



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108352532 B

(45) 授权公告日 2022. 02. 11

(21) 申请号 201680057935.0

(22) 申请日 2016.09.28

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108352532 A

(43) 申请公布日 2018.07.31

(30) 优先权数据
102015218907.4 2015.09.30 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.03.30

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2016/073054 2016.09.28

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/055323 DE 2017.04.06

(73) 专利权人 卡尔斯鲁厄技术研究所
地址 德国卡尔斯鲁厄

(72) 发明人 W. 普夫勒京 J. 普勒尔 Y. 郑

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 臧永杰 刘春元

(51) Int. Cl.
H01M 4/66 (2006.01)
B23K 26/0622 (2014.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件
CN 101507022 A, 2009.08.12
CN 101507022 A, 2009.08.12

审查员 张建强

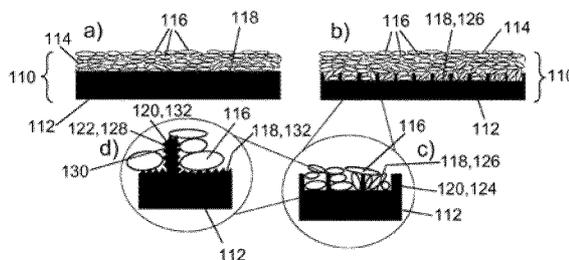
权利要求书2页 说明书12页 附图5页

(54) 发明名称

能够导电的基础材料和层复合物、其制造方法和其应用

(57) 摘要

本发明涉及能够导电的基础材料和层复合物、其制造方法和其应用,其中覆层材料具有能够导电的颗粒(116)。所述基础材料包括金属箔,其中所述基础材料的被设置用于容纳所述能够导电的颗粒的至少一个表面拥有第一结构和第二结构,其中所述第一结构具有关于所述基础材料的所述表面而言的第一凸起至少之一或第一凹处至少之一,其中所述第二结构具有关于所述第一结构的表面而言的第二凸起至少之一或第二凹处至少之一,其中所述第一凸起至少之一或所述第一凹处至少之一拥有第一尺寸,其中所述第二凸起至少之一或所述第二凹处至少之一拥有第二尺寸,其中所述第一尺寸超出所述第二尺寸至少10倍。



1. 用于容纳覆层材料(114)的能够导电的基础材料(112),所述覆层材料具有能够导电的颗粒(116),其中所述基础材料(112)包括金属箔,其中所述基础材料(112)的被设置用于容纳所述能够导电的颗粒(116)的至少一个表面(118)拥有第一结构(120)和第二结构(122),其中所述第一结构(120)具有关于所述基础材料(112)的所述表面(118)而言的第一凸起(124)至少之一或第一凹处(126)至少之一,其中所述第二结构(122)具有关于所述第一结构(120)的表面(132)而言的第二凸起(128)至少之一或第二凹处(130)至少之一,其中所述第一凸起(124)至少之一或所述第一凹处(126)至少之一拥有第一尺寸,其中所述第二凸起(128)至少之一或所述第二凹处(130)至少之一拥有第二尺寸,其中所述第一尺寸超出所述第二尺寸至少10倍,所述第一和第二尺寸涉及在各个凸起和/或凹处之间的横向间隔。

2. 根据权利要求1所述的基础材料(112),其中所述第一尺寸为 $1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 并且其中所述第二尺寸为 100nm 至 2000nm 。

3. 根据权利要求1所述的基础材料(112),其中所述金属箔具有 $5\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 的厚度。

4. 根据权利要求3所述的基础材料(112),其中所述金属箔具有 $10\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 的厚度。

5. 根据权利要求1或2之一所述的基础材料(112),其中未结构化的所述基础材料(112)的所述表面(118)此外拥有另一种能够导电的材料的单独的层(148),其中至少在所述第一凹处(126)的一部分上,所述基础材料(112)的所述表面(118)露出来,并且所述第二凸起(128)至少之一或所述第二凹处(130)被引入到所述基础材料(112)的所述表面(118)中。

6. 根据权利要求1或2之一所述的基础材料(112),其中所述第一结构(120)和所述第二结构(122)能够通过借助超短脉冲激光辐射(160)对所述基础材料(112)的所述表面(118)的加载来同时被产生。

7. 能够导电的层复合物(110),所述层复合物包括根据权利要求1所述的能够导电的基础材料(112)和覆层材料(114),所述覆层材料具有能够导电的颗粒(116),其中所述颗粒(116)在所述基础材料(112)的表面(118)上在第一结构(120)中附着在第一凸起(124)至少之一或第一凹处(126)至少之一上或在所述第一结构(120)的表面(132)上在第二结构(122)中附着在第二凸起(128)至少之一或第二凹处(130)至少之一上。

