公告本

398097

申請日期	86.7.22
案號	86110435
類別	H01M 4/86

（以上各欄由本局填註）

A4
C4

398097

發明 ~~新型~~ 專利說明書

一、發明 ~~新型~~ 名稱	中文	以聚(二氟亞乙烯)碳摻合物爲主之氣體擴散電極
	英文	GAS DIFFUSION ELECTRODES BASED ON POLY (VINYLIDENE FLUORIDE) CARBON BLENDS
二、發明 ~~創作~~ 人	姓名	1.以色列 卡巴索 2.汪佑辛 3.蘇蕭
	國籍	1.2.美國　3.中國大陸
	住、居所	1.美國紐約州希克斯市布金漢道131號 2.美國紐約州希克斯市布金漢道131號 3.美國加州佛雷蒙特市蒙大癸道4862號
三、申請人	姓名（名稱）	紐約州立大學研究基金會
	國籍	美國
	住、居所（事務所）	美國紐約州亞班尼市郵政信號9號
	代表人姓名	詹士 R. 鄧納海

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

裝 訂 線

（由本局填寫）

承辦人代碼：	A6 B6
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

本案已向：

國（地區）	申請專利，申請日期：	案號：	，☑有 □無主張優先權
美	1996.8.27	08/697,582	

有關微生物已寄存於：　　，寄存日期：　　，寄存號碼：

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）
裝
訂
線

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（1）

發明範圍

本發明係關於用於固態聚合物電解質燃料電池的氣體擴散電極之製備；該含有聚(二氟亞乙烯)("PVF_2")的氣體擴散電極係摻合碳及鉑金屬電催化劑。

發明背景

燃料電池係電化學裝置；其中化學反應之部份能量係直接轉化成直流電能量。能量之直接轉化成直流電能量消除了轉化能量至熱的須要；因而避免產生電的傳統方法之卡諾循環效率限制。因此，沒有卡諾循環之限制；燃料電池技術提供比傳統能源產生器裝置如內燃機高2至3倍燃料效率的潛力。燃料電池之其它優點爲安靜、潔淨(沒有空氣污染)及可動部件之減少或完全消除。

典型地；燃料電池包含兩個所謂電極的多孔性電末端，其間配置一種電解質。在一典型燃料電池之操作中，還原劑滲透過陽極到達一催化劑層；在這裏還原劑反應形成兩個質子與兩個電子。質子經由一電層輸送至陰極。電子係經由產生電能源的外部電阻從陽極傳導至陰極。氧化劑滲透過陽極而在陰極催化劑層上結合電子。燃料電池反應物係根據電子接受體或電子給予體特性分類成氧化劑或還原劑。氧化劑包括純氧；含氧氣體(例如空氣)與鹵素(例如氯)。還原劑包括氫氣；一氧化碳、天然氣、甲烷、乙烷、甲醛與甲醇。

燃料電池之電解質充當電極間之電化學連接而提供電路中離子電流之通道，同時由碳或金屬製成的電極提供一電

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（2）

通道。此外，電解質預防反應物從個自電極移開，以免爆炸性混合物可能發生。利用的電解質必須不會與反應物或燃料電池操作期間形成的反應產物直接反應到任何可觀察的程度。此外，電解質必須容許燃料電池操作期間形成的離子之遷移。已被使用的電解質之實例係強鹼類之含水溶液如鹼金屬氫氧化物類、酸類之含水溶液如硫酸與鹽酸、含水鹽電解質類如海水、熔凝鹽電解質類及離子交換聚合物膜類。

一種燃料電池係聚合物電解質(PEM)燃料電池，其以質子交換聚合物膜爲主。PEM燃料電池包含一個固態聚合物膜，其爲一種作爲電解質的"離子交換膜"。離子交換膜係夾在陽極與陰極這兩個"氣體擴散"電極之間，每個電極通常含有以導電材料爲載體的金屬催化劑。氣體擴散電極係暴露於個自的反應氣體，還原劑氣體與氧化劑氣體。電化學反應係發生於兩個接點(三相界面)之每一個，該接點爲電極之一、電解質聚合物膜與反應物氣體之界面。

例如，當氧氣爲氧化劑氣體及氫氣爲還原劑氣體時，氫氣係供應給陽極及氧氣係供應給陰極。這個程序之總化學反應爲：$2H_2+O_2 \rightarrow 2H_2O$。在電極之金屬催化劑位置上發生的電化學反應係如下所示：

陽極反應：　　$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$

陰極反應：　　$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$

在燃料電池操作期間，氫氣滲透過陽極，並與金屬催化劑反應，產生電子與質子。電子經由電子路徑傳導經過導電

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（3）

材料與外部電路到達陰極；而質子同時經由離子路徑傳送經過聚合物電解質膜到達陰極。同時地，氧氣滲透到達陰極之催化劑位置，在這裏氧氣得到電子及與質子反應產生水。因此，PEM燃料電池反應之產物爲水與電。在PEM燃料電池中，電流係同時傳導經過離子與電子路徑。PEM燃料電池之效率係大大地取決於使對於電流的離子與電子阻抗爲最小的能力。

氣體擴散電極擔任燃料電池之一重要角色。在燃料電池操作期間，燃料氣體與燃料電池電極交互作用，而且不均勻的反應發生於電極之電解質位置。爲了處理這些反應，電極催化劑必須同時接觸導電碳、電解質與燃料氣體。因爲，電極必須滿足下列標準：1)氣體到達反應位置的低擴散阻抗；2)高電子傳導性；3)長期操作之機械強度；4)適當的親水性／疏水性平衡；以及5)穩定性。

用於燃料電池的氣體擴散電極傳統地係由載於碳黑的鉑金屬與聚合物基材所製成。聚合物作爲碳黑顆粒之黏合劑以確保物理完整性，即電極之機械強度。碳係用於使電極之電子阻抗最小化；而鉑作爲電化學反應之催化劑。

大部份用於燃料電池的氣體擴散電極係使用聚四氟乙烯("PTFE")作爲黏合劑。此種聚合物具有高熱穩定性與高化學劣化阻抗。然而，PTFE無法溶解於任何已知的溶劑，因此必須以懸浮液使用。這使得製造電極之程序複雜。更特別地，當PTFE用作爲碳之聚合物黏合劑時，其難以控制電極結構、電極孔隙度及孔徑。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（4）

用於燃料電池的鐵氟龍®(Teflon®)型氣體擴散電極通常係藉由混合PTFE與碳或石墨粉及將其壓成薄片而製成，其中PTFE作爲黏合劑。此種薄片係加熱至燒結溫度來處理，例如300℃至350℃，其中黏合劑部份劣化而產生多孔性基質，氣體可通過而與碳交互作用。美國專利第4,847,173號敘述一種藉由混合PTFE結合其它聚合物或其它聚合物之黏合劑而製備碳與聚合物之基質的方法。美國專利第3,899,354號敘述另一種製造碳與PTFE或其它聚合物之基質的方法，其在碳紙上噴灑PTFE與碳之混合物之懸浮液，直到得到一厚的層而形成電極基質；以及接著如上述地加熱該基質至燒結溫度。

在1990年之國際能源討論會年報(Proceedings, Int. Power Source Symposium)中，卡巴索(Cabasso)與馬納森(Manassen)描述另一種用於製備燃料電池的方法。代替壓製與噴灑聚合物黏合劑而形成基質及接著燒結該基質而形成氣體擴散層，含碳鉑催化劑係混合PVF_2溶液；澆鑄後浸入沉澱PVF_2的非溶劑二甲基甲醯胺。卡巴索等人敘述許多其它可溶性聚合物存在於應用的燃料電池狀態下是有阻抗的，即高至200毫安培／平方公分的低操作電流、相當低的操作溫度(25℃至40℃)及只稍大於大氣壓力的壓力。事實上；大多數聚合物劣化係由於膜之高酸性、高至95℃的高溫操作及由於高至數安培／平方公分的電流通過基質。

