

[19]中华人民共和国专利局

[11]授权公告号



[12] 发明专利说明书

CN 1023364C

[21] 专利号 ZL 90109212

[51]Int.Cl⁵

H01M 10/36

[45]授权公告日 1993年12月29日

[24]颁证日 93.10.17

[21]申请号 90109212.6

[22]申请日 90.10.13

[30]优先权

[32]89.10.13 [33]US [31]421,091

[73]专利权人 加州大学评议会

地 址 美国加利福尼亚州

[72]发明人 斯蒂芬·J·维斯科 刘美玲

卢特加德·C·德容格

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

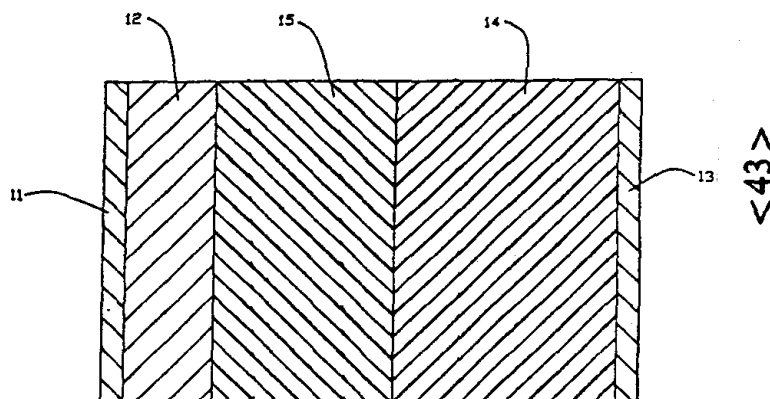
代理人 刘元金

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 固态金属硫电池

[57]摘要

本发明提供全固态锂和钠电池,此种电池可在室温(环境温度)至145℃(电极/电解质熔点为限)之间的大致温度范围内工作,已表明的能量密度和功率密度大大超过根据目前工艺水平制作的高温电池系统。这种理想的电池由下述部件组成:一个固态锂或钠电极,一个聚合电解质(例如涂以Lithium triflate ($\text{PEO}_6\text{LiCF}_3\text{SO}_3$)的聚乙烯氧化物),一个固态合成正电极包含一个聚合有机硫电极(SRS),及散布于聚合电解质中的炭黑。



<43>

权 利 要 求 书

1. 一种固态金属硫电池, 它包含:

(a) 一个固体金属阳极;

(b) 一个固体有机硫阴极, 它包含(在充电态)一种式 $(R(S)_y)_n$ 的聚合物, 其中 $y=2-6$, n 大于20, R 为一个或多个相同或不同的具有1-20个碳原子的脂族或芳族部分, 当 R 包含一个或多个芳环时可能含有一个或多个氧、硫或氮杂原子, 当 R 包含脂族链时可能含有一个或多个与该链缔合的氧、硫、氮或氟原子, 其中脂族基团可以是直链或支链, 饱和或未饱和的, 其中脂族链或芳环上可能带有取代基, 所述有机硫正电极材料的特征还在于在充电态时具有硫-硫键, 该键在电池放电时断裂而与上述电池中的金属离子形成有机硫金属盐; 以及

(c) 在所述阳极和阴极之间, 能在所述阳极和阴极之间进行离子传递且含有有机聚合物和电解盐的电解质分离剂。

2. 权利要求1 的电池, 其中所述固体金属阳极包含一个选自碱金属和碱土金属的金属。

3. 权利要求1 的电池, 其中所述固体金属阳极包含一个选自锂和钠的金属。

4. 权利要求1 的电池, 其中所述固体金属阳极包含锂。

5. 权利要求1 的电池, 其中所述固体金属阳极包含钠。

6. 权利要求1 的电池, 其中所述固体有机硫阴极还包含0-20%(重量) 导体颗粒。

7. 权利要求6 的电池, 其中所述固体有机硫阴极包含0-10%(重量) 的碳颗粒。

8. 权利要求6 的电池, 其中所述固体有机硫阳极包含0-70%(重量)