8. 根据权利要求7所述的层复合物(110),其中所述颗粒(116)被引入到如下相中,所述相包括聚合物粘合剂至少之一或传导添加剂。

9. 用于制造能够导电的基础材料(112)的方法,所述基础材料用于容纳覆层材料(114),所述覆层材料具有能够导电的颗粒(116),其中所述方法包括以下步骤:

a) 提供以金属箔的形式的未结构化的能够导电的基础材料(112);和

b) 借助超短脉冲激光辐射(160)来加载所述基础材料(112)的至少一个被设置用于容纳所述能够导电的颗粒(116)的表面(118),由此第一结构(120)以关于所述基础材料(112)的所述表面(118)而言的第一凸起(124)至少之一或第一凹处(126)至少之一的形式并且同时地第二结构(122)以关于所述第一结构(120)的表面(132)而言的第二凸起(128)至少之一或第二凹处(130)至少之一的形式这样被产生,使得所述第一凸起(124)至少之一或所述第一凹处(126)至少之一具有第一尺寸并且所述第二凸起(128)至少之一或所述第二凹处(130)至少之一具有第二尺寸,由此使得所述第一尺寸以比所述第二尺寸大出至少10倍的方式被制造,所述第一和第二尺寸涉及在各个凸起和/或凹处之间的横向间隔。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中借助所述超短脉冲激光辐射(160)这样进行对所

述基础材料(112)的被设置用于容纳能够导电的颗粒(116)的至少所述表面(118)的所述加载,使得所述第一尺寸被调整到 $1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 并且所述第二尺寸被调整到 100nm 至 2000nm 。

11. 根据权利要求9或10之一所述的方法,其中所述超短脉冲激光辐射(160)借助飞秒激光器或皮秒激光器(158)至少之一来被产生,其中所述超短脉冲激光辐射(160)具有 50fs 至 100ps 的脉冲长度、 190nm 至 $3\mu\text{m}$ 的波长、 1Hz 至 100MHz 的脉冲频率、 1mW 至 1kW 的功率和 $1\mu\text{m}$ 至 $1000\mu\text{m}$ 的聚焦直径。

12. 用于制造根据权利要求7或8之一所述的层复合物(110)的方法,其中所述方法包括以下步骤:

c) 将能够浇注的泥料(144)施加到根据权利要求1或2之一所述的基础材料(112)的被设置用于容纳能够导电的颗粒(116)的表面(118)上,其中,至少一种溶剂和所述能够导电的颗粒(116)被引入到所述泥料中;

d) 通过毛细管作用,所述泥料(144)被分布在所述基础材料(112)的所述表面(118)上;
和

e) 干燥所述泥料(144)。

13. 根据权利要求1或2之一所述的能够导电的基础材料(112)作为电极材料的集流体的应用,所述电极材料具有能够导电的颗粒(116)。

14. 根据权利要求7或8之一所述的能够导电的层复合物(110)在蓄电池的二次电池中的应用。

15. 根据权利要求14所述的应用,其中所述蓄电池是锂离子电池组。

16. 蓄电池,所述蓄电池在至少一个二次电池中具有至少一个根据权利要求7或8之一所述的能够导电的层复合物。

17. 根据权利要求16所述的蓄电池,其中所述蓄电池是锂离子电池组。

能够导电的基础材料和层复合物、其制造方法和其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及能够导电的基础材料、其制造方法和其作为用于具有能够导电的颗粒的电极材料的集流体的应用。本发明此外涉及包括该基础材料的能够导电的层复合物、其制造方法和其在蓄电池的二次电池中、尤其在锂离子电池组中的应用。

背景技术

[0002] 本发明基于在蓄电池中的二次电池的领域、尤其是锂离子电池组的领域。在该领域上的技术开发首要地通过对于混合式的、插电式的或全电动的车辆中的有效率的蓄能器的增大的需求或者作为在联网的发电机、用电器和分配器之内的固定的蓄能器而被推动。

[0003] 在蓄电池的能够再充电的二次电池中,首要地在锂离子电池组中,经常将能够导电的、多尺度的复合材料或粉状电极(pulverförmige Elektrode)作为电极来使用,其中所述能够导电的、多尺度的复合材料或粉状电极拥有能够导电的颗粒、尤其具有10nm至100 μ m的尺寸的一次颗粒、凝聚物和/或附聚物。在用泥料对如下集流体进行的覆层的情况下,提出由泥料所产生层状电极到该集流体的足够的机械连接和电连接的任务,其中这些集流体通常以集流体箔的形式存在,该泥料可以包括溶剂、传导添加剂、聚合物粘合剂和能够导电的活性颗粒。层状电极到集流体的不足够的连接可以在二次电池的电化学的应力之前和/或之后导致部分的或全部的层脱层,由此可以引起二次电池的过早失效。尽可能好的层附着因此是如下方法步骤,其具有对电极质量、蓄电池在运行中的性能和在装配二次电池时的生产故障的影响。