卡巴索等人報導兩個製備含鉑催化劑的電極基質的方法。在一個方法中，電極基質係藉由均勻地澆鑄一含鉑催

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（5）

化劑、碳、PVF_2及溶劑之混合物的溶液於玻璃板上而製備。藉由如此作，鉑催化劑係均勻地擴散在電極基質之間。在另一個方法中：碳、鉑催化劑、聚合物及溶劑之混合物溶液係澆鑄於玻璃板上，接著石墨布係小心地置於該膜混合物之頂端，以及在其頂端係澆鑄一不含鉑催化劑的碳聚合物混合物。將其浸入水中，並且得到三層碳催化劑聚合物之結構於一側面黏住碳；以及另一側面上是一碳聚合物層。

在過去數十年，多數的研究已使用PTFE作爲氣體擴散電極中碳基材之黏合劑(鐵氟龍®型電極)；並且集中於使用於電極之最大催化劑量。在氫氣／氧氣(H_2／O_2)燃料電池中作爲氣體擴散電極之成份的摻合碳混合物的鉑碳／電催化劑-PTFE之功用係眾所周知的。鉑碳PTFE混合物通常係藉由PTFE顆粒之含水膠狀的、帶負電的、疏水的懸浮液混合鉑黑或鉑碳(均勻地混合)及將其沉積於碳布基材上而製備(報告第AFML-TR-77-68號)。防潮的、薄的、多孔的碳紙已取代碳布而亦用作爲基材以形成氣體擴散電極，如美國專利第3,912,538號所述。此種電極已克服燃料電池操作期間的"溢流"問題。

許多技術已發展成增加鉑催化劑利用率。藉由使用改良的電極結構而產生十倍催化劑還原的方法係由新墨西哥州羅斯阿拉摩斯(Los Alamos)之羅斯阿拉摩斯國家實驗室(高泰斯菲爾德(Gottesfield)等人；1992年應用電化學期刊(J. Applied Electrochemistry)第22冊第1頁)及德克薩斯州

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（6）

(Texas)大學站(College Station)之德克薩斯A&M大學根據普羅托技術公司(Prototech)之電極(美國專利第4,826,742號)所發展的。在其方法中，由普羅托技術公司製造之具有0.4毫克／平方公分的鉑載量的電極係濺鍍沉積鉑而在電極之前表面上產生一薄的鉑層(0.05毫克／平方公分)。裝配這些電極及那菲昂(Nafion)112膜的燃料電池使用氫氣-氧氣作爲反應劑氣體於0.5伏特下顯現出1安培／平方公分，以及即使是在操作50天之後仍沒有明顯的性能損失。高泰斯菲爾德等人描述一種鉑載量係減少至0.15毫克／平方公分的方法。此方法牽涉到利用由有機溶劑、鉑-碳與那菲昂溶液製成的墨水塗敷PTFE膜薄片。

對於良好性能而言，燃料電池電極必須具有適當的表面幾何及催化劑分佈。燃料電池電極需要一個多孔結構，其提供自由運送通道以供氣體滲透及分佈氣體以滲透過電極催化劑之整個表面積。燃料氣體之有效地分佈於電極催化劑係高度取決於電極中的孔隙度，這是決定電極效率的一個不可或缺的參數。

因此，本發明之一項目的係產生一種低成本、易製備的氣體擴散電極，其具有適用於燃料電池及其它電化學應用的化學與電性質。

本發明之另一項目的係提供一種具有受控制的電極結構、孔隙度及孔徑的氣體擴散電極。

本發明之一項目的係提供一種製備具有受控制的孔隙度及孔徑的氣體擴散電極的方法；其使用活性碳及溶於有機

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（7）

溶劑的聚(二氟亞乙烯)之摻合物；該摻合物接著在摻合物之非溶劑中於低溫下膠凝成在相轉化模式中的多孔膜。

本發明之又另一項目的係提供一種用以形成氣體擴散電極的方法，其中氣體擴散層及催化劑層係分別製造的，這使得可以調配每個結構具有最適合於其功能的性質。

本發明之再另一項目的係提供一種使用單步驟相轉化技術而形成氣體擴散電極的簡單方法。

發明摘述

關於上面提到的氣體擴散電極的目的與規範及其製備可藉由實施本發明而達成。在一個觀點中，本發明係關注於燃料電池之電催化氣體擴散電極，其包含：

一層由多孔性碳基質製成的異向性氣體擴散層，碳顆粒及聚(二氟亞乙烯)係分佈於其中，以致於該基質在氣流側面方向上係均勻多孔的及在氣流方向上係不對稱多孔的，氣體擴散層之孔隙度在氣流方向上係減少的；氣體擴散層具有約50微米及約300微米之間的厚度，以及

一層由包含催化碳顆粒及熱塑性聚合物的膠狀"墨水"懸浮液製成的催化層，催化層係覆蓋氣體擴散層之小孔表面，催化層具有約7微米與約50微米之間的厚度及約0.2毫克／平方公分與約0.5毫克／平方公分之間的金屬催化劑載量。

在另一個觀點中，本發明係關注於一種製備適用於燃料電池的氣體擴散電極的方法，該方法包含：

a.製備一層由多孔性碳基質製成的異向性氣體擴散層，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（8）

碳顆粒及聚(二氟亞乙烯)係分佈於其中，以致於該基質在氣流側面方向上係均勻多孔的及在氣流方向上係不對稱多孔的，該氣體擴散層之孔隙度在氣流方向上係減少的，氣體擴散層具有約50微米及約300微米之間的厚度；氣體擴散層之製備係利用1)以一刮刀澆鑄溶解於聚(二氟乙烯)之溶劑的聚(二氟乙烯)及碳黑之摻合物於碳基材上，以及碳黑在碳基材料上形成一層膜，該摻合物滲透入至少一部份碳基材；2)在一膠凝溶液中膠凝該膜；該溶液係用於聚(二氟亞乙烯)及碳黑的非溶劑；以及3)除去膠凝溶劑；以及

b.在氣體擴散層之小孔表面上塗敷一層由包含催化碳顆粒及熱塑性聚合物的膠狀含水墨水懸浮液製成的催化層，熱塑性聚合物係選自聚醚碸、聚(二氟亞乙烯)及磺化聚碸，催化層覆蓋氣體擴散層之小孔表面，該催化層具有約7微米與約50微米之間的厚度及約0.2毫克／平方公分與約0.5毫克／平方公分之間的金屬催化劑載量。

圖案簡述

圖1係PVF_2-碳氣體擴散電極之放大100倍的掃描電子顯微鏡相片，其顯示(a)橫截面；及(b)表面。

圖2係根據本發明的PVF_2-碳氣體擴散電極之橫截面之放大200倍的掃描電子顯微鏡(SEM)相片；其顯示(a)第二影像；(b)X-射線鉑映像。

圖3係根據本發明的燃料電池組合之電池電位圖(電池電壓(V)對電流密度(安培／平方公分)，該組合包含一個如實例1所述以那菲昂112(●)及那菲昂117(○)膜分別於80

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（9）

℃、30 psig及80℃、60 psig製成的氣體擴散電極。

圖4係根據本發明的燃料電池組合之極性曲線及能量密度，該組合包含一個如實例1所述以那菲昂112膜於80℃、30 psig製成的氣體擴散電極。

圖5係根據本發明的燃料電池組合之陰極反應氣體之電流密度(安培／平方公分)對壓力之對數值的圖；該組合包含一個如實例1所述地以那菲昂117膜於80℃製成的氣體擴散電極。