聚合物电解质。

9. 权利要求8 的电池，其中所述固体有机硫阳极包含0-70%(重量) 聚氧化亚烷基聚合物。

10. 权利要求1 的电池，其中所述固体有机硫阴极包含：

(a) 约1-20%(重量) 的导电颗粒；

(b) 约20-70%(重量) 的聚合物电解质；以及

(c) 在充电态，其余的基本上由所述式 $(R(S)_y)_n$ 的有机硫聚合物组成。

11. 权利要求1 的电池，其中在所述阳极和阴极之间的所述电解质分离剂中的所述有机聚合物选自聚醚、聚亚胺、聚硫代醚、聚磷腈。

12. 权利要求1 的电池，其中在所述阳极和阴极之间的所述电解质分离剂中的所述有机聚合物包含聚氧化亚烷基。

13. 权利要求12的电池，其中所述有机聚合物包含聚氧化亚乙基。

14. 权利要求1 的电池，其中在所述阳极和阴极之间的所述电解质分离剂中的所述电解盐包含lithium triflate。

15. 一种固态金属硫电池，它包含：

(a) 一个固体锂阳极；

(b) 一个固体有机硫阴极，它包含(在充电态) 一个式 $(R(S)_y)_n$ 的聚合物，其中 $y=2-6$, n 大于20, R是一个或多个相同或不同的具有1-20个碳原子的脂族或芳族部分，当R 包含一个或多个芳环时可能含有一个或多个氧、硫或氮杂原子，当R 包含脂族链时可能含有一个或多个与该链缩合的氧、硫、氮或氟原子，其中脂族基团可以是直链或支链，饱和或未饱和的，其中脂族链或芳环上可能带有取代基，所述有机硫正电极材料的特征还在于在充电态时具有硫-硫键，该键在电池放电时断裂而与所述电池中的金属离子形成有机硫金属盐。

(c) 在所述阳极和阴极之间，能在所述阳极和阴极之间进行离子传

送且含有有机聚合物和电解盐的电解质分离剂。

16. 一种固态金属硫电池, 它包含:

(a) 一个固体锂阳极;

(b) 一个固体有机硫阴极, 它包含(在充电态) 一个式 $(R(S)_y)_n$ 的聚合物, 其是 $Y=2-6$, n 大于20, R 是一个或多个相同或不同的具有1-20个碳原子的脂族或芳族部分, 当 R 包含一个或多个芳环时可能含有一个或多个氧、硫或氮杂原子, 当 R 包含脂族链时可能含有一个或多个与该链缔合的氧、硫、氮或氟原子, 其中脂族基团可以是直链或支链, 饱和或未饱和的, 其中脂族链或芳环上可能带有取代基, 所述有机硫正电极材料的特征还在于在充电态时具有硫-硫键, 该键在电池放电时断裂而与所述电池中的金属离子形成有机硫金属盐。

(c) 在所述阳极和阴极之间, 能在所述阳极和阴极之间进行离子传送且含有有机聚合物和电解盐的电解质分离剂, 所述有机聚合物选自聚醚、聚亚胺、聚硫代醚、聚磷腈及其混合物。

17. 一种固态金属硫电池, 它包含:

(a) 一个固体锂阳极;

(b) 一个固体有机硫阴极, 它包含(在充电态) 一个式 $(R(S)_y)_n$ 的聚合物, 其中 $Y=2-6$, n 大于20, R 是一个或多个相同或不同的具有1-20个碳原子的脂族或芳族部分, 当 R 包含一个或多个芳环时可能含有一个或多个氧、硫或氮杂原子, 当 R 包含脂族链时可能含有一个或多个与该链缔合的氧、硫、氮或氟原子, 其中脂族基团可以是直链或支链, 饱和或未饱和的, 其中脂族链或芳环上可能带有取代基, 所述有机硫正电极材料的特征还在于在充电态时具有硫-硫键, 该键在电池放电时断裂而与所述电池中的金属离子形成有机硫金属盐。