[0004] 但是,目前从现有技术中已知的集流体箔通常拥有8至18 μ m的厚度并且在两侧具有几乎相同的、均匀的表面,这些表面具有0.5 μ m至2 μ m的粗糙度Rz,使得这些表面并不被设计用于耦合到以多尺度的复合材料的形式的能够导电的活性颗粒。此外,与这样的均匀的表面接触的电极材料可以并不遭受特别大的体积变化,而并不可能失去到集流体的连接。这种特性不仅对于锂离子电池组而且也对于未来的高电容二次电池而言尤其鉴于以其所装备的蓄电池的寿命和循环稳定性而言是不利的,其中该高电容二次电池例如基于硅、锂-硫或锌氧化物,其中由于电容增大而预期有400%(与石墨约为5%相比)的体积变化。

[0005] 典型的箔材料是铝和铜。这些铝箔在此情况下通常作为集流体在阴极上被使用并且典型地在双面用 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC)、 LiFePO_4 (LFP)、 LiCoO_2 (LCO)或 LiMn_2O_4 (LMO)来覆层。该铜箔相反地通常作为集流体在阳极上被使用并且典型地在双面用石墨来覆层。在锂离子电池组中目前首要地使用到两种类型的铜箔,一方面使用到经辊轧的箔(roll-annealed (RA) copper foil(压延退火铜箔))并且使用到电解沉积的箔(electro-deposited (ED) copper foil(电解铜箔))。鉴于层附着方面,在此情况下尤其铜箔证实为是不利的,因为在那里固态电解质中间相的形成、化学降解和积分体积变化是特别明显的,其中该积分体积变化可以作为层复合物的膨胀而表现出来。如上面所描述的,其可以导致层的脱层并造成所涉及的二次电池的过早失效。

[0006] 集流体箔的制造者已经认识到了电极层附着的所描述的问题并提出了不同的箔

再加工步骤,一方面是电化学沉积的应用(参照H.C. Shin, J. Dong 和 MX. Liu的Nanoporous structures prepared by an electrochemical deposition process(由电化学沉积制备的纳米孔结构), Adv. Mater. 2003, 15 (19), 1610-1614页, N.D. Nikolic, K.I. Popov, L.J. Pavlovic 和 M.G. Pavlovic的The effect of hydrogen codeposition on the morphology of copper electrodeposits I. The concept of effective overpotential(氢共沉积对铜镀层的形态的影响I.有效的超电势的方案) J. Electroanalyt. Chem., 2006, 588 (1), 88-98页);并且另一方面是蚀刻方法的应用(参照C.C. Nguyen 和 S.W. Song的 Interfacial structural stabilization on amorphous Silicon anode for improved cycling Performance in lithium-ion batteries(用于锂离子电池组中的改进的循环性能的非晶硅阳极上的界面结构稳定性), Electrochim. Acta 2010, 55 (8), 第3026-3033页)。但是,这些方法步骤被证实为没有效、对环境有害的并且耗费的。此外,其产生了不均匀的结果,其以形成尖峰的形式来表现出来。

[0007] WO 2014/090892 A1公开一种材料复合物,该材料复合物包括:覆层材料和基础材料,尤其是颗粒电极和集流体,其中该覆层材料具有颗粒,其中该基础材料在其表面上具有凹处,这些凹处在凹处的部位导致基础材料的被减小的厚度,其中这些凹处表示与基础材料的平坦表面的偏差。在此情况下,颗粒和凹处的几何尺寸和/或形状这样被相互适配,使得一个或多个颗粒在几何完全或部分地配得进各个凹处或者通过力作用和/或能量作用这样以牢固附着的方式侵入到其中,使得该附着至少部分地基于颗粒和基础材料之间的机械力。对此建议:一方面,准备和改变集流体的结构和表面几何结构,以便借助适合粒度的喷砂或砂纸通过机械起绒或通过用于对基础材料穿孔或表面结构化的点精确的激光处理,例如借助超短脉冲激光处理来改善电极颗粒在集流体的表面上的附着。另一方面,尤其通过由碾磨或筛分和/或由对颗粒制造的选择(例如化学沉淀条件)来改变颗粒几何结构,使得颗粒的表面结构可以适配于集流体的表面结构。