發明詳述

聚合材料在燃料電池之氣體擴散電極中同時提供許多功用。其作爲黏合劑以將碳催化劑容納在一起而提供電極之完整性；以及供給疏水性。在一電極中；若鉑金屬(Pt)催化劑同時接觸碳、電解質及反應氣體；則其功能係最佳的。對於高鉑利用率、低歐姆損失及無溢流而言；電極基質必須建造成配合這些條件。其結構必須製備成離子與電子通道是短的，具有最小的迂迴曲折；而催化劑必須具有最大的暴露及沒有浸沒與滲出的反應氣體利用。因爲鉑是昂貴的催化劑；所以必須使用最小的量而得到最大的效率。因此，對於電極性能而言；頃發現鉑之位置靠近電極表面而相鄰反應氣體係最有利的。貝肯(Bacon)之電極之雙層型結構(參考英國專利第667,298號)已被廣泛接受。其具有一個不對稱異向性結構，一層側開口孔面對氣體側及其它相當小的細孔面對電解質側。前者可促進氣體運送，後者將充滿電解質而避免更多的氣體擴散引起氣體交迭問

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（10）

題。

本申請者已發現不貴的熱塑性聚合物聚(二氟亞乙烯)可用於形成聚(二氟亞乙烯)與碳顆粒之摻合物；其適用爲電子基質材料。聚(二氟亞乙烯)係具有高熔點(約168℃的Tm)及低玻璃轉移溫度(約35℃的Tg)的疏水性半晶質聚合物。其可抵抗氧化與還原環境。並且，其在低pH下具有良好的耐久性與工作效力。聚(二氟亞乙烯)已被證實爲各種用於氣體分離(I.卡巴索，1987年約翰威利與宋斯(John Wiley & Sons)公司印行之"聚合物科學與工程百科全書"("Encyclopedia Polymer Science and Engineering")第2版之第9章第509頁)與超過濾的多孔膜之最佳積木元件。

根據本發明，當聚(二氟亞乙烯)係以約20：80與約45：65之間的聚合物對碳的重量比摻合碳顆粒時；聚(二氟亞乙烯)係單獨地作爲摻合物中碳顆粒之最佳黏合劑。結果，聚(二氟亞乙烯)可成功地用於取代較昂貴的PTFE聚合物作爲氣體擴散電極之黏合劑與基質建造劑。聚(二氟亞乙烯)聚合物在摻合物中提供具有用於產生高品質燃料電池電極不可或缺的性質的電極結構。

根據本申請者之發明的氣體擴散電極係由一個二步驟方法所製備。

第一步驟使用一相轉化方法以製備根據本申請者之發明的異向性氣體擴散層，其厚度爲大於約50微米；較佳地爲大於約75微米；以及小於約300微米，較佳地小於約150微米。相轉化方法包括下列順序：1)以一刮刀將溶解於聚(二

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（11）

氟亞乙烯)之溶劑的聚(二氟亞乙烯)與碳顆粒之摻合物澆鑄於導電碳基材上而在碳基材上形成一層膜；2)在聚(二氟亞乙烯)之非溶劑型膠凝液中膠凝該膜；以及3)乾燥該膜以移除膠凝液。

第二步驟係使用一空氣刷塗佈一層催化劑-碳-聚合物"墨水"於碳-聚合物氣體擴散層而製備催化劑層；催化"墨水"層具有大於約7微米及小於約50微米的厚度；較佳地爲小於約10微米。碳上的金屬催化劑對"墨水"中的聚合物之比例係在25：75與40：60重量比之間。本發明之電極具有在氣體擴散層中較高的孔隙度、較低的催化劑載量；及較高的催化劑利用率。以此電極組合的燃料電池具有高性能。

導電碳基材係多纖維狀或多孔狀的薄片；其厚度爲大於約7微米及小於約35微米；較佳地爲大於約10微米及小於約25微米。適合的導電性碳基材包括碳紙、高導電性碳布、高導電性碳氈、碳帶等等。

顆粒狀碳係例如具有以B.E.T.方法量到的約50至約2000平方公尺／公克之表面積的碳黑。適合的顆粒狀碳包括活性碳或碳黑；即非常精細分割狀的碳粉末。當以B.E.T.方法量測時，有用於本發明之商業上可取得的碳黑粉末具有約50平方公尺／公克與約2000平方公尺／公克之間的表面積。此種粉末包括爐炭黑、煙炭黑、乙炔黑、槽炭黑、及熱炭黑。具有約200平方公尺／公克與約600平方公尺／公克之間的B.E.T.表面積的爐炭黑係較佳的。這些活性碳材

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（12）

料之顆粒尺寸可以從約5至約1000毫微米爲範圍；但較佳地係平均尺寸小於約300毫微米。

B.E.T.方法指的是決定表面積的布魯納(Brunaver)-艾梅特(Emmett)-泰勒(Teller)法。

"碳黑"一詞係如所羅門(Solomon)之美國專利第4,440,617號所定義的。

若須要的話；商業上可取得之具有約50與約300平方公尺／公克之間的B.E.T.表面積的碳黑可以蒸氣活化而增加其表面積，以及藉此增加其B.E.T.值高至600平方公尺／公克。

碳黑之表面特性可以改變。某些這些碳黑具有表面官能基，例如表面羧基(及其它含氧型)或含氟基團。物化特性與灰份也可改變。此外，碳黑可石墨化(碳黑粉末藉此得到石墨之某些結構特性)或石墨化後加以處理而恢復或增加表面官能基。

較佳的商業上可取得的碳黑包括黑珍珠(BLACK PEARLS)(註册商標)如黑珍珠2000、瓦康(VULCAN)(註册商標如瓦康VX-72)、凱珍黑(KETJEN BLACK) EC 300J(紐約，伯特之艾克索凱米阿美力克公司(Akzo Chemie Americo of Burt))、活性木炭、乙炔黑C-100、或其混合物。可取得的凱珍黑係具有從約900至約1000平方公尺／公克範圍內之B.E.T.表面積的油爐炭黑；以及特別地EC 300J似乎具有950平方公尺／公克之表面積。凱珍黑EC 300J包含一大部份之中間相碳，以及因此具有長範圍秩序

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（13）

之區域。這些區域使得碳更抗腐蝕，這在陰極應用中是重要的。

根據克萊尼汀斯特(Klinedienst)之美國專利第4,461,814號，凱珍黑油爐炭黑具有高表面積(大於900平方公尺／公克)及高苯二甲酸二丁酯("DBP")吸收量。克萊尼汀斯特揭示當DBP吸收係由ASTM測試D-2414-70所決定時；吸收量較佳地應在每100克碳黑中大於125立方公分(例如大於230立方公分／100公克)，以及表面積應大於250平方公尺／公克，以便提供最佳特性予碳黑陰極收集器。凱珍黑之DBP吸收量係由克萊尼汀斯特報告爲340立方公分／100公克。乙炔黑傾向於具有高DBP吸收量及低B.E.T.表面積。相反地，勒奇(Lurgi)碳黑(來自勒奇(Lurgi)烏米維特(Umivett)與化學技術(Chemotechnik)公司)可具有相當高的B.E.T.表面積(大於1200平方公尺／公克)及低的DBP吸收量(小於100)。"CSX"碳黑(可得自畢雷利卡卡伯特公司(Cabot Corporation of Billerica)，麻塞諸塞州)亦被報導具有高B.E.T.表面積及高DBP吸收量。

適用於聚二氟亞乙烯及碳之摻合物的溶劑包括環己烷、ε-丁內酯、碳酸乙二酯、N,N-二甲基甲醯胺("DMF")、二甲亞碸("DMSO")、N-甲基吡咯啶酮、N,N-二甲基乙醯胺("DMA")、以及DMF與四氫呋喃("THF")之混合物。溶解聚二氟亞乙烯所需的溶劑量可視溶劑而有所變化。例如，10-20重量百分比的聚二氟亞乙烯可溶解於DMF。