(c) 在所述阳极和阴极之间, 能在所述阳极和阴极之间进行离子传送且含有一种或多种聚醚聚合物和一种电解盐的电解质分离剂。

18. 权利要求17的电池, 其中在所述阳极和阴极之间的所述电解质分离剂中的所述聚醚聚合物包含聚氧化亚烷基。

19. 权利要求17的电池, 其中在所述阳极和阴极之间的所述电解质分离剂中的所述电解盐包含lithium triflate。

20 权利要求17的电池, 其中所述固体有机硫阴极包含:

(a) 约1-20%(重量) 的导电颗粒;

(b) 约20-70%(重量) 的聚合物电解质; 以及

(c) 在充电态, 其余的基本上由所述式 $(R(S)y)_n$ 的有机硫聚合物组成。

固态金属硫电池

产生二次电池组的电池

此处所述的发明是在美国能源部和加利福尼亚大学签订DE-AC 03-76SF00098号合同的过程中并在该合同的规定下产生，因此美国政府对该发明享有权利。

本发明涉及制造二次电池组的金属硫型电池特别是其全部成分均在固体状态下进行工作的电池。

现代社会广泛使用二次电池组，在无需大量能源的情况下应用尤广。但是在某些需高功率用途方面使用电池组还是很理想的。已进行了大量工作来研制适用于高功率如电动车辆需要的电池组。当然此等电池组也适用于低功率用途如照相机、携带式录音设备等。

目前最普通的二次电池组可能是用于汽车的铅酸电池。此种电池之优点为可进行多次充电循环而在性能上无大损失。可是此种电池能量对重量的比率很低，为了增进能量重量比，已对锂电池进行了全面的调查研究，此类系统中的一些系统在某些用途上很有希望。由于已经作了改进可以认为以后将会更大地推广应用。

对锂聚乙烯氧化物电池进行研制而得出一个典型的性能指数(FOM)，这是通过下述过程计算出来的：以循环次数乘以平均循环容量，再除以所设置的过量锂容量，该性能指数约为50。在叙述锂/聚乙烯电池系统的美国专利4,589,197号中可以见到这样的电池，在这系统中电活性材料是一个嵌入化合物(intercalation compound)。这种类型的电池也表明可以按比例加大尺寸不会有任何显著的性能

损失。

美国专利4, 833, 048号提及另一种锂型电池, 这种电池使用一个有机硫正电极, 其充电状态中的硫—硫键在放电状态中被破裂成有机金属盐。此项专利公开了一种具有优良能量重量比的电池, 不过此种已公开的电极是在液态中使用的, 需要溶剂才能提供所需电流输送。本发明对这些取得专利的系统进行了改进, 具体来说本发明提供一种性能指数等级为120的电池, 可在室温或环境温度的情况下使用。

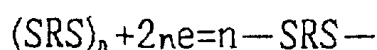
因此, 本发明的主要目的在于提供一种具有高性能指数的金属硫型电池, 能在环境温度下使用。

本发明的一目的为提供一种其所有部件均属固态, 由它们能够可靠地装配成具有再生性能单元的电池。

本发明的再一目的为提供一种电池其能量重量比大大高于负载电平及/或电动车辆使用上的需求。

在以下的说明中将十分清楚地表明这些目的以及其他目的。

根据本发明可以提供一种合成正电极及用这种合成正电极系统构成的电池系统。在完全充电情况下此正电极包含一个一因次、二因次或三因次的聚合电活性成份。在一因次直链形式中, 此成分可构成 $(SRS)_n$, 其中R为一有机部分, 下面将加以说明, n 大于2, 在充电情况下以大于20为宜: 半电池反应可描述如下:



全电池反应可描述如下:

