยศสมบัติ	ประธานกรรมการ
	ศ.ดร.สมชาย ทองเต็ม	กรรมการ
	รศ.ดร.ธีรวรรณ บุญญวรรณ	กรรมการ

### บทคัดย่อ

ไบโพลาร์เพลกเป็นชิ้นส่วนหนึ่งในเซลล์เชื้อเพลิง ทำหน้าที่นำกระแสไฟฟ้าผ่านระหว่างแต่ละเซลล์ ขณะที่เซลล์ทำงาน มันจะสัมผัสกับสภาวะที่เป็นกรด ทำให้เกิดการกัดกร่อน ในงานวิจัยนี้ได้ทดลองเพื่อหาวิธีการเคลือบผิวเพื่อป้องกันการกัดกร่อนดังกล่าวในขณะที่ยังคงสภาพการนำกระแสไฟฟ้าได้ดี งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผิวเคลือบสามชนิดด้วยวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน เริ่มจากทดลองเพื่อลดความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มคาร์บอนเคลือบด้วยการเจือด้วยโลหะ ในส่วนนี้จะใช้โลหะโมลิบดีนัมเจือกับฟิล์มคาร์บอน โดยใช้เครื่องกำเนิดพลาสมาโลหะชนิดพัลส์คาโทดิกอาร์คแบบหัวกำเนิดพลาสมาคู่ ยิงผ่านขดลวดสนามแม่เหล็กโค้งเพื่อกรองอนุภาคขนาดใหญ่ ใช้โลหะโมลิบดีนัมกับแท่งกราฟิตเป็นหัวกำเนิดพลาสมาทั้งสองข้างต้น ปริมาณโมลิบดีนัมในฟิล์มควบคุมโดยการแปรอัตราส่วนการยิงของโมลิบดีนัมกับคาร์บอนและการไบแอส วัดความต้านทานของฟิล์มระหว่างทำการทดลองและหลังการทดลองเสร็จ โดยการนำไปเผาในช่วงอุณหภูมิ 300 ถึง 515 เคลวิน ในบรรยากาศ ทำให้เราได้ค่าความต้านทาน และค่าพลังงานกระตุ้นทางไฟฟ้า (electrical activation energy) ของฟิล์มที่อัตราส่วนการยิงโมลิบดีนัมกับคาร์บอนค่าต่างๆและที่ค่าศักย์ไบแอสต่างๆ ในการทดลองนี้ เราได้ความหนาของฟิล์มอยู่ระหว่าง 8-28 นาโนเมตร ความต้านทานลดลงจาก  $3.55 \times 10^{-4}$  โอห์ม เมตร เป็น  $2.27 \times 10^{-6}$  โอห์ม เมตร เมื่อสัดส่วนของ

โมลิบดีนัมต่อคาร์บอนเพิ่มขึ้นจาก 0.05 ไปสู่ 0.4 กรณีไม่มีการไบแอส สำหรับกรณีใช้การไบแอสโดยให้สัดส่วนการยิงของโมลิบดีนัมกับคาร์บอนคงที่ที่ 0.05 พบว่าความต้านทานของฟิล์มอยู่ในช่วง  $4.59 \times 10^{-2}$  ถึง 4.05 โอห์ม เมตร ความต้านทานของฟิล์มที่ได้จะขึ้นกับปริมาณของโมลิบดีนัมที่เจือลงไป กับศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ไบแอส การทดลองในส่วนนี้เป็นการศึกษาเพื่อทำให้ฟิล์มคาร์บอนคล้ายเพชรซึ่งเป็นที่รู้กันว่ามีความแข็งและเฉื่อยต่อสารเคมี มีความนำไฟฟ้าได้ดีขึ้นเพื่อจะประยุกต์ใช้เคลือบผิวไบโพลาร์เพลท แต่เนื่องจากอัตราการพอกสะสมฟิล์มน้อยมาก ทำให้ได้ฟิล์มบางเกินไป จึงยังไม่ได้ทดลองกับไบโพลาร์เพลท การทดลองอีกสองวิธีที่จะกล่าวต่อไปจะเป็นการทดลองเพื่อหาเงื่อนไขประยุกต์ใช้กับแผ่นไบโพลาร์เพลทแบบโลหะ เพื่อใช้ประกอบเซลล์เชื้อเพลิง และทดสอบหาประสิทธิภาพเบื้องต้น ผิวเคลือบที่พิจารณาได้แก่ การเคลือบฟิล์มออกไซด์นำไฟฟ้าโดยใช้วิธีสปัตเตอร์ (reactive magnetron sputtering) และการปรับปรุงผิวโลหะด้วยพลาสมา เนื่องจากสองวิธีนี้มีการจัดการที่ไม่ซับซ้อนและราคาไม่สูงนัก เหมาะแก่การนำมาประยุกต์ใช้ได้ดี การทำให้สแตนเลสชนิด 304 เกิดชั้นผิวเคลือบไนไตรด์และคาร์ไบด์โดยวิธีทางพลาสมานั้น ทำโดยการไบแอสชิ้นงานด้วยศักย์ไฟฟ้าลบขนาด 1.2 กิโลโวลต์แบบพัลส์กระแสตรง และได้วิเคราะห์ด้วยวิธี Glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES) เพื่อหาองค์ประกอบทางเคมีของชั้นผิวเคลือบกับความลึก สำหรับออกไซด์นำไฟฟ้า ในการทดลองนี้เลือกใช้ฟิล์มซิงค์ออกไซด์และซิงค์ออกไซด์เจืออลูมิเนียม โดยใช้โลหะซิงค์ และโลหะผสมซิงค์กับอลูมิเนียม เป็นเป้าสปัตเตอร์ตามลำดับ ชิ้นงานตัวอย่างจากการเคลือบผิวหรือปรับปรุงโดยพลาสมาแล้ว ได้นำมาวัดความต้านทานไฟฟ้าเชิงสัมผัสกับกระดาษคาร์บอน วัดอัตราการกัดกร่อนในสารละลายกรด และวัดมุมสัมผัสน้ำ ในกรณีของฟิล์มออกไซด์ ได้วัดความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มด้วย จากการวัดสมบัติต่างๆดังกล่าวทำให้ได้เงื่อนไขที่ต้องการและได้ใช้ดำเนินการกับแผ่นไบโพลาร์เพลทโลหะสแตนเลส 304 จากนั้นได้นำไปประกอบเซลล์เพื่อทดสอบหาประสิทธิภาพเบื้องต้นเทียบกับเซลล์ที่ประกอบขึ้นการกราไฟต์และแผ่นที่ไม่ได้เคลือบผิว ผลการทดสอบพบว่า ที่ศักย์ไฟฟ้า 0.6 โวลต์ มีกรณีของผิวเคลือบไนไตรด์คาร์ไบด์เท่านั้นที่มีประสิทธิภาพสูงกว่ากรณีที่ไม่ได้เคลือบผิว แต่อย่างไรก็ตามยังคงต่ำกว่าเซลล์ที่ประกอบขึ้นจากแผ่นไบโพลาร์เพลทแบบกราไฟต์