適用於聚二氟亞乙烯與碳顆粒之摻合物的非溶劑型膠凝

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（14）

液係選自水；脂肪族與環脂肪族烴類、醇類如乙醇與異丙醇、酮類如丙酮與甲基異丁基酮；己烷；以及水與其它可混合水的膠凝液之混合物。

多孔碳材料如瓦康XC-72、乙炔黑C-100及黑珍珠2000可根據本申請者之方法用於製備氣體擴散電極，不會產生當此類碳用於燃料電池電極時通常會發生的水溢流問題。此類碳吸收極大的液體量，以致於若碳澆鑄於摻合物，則可預期會產生氣體電極之溢流。若使用低表面積的碳如瓦康XC-72等等，則其不會吸收很多的液體，以及需要非常多的液體用於產生可澆鑄爲膜的組合物。因此，即使如此製成的數百微米厚的膜也不包含足夠用於電極的活性碳材料。此外，碳材料如木炭具有高電阻，以及因爲其尺寸，所以其形成無法容忍標準燃料電池組合所暴露的高壓的高度多孔性基質；即20 psi與100 psi之間的壓力。因此，木炭未使用於燃料電池電極之製造。

本申請者意外地發現可克服溢流問題及此類碳材料可藉由使用高頻音波處理而澆鑄於溶劑中。因此，爲了克服碳材料如經常用於燃料電池電極之製造的瓦康XC-72之大量液體吸收問題，有機溶劑(DMF)與聚(二氟亞乙烯)及碳材料一起藉由音波處理器處理而產生混合良好的懸浮液。高頻音波處理產生一種可在碳布基材上澆鑄需求的厚度的泥漿。本申請者相信音波處理不會使碳吸收足量的液體而妨礙利用澆鑄步驟的電極之形成。本申請者發現當音波處理聚(二氟亞乙烯)、鉑金屬催化劑及碳材料之混合物時，可

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（15）

得到可澆鑄非常薄的厚度的泥漿；其在澆鑄程序中具有非常少的溶劑干擾。因此，本申請者之發明容許普及於燃料電池電極的碳之澆鑄。

良好氣體擴散電極之形成須要均勻地散佈反應氣體於氣體擴散電極之基質內。氣體係流動的；而且行爲像沿著最小阻抗通道流動的流體。在燃料電池中，反應氣體流向催化劑層；在那裏其被消耗掉。在燃料電池中；尤其是電極中；一個問題是通道之均勻性。若電極基質在一區域中係濃稠的及在另一區域中係較不濃稠的；則大多數的氣流將指向較不濃稠的區域。結果，催化劑將不會完全利用到。本申請者之氣體擴散電極具有一個側邊均勻及氣流方向上不對稱的電極基質。這表示當進入電極時；氣體經由開放的低阻抗表面滲透過氣體擴散電極；以及當氣體向表面擴散時，電極基質逐漸濃稠；而且其孔徑係較小的。因此，本發明之電極基質具有一個有二個不對稱表面層的異向性多孔結構；如本文之圖1所示。

本申請者亦發現當聚(二氟亞乙烯)、碳材料及鉑金屬之混合物係未音波處理的及以溶液狀澆鑄於玻璃基材時，如同卡巴索等人之1990年報告所述；由於玻璃與聚合物碳混合物互相反應而形成雙密度表面。令人驚訝地，本申請者發現音波處理的泥漿必須澆鑄於導電碳布或導電碳紙以確保促進滲透氣體之進入的電極之異向性結構。當澆鑄於隨後浸入水中的碳布時，音波處理的泥漿確保異向性結構。

基質中的氣體擴散與分佈對於電極之性能係重要的。碳

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（16）

布上氣體層之計算已被廣泛地研究。本申請者亦發現當澆鑄泥漿在較低溫膠凝於泥漿之非溶劑型膠凝液時，會產生相當高品質的氣體擴散電極與側邊均勻的異向性多孔結構。

適合的膠凝浴溫度可爲室溫至-30℃的範圍內。當膠凝液包含水與醇或水與無機鹽之混合物時，較佳地係應用低於0℃及高於-20℃的溫度。當膠凝液係水時，較佳地係應用從25℃至4℃的溫度。

適用於聚二氟亞乙烯的非溶劑型膠凝液係水或20：80與80：20之間體積比的水與醇和／或水與無機鹽之混合物製成的含水溶液。較佳地，水係用作爲膠凝液。當膠凝液係一混合物時，較佳地係10：90與90：10之間體積比的水與醇或水與鹽之混合物。適合的醇類包括乙醇與異丙醇。適合的鹽類包括氯化鈣($CaCl_2$)、氯化鋰(LiCl)、氯化鈉(NaCl)及硝酸鋰($LiNO_3$)。其它適用於聚二氟亞乙烯的非溶劑型膠凝液係脂肪族與環脂肪族烴類、醇類、丙酮及甲基異丁基酮。

下面的實例說明本申請者之發明，但不應被解釋爲限制本發明：

實例1

利用溼相轉化技術，使用高表面(DP-5,200)積(200平方公尺)的碳黑(商業上可得自卡伯特公司的瓦康VX-72R)及具有60,000之數量平均分子量的聚(二氟亞乙烯)製備氣體擴散電極。碳黑係分散於聚(二氟亞乙烯)與N,N-二甲基甲

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（17）

醯胺之20重量百分比溶液以形成一懸浮液。該懸浮液係使用一音波處理器良好混合30分鐘而形成一泥漿。使用一刮刀板將產生的泥漿澆鑄於一0.015吋厚的疏水性碳布基材（商業上可得自索泰克(Zoltek)公司的巴尼克斯(Panex) PWB-3），直到在基材上形成一層具有100微米厚度的膜。澆鑄期間小心確保泥漿至少部份滲透碳布。

該膜接著係浸入去離子水浴中以膠凝該膜。膠凝的膜係以去離子水大量沖洗及置於一乾燥箱中至少乾燥24小時。乾燥的膜形成氣體擴散電極之異向性氣體擴散層及具有將表面上的較小孔從頂部至底部逐漸增加的孔徑（參考圖1）。接著，電極之此氣體擴散層在250℃加熱1小時。

催化劑層"墨水"懸浮液係如下所示地製備：0.06克聚二氟亞乙烯(PVF_2)係利用音波處理器懸浮於4克2-丙醇及6克水。接著，0.05克非離子性界面活性劑（特萊頓(Triton)-X-100）與0.3克之20重量百分比的鉑／瓦康VX-72碳黑係添加至PVF_2膠狀溶液。該混合物再利用超音波處理器混合以形成最後的懸浮"墨水"溶液。接著，使用一繪圖用空氣刷均勻地塗敷此"墨水"於氣體擴散電極之表面。塗敷程序包含塗佈6.98克"墨水"懸浮液於126平方公分的氣體擴散層。產生的電極具有0.30毫克／平方公分鉑載量的20微米厚的催化劑層。鉑顆粒之尺寸係在40埃(A)的範圍內。接著電極係加熱至250℃；歷時至少2小時。此電極之橫截面係顯示於圖2。