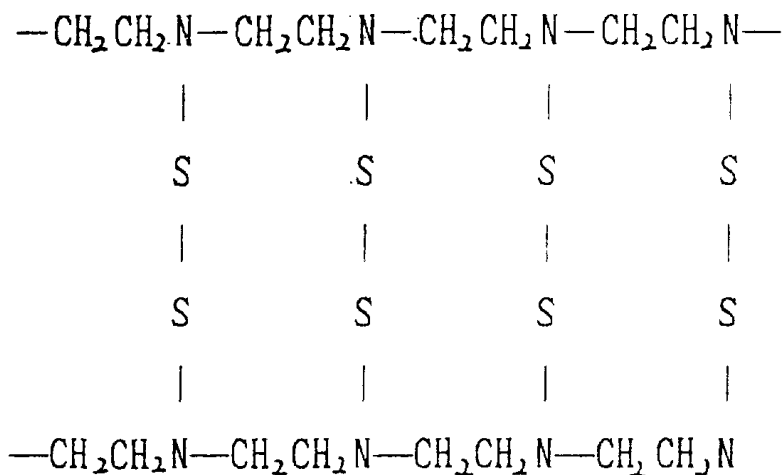


就最一般的意义上说, 固态有机硫电极的电活性成份在充电时可以

$(RS)_n$ 表示，其中Y为2至6的一个数字；n大于2，以大于20更合适；R为具有1至20个碳原子的一个或一个以上不同的脂族或芳族部分，当R包含一个或一个以上芳族环时，R可能包含一个或一个以上氧、磷、硅、硫或氮杂原子；当R包含一脂族链时，R可能包含一个或一个以上氧、磷、硅、硫、氮或氟原子与此链缔合，此链中脂族可能是直链或枝链，饱和状或非饱和状。脂族链或是芳族环可以有各自的取代基。此外，上述有机硫正电极的特点为充电状态时具有大量硫—硫键，在电池放电状态时，这些键便破裂在电池中形成带有金属离子的有机金属盐。

此正电极的充电/放电过程可视为一种可逆的氧化还原聚合(或当单体RSSR化合物情况下，则为氧化还原二聚合/裂分)。二因次(梯形聚合物)电极的例子可以用聚乙烯亚胺二硫化物。

图示如下：



虽然这些聚合电极材料可运送碱性金属离子，但在多数情况下必需或最好包含一个合适的聚合电解质，例如聚乙烯氧化物，以便在电极内迅速运送离子，正如嵌入类型的电极的情况一样。此外，由于有机硫电极不导电，很需要在合成电极中撒放少量(一般为7%

的重量)炭墨或与之同等的导体微粒。聚合正电极中的材料,就重量来说,活性有机硫约为30%至80%,聚合电解质为20%左右至70%左右,导体微粒为1%左右至20%左右。

理想的混合物可用下法制成:把 $(SRS)_n$ 聚合物,聚乙烯氧化物,炭黑粉末溶解或撒在乙腈(CH_3CN)中随后使溶剂蒸发以造成一层固体合成电极的薄膜(约为10至200微米)。优选的情况是,正电极是一个包含有机硫氧化还原聚合物,聚乙烯氧化物和炭黑的正电极。

在完全充电的情况下,有机硫正电极具有一般结构式 $(SRS)_n$,其主要特点为:在碱性金属硫代盐氧化情况下构成硫—硫键。优选的电极作为一种聚合二硫化物,但据信,在美国专利4,833,048号中描述的单体二硫化物(RSSR),在固体电池中也能起作用。在充分放电情况下,有机硫电极包含多硫代及/或二硫代阴离子 $(-SRS-)$,它们分散于聚合电解质基体中。当然,最后放电产物决定于聚合链中R基团类型以及充分氧化的聚合正电极的因次。

本发明的另一优点为固态电极的性能对各种金属是可逆的。锂的优点是等效重量和相对重量最低,但价钱比钠贵。此外,理想的多醚电解质如聚乙烯氧化物输送钠比输送锂导电性高。因此嵌入型电池需要锂作为可行材料,而本发明电极的负电极却可用多种金属构成。因此,碱性金属碱土金属或过渡金属元素(多醚电解质已显示可运送二价阳离子如 Zn^{++})的任何一种均属本发明范围之内,特别是包含锂及/或钠的混合物。