以此方式製成的氣體擴散電極係在一氫氣／氧氣燃料電

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（18）

池中評價。電極之催化劑側係以0.5重量百分比的質子那菲昂117溶液拂拭；以及熱壓至那菲昂112(或那菲昂117)膜。可量測到開啓的電池電壓爲1.02伏特。圖3顯示使用根據實例1製成的氣體擴散電極與那菲昂112及117膜的燃料電池之極性曲線。圖4顯示使用實例1電極的燃料電池電極之極性曲線，其在80℃、30 psig之氫氣／氧氣反應物下配備那菲昂112膜。在0.5伏特下，可畫出1安培／平方公分之電流密度時0.6瓦特／平方公分之功率密度；這說明此電極之良好性能。此電極之利用率係26%及歐姆阻抗Ri係0.185歐姆／平方公分；以及塔菲爾(Tafel)斜率係0.059伏特／十年。此燃料電池亦以氫氣／空氣作爲反應物來處理。圖5顯示在0.5伏特固定電壓下電池電流密度對氧氣或空氣壓力之圖。可清楚地觀察到；藉由使用空氣作爲陰極反應物，此電極具有優於其它電極的性能。

實例2

重覆實例1之程序，除了氣體擴散層係由乾相轉化製成。聚(二氟亞乙烯)與乙炔黑C-100碳係溶解於DMF以形成膠。該膠係澆鑄於碳布基材上，以及接著在空氣中乾燥以使溶劑完全蒸發及形成一澆鑄層膜。該膜接著在室溫下經由兩個滾輪擠壓而產生電極之氣體擴散層。以此電極與那菲昂112膜製成的燃料電池具有1.0伏特之開啓電池電壓，以及在25℃、1大氣壓下；0.7伏特時電流密度係200毫安培／平方公分。

實例3

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（19）

0.5克之鉑／活性木炭(10重量百分比的鉑，夫魯卡化學公司(Fluka Chemical, Inc.))係懸浮於1.6克DMF，以及利用音波處理器混合1.6克之15重量百分比PVF_2／DMF溶液。此懸浮液係接著使用刮刀澆鑄於碳布基材以形成一層膜。該膜係浸入去離子水浴以便膠凝。膠凝的膜接著從水浴中移除，大量水洗，以及置於一乾燥箱中乾燥24小時。催化層之鉑載量係0.5毫克／平方公分。形成的氣體擴散電極之厚度係約150微米。使用此氣體擴散電極與那菲昂117膜製成的燃料電池具有在25℃、1大氣壓之測試條件下0.45伏特時500毫安培／平方公分的電流密度。

實例4

重覆實例1之程序；除了高疏水性碳黑(5-20%範圍)、具有60平方公尺／克表面積的乙炔黑C-100(雪弗龍化學公司)之添加。在本實例中，催化劑層中鉑之表面濃度係0.1毫克／平方公分。以此電極製備的燃料電池在氣體擴散層中導入第二碳顆粒，其具有在200毫安培／平方公分的電流密度下超過不具有第二碳顆粒的燃料電池100毫伏特之改善。

實例5

0.6克瓦康碳黑與0.4克PVF_2以音波處理器混合於6.7克DMF中以形成膠。產生的膠接著以刮刀澆鑄於碳布上。該平板接著浸入一非溶劑浴中，這裏爲去離子水、四氫呋喃("THF")、或乙醇。該膠凝的膜接著空氣乾燥。含有0.5克鉑／瓦康VX-72碳黑(10重量百分比的鉑)的第二層係懸浮

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（20）

於1.6克DMF及混合1.6克聚碸之DMF溶液(15重量百分比)，接著利用刮刀將其澆鑄於第一氣體擴散層。產生的空氣乾燥電極使溶劑能夠完全從澆鑄膜蒸發。該電極接著係在氮氣壓下於250℃加熱4小時。最後的電極具有~0.5毫克／平方公分之鉑載量。

實例6

重覆實例3之程序，除了聚(乙烯基吡咯啶酮)PVP係用作爲孔過濾器以控制氣體擴散層之孔隙度及得到必需的開孔結構。PVP係在澆鑄氣體擴散層之前混合聚合物溶液。PVP係隨後藉由以水沖洗3天而去除。以此氣體擴散電極與那菲昂117膜製成的燃料電池之總電池電壓係增加至約200毫伏特。

實例7

根據實例1之程序製成兩個氣體擴散電極，除了使用兩個不同的膠凝浴來形成氣體擴散層：膠凝浴之一包含50體積份量的水與50體積份量的乙醇。第二膠凝浴包含飽和氯化鈣水溶液。兩個分散於10重量百分比的聚(二氟亞乙烯)／二甲基甲醯胺溶液的碳黑樣品係音波處理，以及該音波處理泥漿係澆鑄於碳基材及隨後分別以第一與第二膠凝浴於-10℃膠凝。這兩個泥漿之膠凝係相當緩慢的，同時形成的控制的氣體擴散層幾乎沒有缺陷。使用這些氣體擴散電極的燃料電池產生比實例1之氣體擴散電極建造而成的燃料電池好15%的功率密度。

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂

四、中文發明摘要（發明之名稱：以聚(二氟亞乙烯)碳摻合物爲主之氣體擴散電極）

本發明係揭示所有用於燃料電池的電催化氣體擴散電極及用於其製備的方法。該電極包含一層異向性氣體擴散層及一層催化層。氣體擴散層係由分佈碳顆粒與聚(二氟亞乙烯)的多孔碳基質所製成，該基質在氣流側邊的方向上係均勻多孔的及在氣流方向上係不對稱多孔的。氣體擴散電極之孔隙度在氣流方向上係減少的。催化層係由包含催化碳顆粒與選自聚醚碸、聚(二氟亞乙烯)及磺化聚碸的熱塑性聚合物的膠凝墨水懸浮液所製成，並且其覆蓋氣體擴散層之小孔表面。氣體擴散層具有50微米與300微米間的厚度催化劑層具有7微米與50微米間之厚度及0.2毫克／平方公分與0.5毫克／平方公分之間的金屬催化劑載量。

英文發明摘要（發明之名稱：GAS DIFFUSION ELECTRODES BASED ON POLY (VINYLIDENE FLUORIDE) CARBON BLENDS）

All electrocatalytic gas diffusion electrode for fuel cells and a process for its preparation is disclosed. The electrode comprises an anistropic gas diffusion layer and a catalytic layer. The gas diffusion layer is made of a porous carbon matrix through which carbon particles and poly(vinylidene) fluoride are distributed so that the matrix is homogeneously porous in a direction lateral to gas flow and asymmetrically porous to gases in the direction of the gas flow. The porosity of the gas diffusion layer decreases in the direction of gas flow. The catalytic layer is made of a coagulated ink suspension containing catalytic carbon particles and a thermoplastic polymer selected from polyethersulfone, poly(vinylidene fluoride) and sulfonated polysulfone and covers the small pore surface of the gas diffusion layer. The gas diffusion layer has a thickness

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝 訂

四、中文發明摘要（發明之名稱：　　）

英文發明摘要（發明之名稱：　　）

between 50 μm and 300 μm. The catalytic layer has thickness between 7 μm and 50 μm and a metal catalyst loading between 0.2 mg/cm^2 and 0.5 mg/cm^2.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

1. 一種用於燃料電池之電催化氣體擴散電極，其包含：

一層由多孔性碳基質製成的異向性氣體擴散層，碳顆粒及聚(二氟亞乙烯)係分佈於其中，以致於該基質在氣流側面方向上係均勻多孔的及在氣流方向上係不對稱多孔的，氣體擴散層之孔隙度在氣流方向上係減少的，氣體擴散層具有約50微米及約300微米之間的厚度；以及

一層由包含催化碳顆粒及熱塑性聚合物的膠狀"墨水"懸浮液製成的催化層；催化層係覆蓋氣體擴散層之小孔表面，催化層具有約7微米與約50微米之間的厚度及約0.2毫克／平方公分與約0.5毫克／平方公分之間的金屬催化劑載量。

2. 根據申請專利範圍第1項之電極，其中該催化層包含約5至約25重量百分比之該聚(二氟亞乙烯)聚合物；剩餘的係該催化碳顆粒。
3. 根據申請專利範圍第1項之電極，其中該氣體擴散層具有約20：80與約45：65之間的聚合物對碳的比例。
4. 根據申請專利範圍第1項之電極，其中在該氣體擴散層中碳顆粒係選自活性碳、碳黑、乙炔黑、及其混合物，碳顆粒具有約50平方公尺／克與2000平方公尺／克之間的B.E.T.表面積。
5. 根據申請專利範圍第1項之電極，其中該氣體擴散層更進一步包含聚(二氟亞乙烯)。
6. 根據申請專利範圍第1項之電極，其中催化層中的聚合物係選自PVF_2、磺化聚碸、磺化聚醚碸、及磺化聚

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

(phenonel oxide)。

7. 根據申請專利範圍第1項之電極，其中催化碳顆粒包含黏著至碳載體顆粒的催化金屬顆粒，其具有約200平方公尺／克與2000平方公尺／克之間的B.E.T.表面積。

8. 根據申請專利範圍第7項之電極，其中催化金屬顆粒包含沉積於該碳載體顆粒的貴金屬顆粒，該貴金屬顆粒係選自鉑、鈀、銠及銥，並且係以10-20%該碳載體顆粒重量比之間的量存在。

9. 根據申請專利範圍第1項之電極，其中該氣體擴散層具有約75微米與約150微米之間的厚度。

10. 根據申請專利範圍第1項之電極，其中該催化層具有7微米與10微米之間的厚度，以及鉑催化劑之載量係在0.15毫克／平方公分與0.5毫克／平方公分之間。

11. 根據申請專利範圍第1項之電極，其中催化層包含混合5-30%PVF_2與70-95%碳顆粒的鉑合金。

12. 一種用於製備適用於燃料電池的氣體擴散電極的方法，該方法包含：

a. 製備一層由多孔性碳基質製成的異向性氣體擴散層，碳顆粒及PVF_2係分佈於其中；以致於該基質在氣流側面方向上係均勻多孔的及在氣流方向上係不對稱多孔的，該氣體擴散層之孔隙度在氣流方向上係減少的，該氣體擴散層具有約50微米及約300微米之間的厚度，該氣體擴散層之製備係利用1)以一刮刀澆鑄溶解於PVF_2之溶劑的PVF_2及碳顆粒之摻合物於碳基材上，以在碳基材

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

料上形成一層膜；該摻合物滲透入至少一部份碳基材；2)在一膠凝溶液中膠凝該膜；該溶液係用於PVF_2的非溶劑；以及3)除去膠凝溶劑；以及

b.在氣體擴散層之小孔表面上塗敷一層由包含催化碳顆粒及熱塑性聚合物的膠狀含水墨水懸浮液製成的催化層，該懸浮液包含0.5-2%熱塑性聚合物，該熱塑性聚合物係選自聚醚碸、聚(二氟亞乙烯)及磺化聚碸，該催化層覆蓋該氣體擴散層之小孔表面，該催化層具有約7微米與約50微米之間的厚度及約0.2毫克／平方公分與約0.5毫克／平方公分之間的金屬催化劑載量。

13. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中在步驟(a)(1)中，該氣體擴散層係以N,N'-二甲基甲醯胺中包含5-25重量百分比的PVF_2的溶液形成。

14. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中在步驟(a)(1)中，該碳顆粒係選自活性碳、碳黑、乙炔黑、及其混合物，碳顆粒具有約50平方公尺／克與2000平方公尺／克之間的B.E.T.表面積。

15. 根據申請專利範圍第14項之方法，其中在步驟(a)(1)中，溶解於PVF_2之溶劑的PVF_2與碳顆粒之摻合物係音波處理，歷時一段足以均勻混合PVF_2與碳顆粒的時間。

16. 根據申請專利範圍第14項之方法，其中在步驟(a)(1)中，PVF_2之溶劑係選自環己烷、δ-丁內酯、碳酸乙二酯、N,N-二甲基甲醯胺、二甲亞碸、N-甲基吡咯啶酮、N,N-二甲基乙醯胺、以及N,N-二甲基甲醯胺與四

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

氫呋喃之混合物。

17. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中在步驟(a)(2)中，該氣體擴散層係使用膠凝液製成，該膠凝液係選自水、乙醇、水／N,N-二甲基甲醯胺、水／乙醇、水／甲醇、水／異丙醇、四氫呋喃、及其混合物。

18. 根據申請專利範圍第17項之方法，其中在步驟(a)(2)中，該膠凝液具有室溫與-30℃之間的溫度。

19. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中在步驟(b)中，該催化層包括非離子性界面活性劑。

20. 根據申請專利範圍第12項之方法，其更進一步包括步驟(c)，其在200℃與300℃之間燒結電極，歷時0.25小時與2小時之間。

21. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中在步驟(a)(1)中，該氣體擴散層係以N,N-二甲基甲醯胺中包含10-20重量百分比之PVF_2的溶液製成。

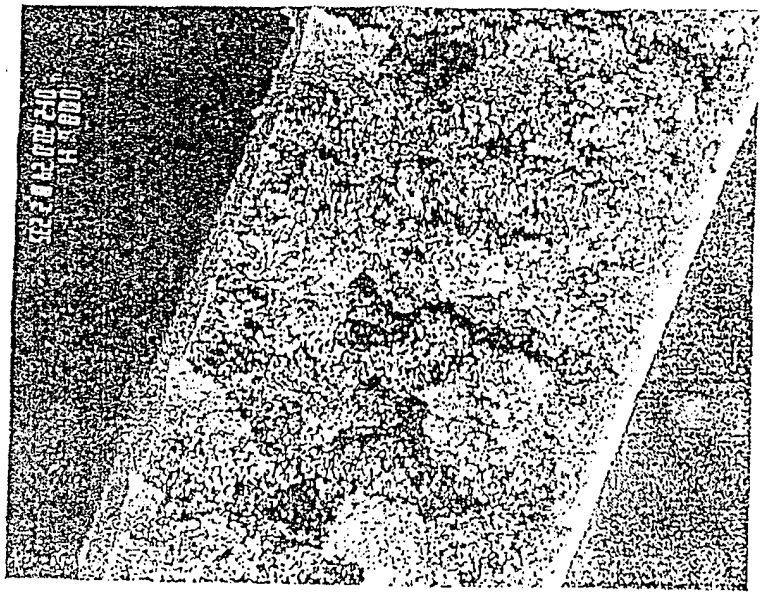
22. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中在步驟(b)中，鉑／碳對熱塑性聚合物之比例係在25：75與40：60之間。

23. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中在步驟(a)(2)中，膠凝溶劑係選自水、乙醇、水與N,N-二甲基甲醯胺之混合物、及四氫呋喃。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

圖1

(a)



(b)