本发明的电池中使用的电解质作为电极分离剂用,也作为金属离子运送媒介。因此,任何固体材料只要能运送金属离子均可使用。比方说钠 β 氧化铝就表明可以运用。然而,固体电解质分离剂最好

是用任何适宜的聚合电解质，例如多醚、聚亚胺、多硫代醚、聚磷腈 (polyphosphazenes)，聚合物混合物以及诸如此类的材料，其中添加适当的电解质盐类。

图一为根据本发明制造的电池主要部件剖面图。

图二以图形表示本发明的一个装置操作情况的数据并与现有技术同类装置的数据进行比较。

图一所示金属硫型电池包含一个靠近负电极 (12) 的电流集电极 (11)，一个靠近正电极 (14) 的电流集电极 (13)，夹在负电极 (12) 与正电极 (14) 之间的电解质 (15)。典型的电池情况为：所有这些部件均封闭于一合适的塑料 (或类似材料) 外壳 (图中未表示) 之内，只有电流集电极伸出壳外。这样，在负电极中的活性金属如钠或锂便得到保护，电池的其他部分也同样得到保护。

根据已知组装所需要的电池和电池部件的技术可以制造合适的电池结构；并且任何已知构形均可采用本发明制作，主要根据电池组件作何用途来决定结构细节。但应认识各电池组件在环境温度操作时均应处于真正固体状态。

再就图一来说，电流集电极 (11, 13) 均为不锈钢之类的导电金属片，在电池放电和充电情况下基本保持不变，并为电池的正极和负极接通电流。负电极 (12) 最好是锂或钠之类的碱性金属，钠比锂更好。有机硫阴极或正电极 (14) 如上面描述那样衬托在电流集电极 (13) 上，整个组件紧靠在一起，如图所示电解质夹在两个电极之间。

图中电池各部件的厚度都加大了以便图解显示，其实这些部件标准情况都是比较薄的薄片。例如，典型的锂或钠固体阳极 (12) 的厚度约为 10—50 微米，典型的固体合成聚合阴极 (14) 的厚度约为 50

—100微米，典型的PEO电解质15的厚度约为10-100微米。

理想的电解质为聚亚烷基氧化物例如聚乙烯氧化物，其中加入增塑电解质盐例如 $\text{Li N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 。增塑电解质盐的效用是在低温时保持多醚处于非晶形(导电)状态，从而使电池在低温下工作。

根据本发明，有机硫化合物构成本发明新颖的正电极，其特点是：有机硫材料至少有一个硫原子与一个有机部分结成第一个键，当材料处于充电状态时另一硫原子也与一有机部分结合成为第二个键。当化合物处于放电状态时，硫—硫键被破裂，一个金属离子例如钠，便和由此生成的每一个有机阴离子形成盐。

因此正电极材料包含一种具有基本或基于公式 R-S- 的有机硫材料，在充电情况下，硫原子(或多个原子,下面详述)与另一基团 R-S- 的一个硫原子形成一个 -S-S- 键，构成 R-S-S-R ，放电时， S-S 键破裂,每一个 R-S- 基都与一金属(如钠)离子构成盐(R-S-Na)。

代表有机部分的R基(以后再解释)不仅如上面讲的那样将硫原子结合，还可能以双键方式把硫原子结合成 R=S 。R基也可能把一个以上硫原子以单键方式结合，这就有可能进行聚合，例如 -S-R-S- 的情况。当R基有三个或三个以上硫原子以这样单键方式结合时也可能出现分支情况。

因此，具有本发明新式正电极的有机硫材料在充电时的一般公式可写成 $(\text{R}(\text{S})_Y)_n$ ，其中Y为2至6的一个数，n大于20，R为一个或一个以上相同或不同的脂族或芳族有机部分，具有1—20碳原子。当R具有一个或一个以上芳族环时可能包含一个或一个以上氧、硫、磷、硅或氮杂原子；当R具有一个脂族链时可能包含一个或一个