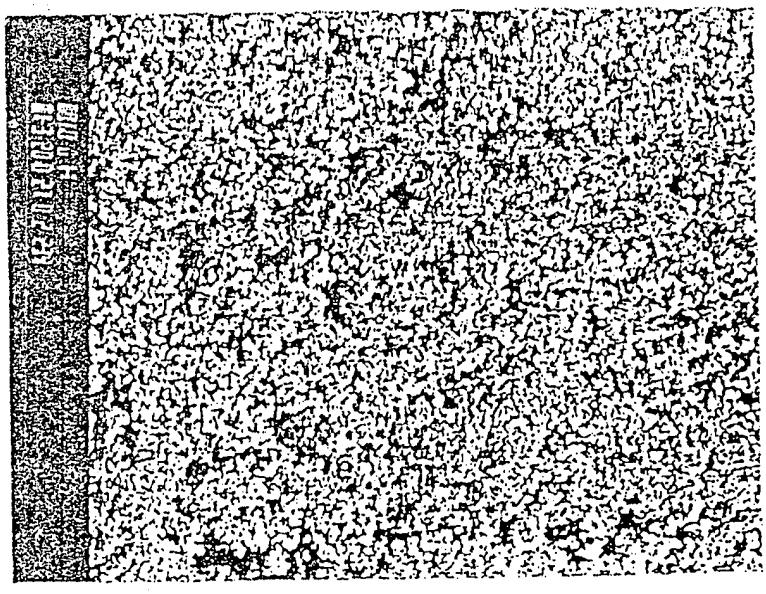
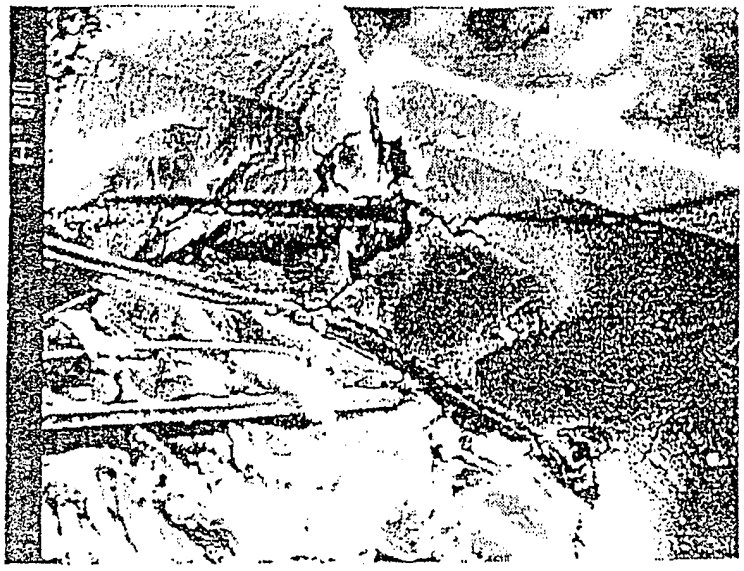


圖2

(a)



(b)

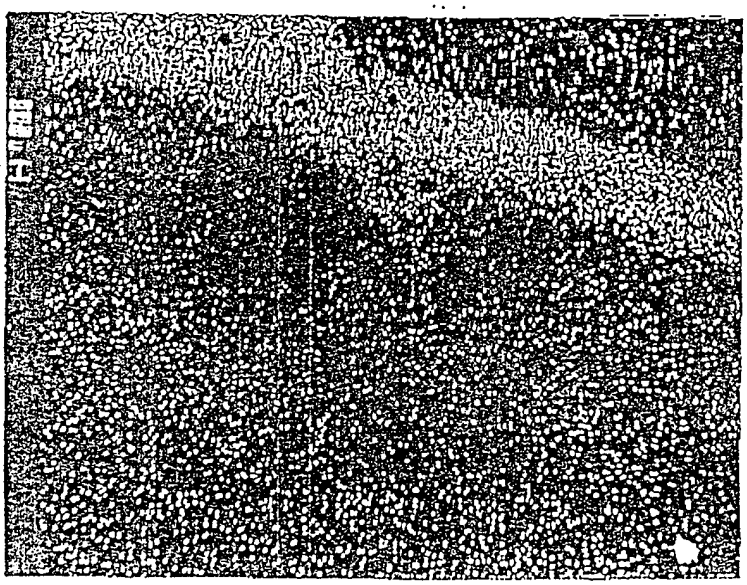


圖3

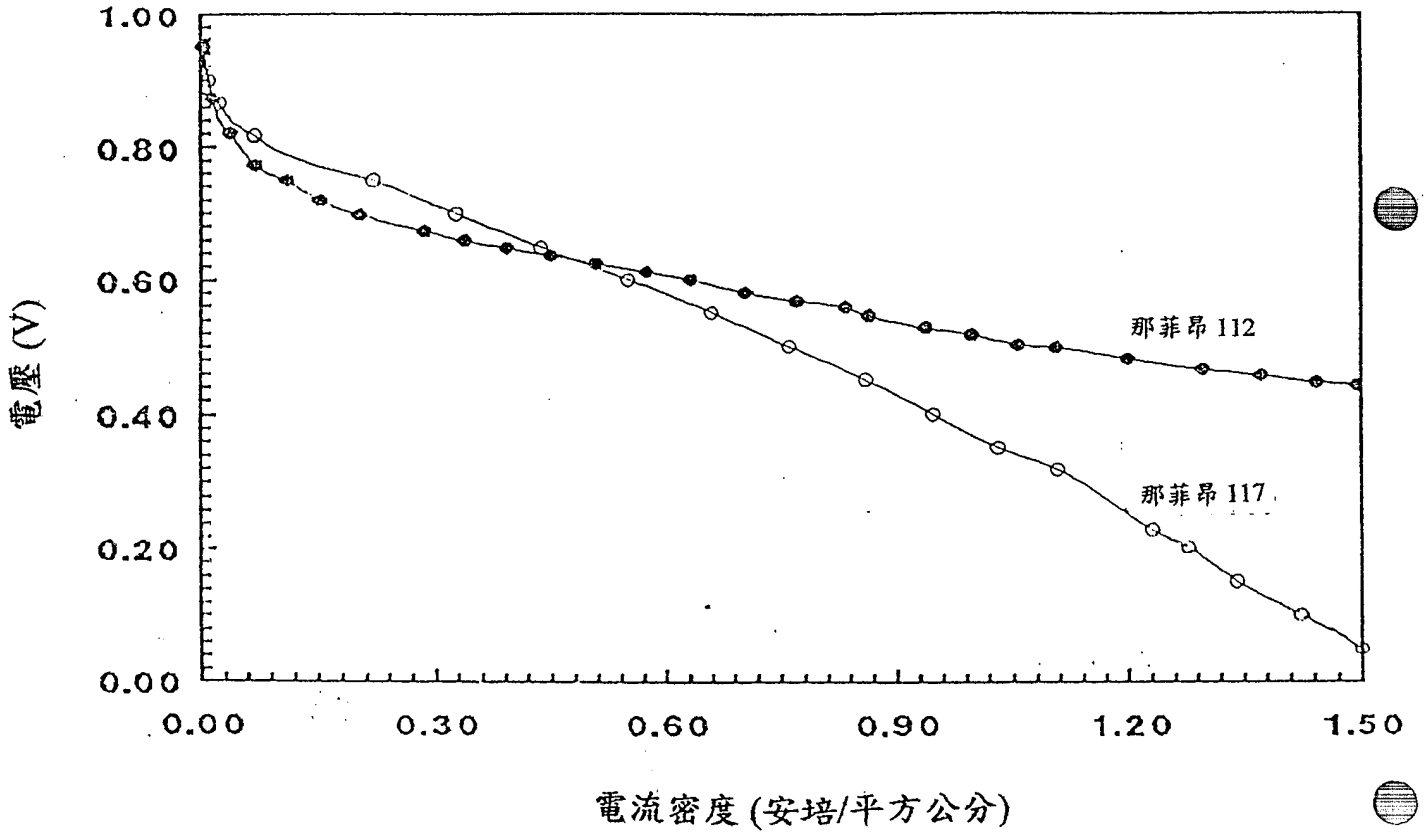

1.00
0.80
0.60
0.40
0.20
0.00
電壓 (V)
0.00
0.30
0.60
0.90
1.20
1.50
電流密度 (安培/平方公分)
那菲昂 112
那菲昂 117