以上与该键缔合的氧、磷、硅、硫、氮或氟原子，其中脂族可以是直链或枝链，饱和或非饱和，其中要么脂族链要么芳族环上可能有取代基。

当一般公式 $(R(S)_y)_n$ 中的 n 大于2时，至少有一些有机硫正电极材料具有含有一个以上硫原子的有机部分，附着于同一有机部分的硫原子并能与附着于另一有机部分的硫组成硫—硫键。这样在其充电情况下，一聚合物样材料便可形成，聚合物的长度取决于杂质或止链剂如一硫化物有机部分（比方说 CH_3-CH_2-S-Na ），它们终止聚合作用。这样的聚合物，比方说，可能构成两端各有一个这样的硫原子的线形脂族链如 $-S-CH_2CH_2-S-$ ，以便形成二聚物、低聚物等如 $-S-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-S-S-CH_2-CH_2-S-$ ，符合一般公式 $(R(S)_2)_3$ 。

同样，有机硫化合物可能具有含两个以上硫的枝链形多硫化物材料，可以和邻近的其他有机硫材料上的硫原子结成硫—硫键。例如当每个R基包含三个可以构成硫—硫键的硫原子时，一般公式可写成 $(R(S)_3)_n$ 。

因此，在一般公式中的 y 已定其值为2至6，这是认识到有两种可能，一个可能是在R基上存在双键硫，另一种可能是其上的一个以上硫原子可以与其他分子上的同样硫原子组成硫—硫键。在一般公式中的 n 值最好是大于20，但同时也定了一个包括2至20的范围，这是认识到聚合作用有可能处于低级阶段，例如形成环，同时也因为固态电池具有不聚合的有机硫化合物有好处。 n 值无上限，因为在充电情况下所使用的有机硫化合物的性质限制了聚合作用的程度。

有机硫电极的氧化还原化学过程在美国专利4,833,048号中

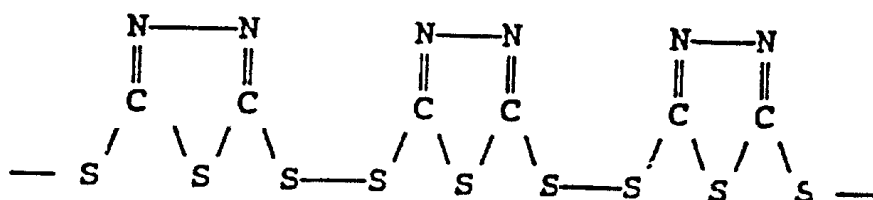
有详细解释，其中有关文字结合来作为参考材料。本发明尽管使用的有机硫电极相同，但低温固态时的操作程序却与之不同。因此，本发明优选采用20以上(50以上更好)单体单元的有机硫聚合物。此外，本发明的正电极与上面引述的专利中的正电极不同，使用的是特殊的电流运送添加剂。

固态电池的工作温度在 -40 至 145°C 之间，上限以两电极之一或电解质的熔点为限。理想的温度为环境温度至 100°C 之间。钠负电极限于 98°C 以下温度，但钠合金电极如 Na_4Pb 可以大大超过 100°C 在固态中使用。

采用固态聚合物电解质以及固态氧化还原聚合阴极就有可能制造全固态电池，而不产生与使用硬固态或液态电解质有关的困难。固态聚合电解质和固态氧化还原聚合阴极的粘性和弹性防止了在电池循环期间固态电解质与电极之间的电接触的丧失或严重减弱。此外，本发明对现有技术进行了改进，即以较安全的固态成分取代某些有腐蚀性的液态材料。这一改变就使根据本发明制造的电池可利用高度自动化工艺而极易制造和包装，电池对容器材料也无腐蚀作用。

下述实验室测试例证可对本发明作进一步阐明。

实验室电池是用一个钠负电极，钠 β -氧化铝电解质，及一个用(SRS)_n聚乙烯氧化物和碳粒子制成的正电极。所使用的(SRS)_n聚合物是一个2,5二巯基1,3,4噻二唑的聚合物，下面结构显示这种聚合物的三个单元：



合成正电极铸成约100微米厚，表面为约 $0.0115\text{g}/\text{cm}^2$ 的电极表面面积。100微米聚合薄膜可用容量为约 $6.4\text{库}/\text{cm}^2$ 或 $1.8\text{mAh}/\text{cm}^2$ 。组装的电池循环到6库伦的终点(称为100%容量)。这些电池在各种温度和电流密度的情况下充电和放电总共80次循环，绝对没有性能退化的明显迹象。在 130°C 的操作温度时，电池可在电流密度为 $4\text{mA}/\text{cm}^2$ 时放电达到100%的可用容量，在电流密度为 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 时可以再次完全充电对后来的循环不产生坏影响。此外，电池的放电比率可以高达 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 比50%的可用容量，充电比率对65%可用容量来说可高达 $6\text{mA}/\text{cm}^2$ 。此外，这种特别高的充电/放电电流密度并不损害固态聚合电极的完整性。这些研究成果表明固态氧化还原聚合电极即使在恶劣的电化学条件下也仍有可逆性和可靠性。

用锂负电极、聚乙烯氧化物电解质，和用(SRS)_n聚合物、聚乙烯氧化物及碳粒制的正电极构成的电池，是用来测试根据本发明制造的薄膜电池的实际性能的。在这些电池中使用的固态电解质是涂上lithium triflate(LiCF_3SO_3)，锂高氯酸盐(LiClO_4)或其他适当的电解质盐的聚乙烯氧化物。电解质盐的浓度为每一分子盐8PEO单体单元($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$)，本文中简写为 PEO_8LiX ，其中X为盐阴离子，所使用的有机硫聚合物和上述钠电池中的完全一样。

如上所述，合成正电极是为钠基电池而制作的，不同之处在于铸造了两种厚度的电极：高容量 $6\text{库}/\text{cm}^2$ 薄膜(100微米)和低容量 $3\text{库}/\text{cm}^2$ 薄膜(50微米)以适应高功率密度的电池。这种 $\text{Li}/\text{PEO}/[(\text{SRS})_n/\text{PEO}/\text{C}]$ 电池理论上说能量密度为 $1000\text{wh}/\text{kg}$ ，组装的电池对高容量薄膜来说其实际能量密度为 $338\text{wh}/\text{kg}$ (零电耗)对低容量薄膜来说则为 $304\text{wh}/\text{kg}$ ，这是根据实际电极重量，PEO薄膜及4:1过量锂(实际

电池锂的超量更大)得到的。 这些电池按两种不同的放电程度充电及放电总共350次循环。头100次循环放电达容量80%的深度, 剩下250循环放电达容量50%的深度。显示的功率密度和能量密度特别高, 超过所有已知的固态嵌入复合物基电池, 从下面表格中可以看出这点。这种电池比在温度高得多的情况下工作的电池性能更好, 后一类电池如Na/ β 氧化铝/S电池 (350°C), Li/LiCl/KCl/FeS₂电池 (450°C) 等等。

电池名称	理论上的 能量密度 wh/kg	实际上的 能量密度 wh/kg	容积的 能量密度 wh/l	功率 密度 W/kg	功率 密度 w/l
Li /PEO/(SRS) ₂	1000 (OCV = 3.0)	在0电流 时为300 在0.5mA/ cm ² 350循 环时为 264	280	160 350 循环 2400 1循 环100 %利 用率	144 2200 5分钟
Li/PEO/TiS ₂	480 (OCV = 2.1)	120	150	100	1500 5秒
Cd/NiOOH	245	35			

图二用图形表示Li/PEO/X和Li/PEO/TiS₂之间的对比数据。图中Jc表示充电的电池，JD表示放电的电池。测试是用计算机控制，峰荷最大值是在短暂的停止时间打印出的，因此要排除这些峰荷最大值才能获得真正的数据。如图所示本发明的电池在放电期间一直