圖4

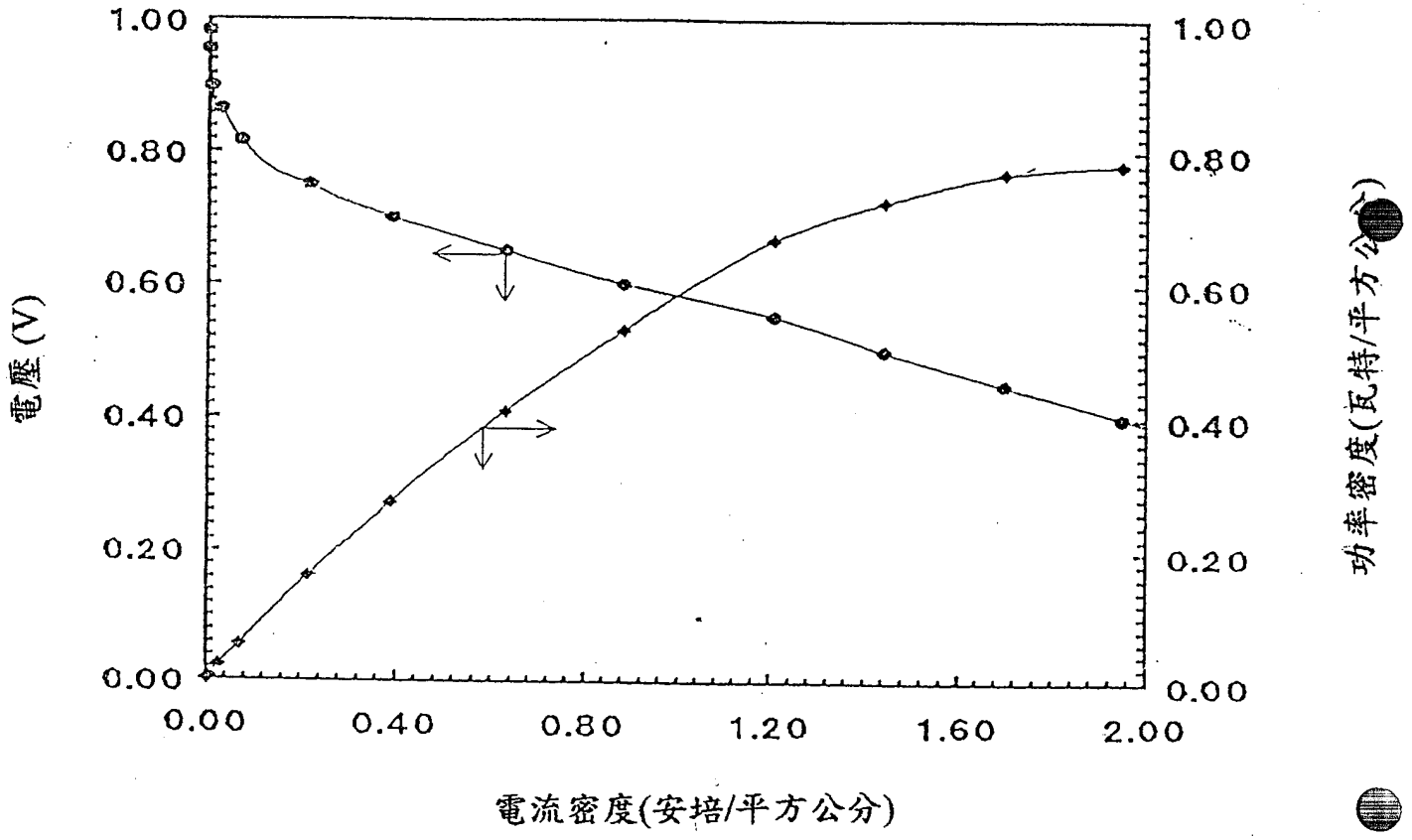
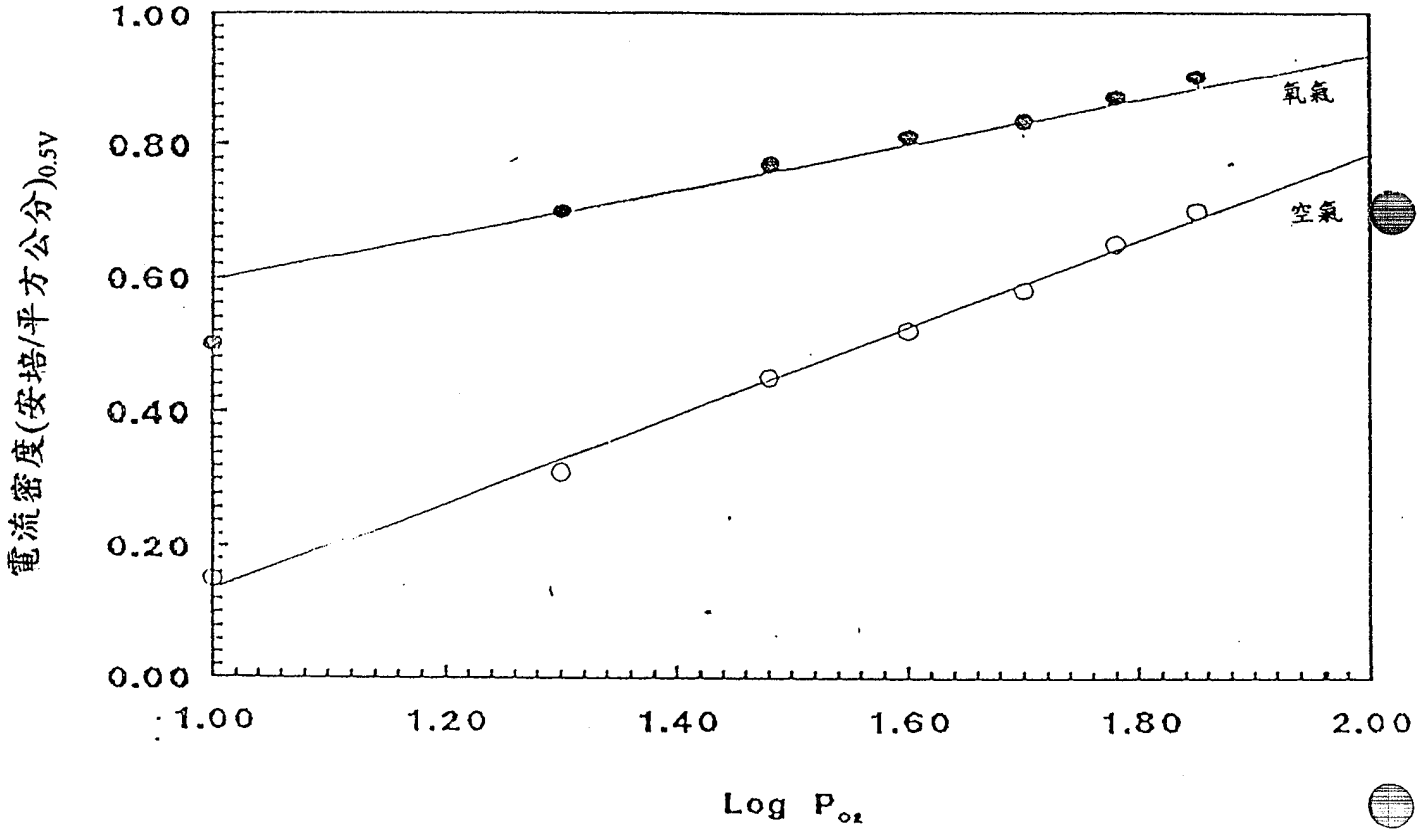

1.00
0.80
0.60
0.40
0.20
0.00
電壓 (V)
0.00
0.40
0.80
1.20
1.60
2.00
電流密度(安培/平方公分)
功率密度(瓦特/平方公分)

圖5


1.00
0.80
0.60
0.40
0.20
0.00
電流密度(安培/平方公分)0.5V
1.00
1.20
1.40
1.60
1.80
2.00
Log P_{O_2}
氧氣
空氣