能保持电压，而与之对比的电池很快就下降了，此外本发明的电池由于阴极使用率接近100%而可以再次充电。

从上述说明可以看出本发明所提供的电池比电能和比功率都高，超过已知应用的高开发系统的电池，同时高能量和高功率适用于室温或环境温度操作。

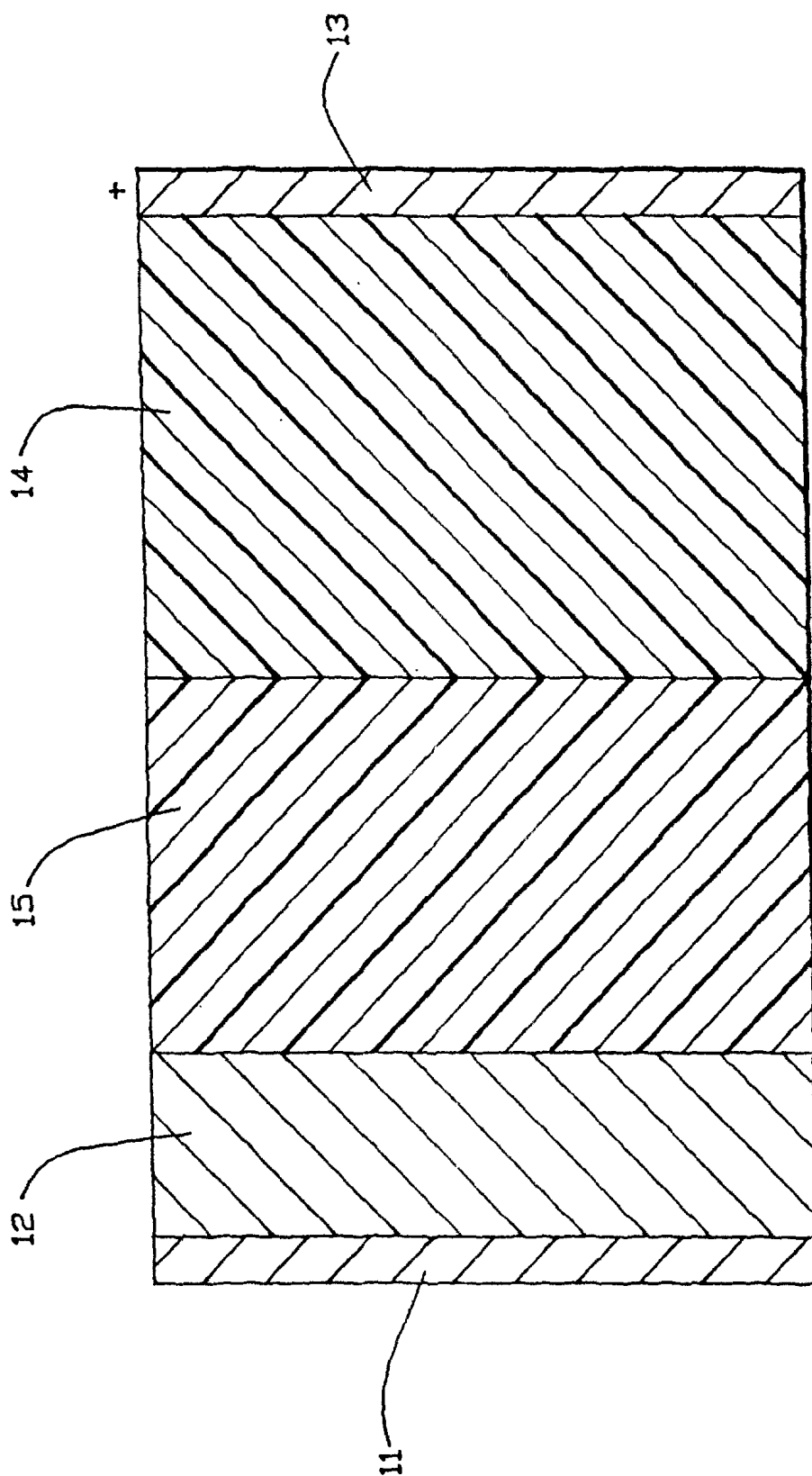


图 1