[0008] US 8,962,190 B1公开如下电极,这些电极拥有:能够导电的具有微孔的层、蓄能器材料和能够导电的凸起,其中能够导电的凸起从层出发延伸到蓄能器材料中。具有微孔的层在此情况下尤其用于,容纳液态电解质,该液态电解质与金属离子相比拥有用于金属离子、例如 Li^+ 的更高的离子电导率,由此这些凸起形成用于金属离子的路径,使得其能够以这种方式更快速地和/或更深地引入到所述金属离子中。

[0009] 从DE 10 2008 016 682 A1中已知一种用于对燃料电池的元件进行显微结构化的方法,该方法被用于,改善水管理。为了产生显微结构化,隔板和/或气体扩散介质的表面材料选择性地,尤其是借助对激光脉冲的应用来被剥蚀。

发明内容

[0010] 从此出发,本发明的任务在于,提出至少部分地克服所列举的现有技术的缺点和限制的能够导电的基础材料、其制造方法和其应用以及能够导电的层复合物、其制造方法和其应用,其中该层复合物包括该基础材料。

[0011] 尤其当多尺度的复合材料或粉末状电极被用作为覆层材料时,那么本发明尤其应该改善在蓄电池的二次电池中、首要地在锂离子电池组中的电极材料的特性和效率。对此,

尤其应该这样构型能够导电的基础材料,使得在电极材料中的能够导电的颗粒与基础材料的面向其的表面之间形成良好的连接并且也在电极材料经受大体积变化的情况下得以保持。此外,应公开如下方法:这些方法实现尽可能简单地制造能够导电的基础材料和包括该基础材料的层复合物。最终,应该说明对于基础材料和层复合物而言的优选的应用。

[0012] 该任务通过具有独立专利权利要求的特征的能够导电的基础材料、其制造方法和其应用以及通过具有独立专利权利要求的特征的能够导电的层复合物、其制造方法和其应用得以解决,其中该层复合物包括该基础材料。有利的扩展方案在从属权利要求中示出,这些扩展方案是能够以单独的方式或以任意组合的方式实现的。

[0013] 在下文中,术语“有”、“具有”、“包括”或“包含”或与其任意的语法上的变更以并不排除性的方式被使用。与之相应地,这些术语不仅可以涉及如下情形,在这些情形中,除了通过这些术语所介绍的特征以外,并不存在其他特征;或者可以涉及如下情形:在这些情形中,存在一个或多个其他特征。例如,表达“A有B”、“A具有B”、“A包括B”或“A包含B”不仅可以涉及如下情形,在该情形中,除了B以外,在A中不存在其他元素(也即涉及如下情形,在该情形中,A仅仅由B组成);而且也可以涉及如下情形,在该情形中,对于B而言附加地,在A中存在一个或多个其他元素,例如元素C,元素C和D或甚至其他元素。

[0014] 此外提示:术语“至少一个”和“一个或多个”以及这些术语的语法上的变换,当其应与一个或多个元素或特征相关联地被使用和表达,该元素或特征可以一次或多次地被设置时,通常仅一次性地被使用,例如在第一次介绍该特征或元素时。在接下来重新提及这些特征或元素时,相应的术语“至少一个”或“一个或多个”通常不再被使用,而没有对如下可能性的限制:该特征或元素可以被一次或多次地被设置。

[0015] 此外,在下文中术语“优选”、“尤其是”、“例如”或类似的术语与可选的特征相结合地被使用,而不由此限制可替代的实施方式。因此,通过这些术语所介绍的特征是可选的特征,并且并不意图通过这些特征来限制权利要求的并且尤其是独立权利要求的保护范围。因此,如专业人员会认识到的那样,本发明也可以在使用其他的构造方案情况下被执行。以相似的方式,通过“在本发明的一个实施方式中”或通过“在本发明的一个实施例中”所介绍的特征被理解为可选的特征,而并不应由此限制可替代的构型方案或独立权利要求的保护范围。此外,通过这些介绍性的表达应该使对于将由此所介绍的特征与其他特征相结合的全部可能性保持不受影响。

[0016] 在第一方面中,本发明涉及能够导电的基础材料,该基础材料被设立用于容纳覆层材料,该覆层材料具有能够导电的颗粒。在本发明的上下文中,术语“能够导电的”涉及电子电导率和/或离子电导率。在此情况下,金属箔用作基础材料,其优选具有 $5\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 、尤其 $10\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 的厚度。作为用于金属箔的材料尤其适合的是铜、铝、镍、锂、经掺杂的和/或金属化的硅、金属化的聚合物膜、金和银;然而,其他材料是能够设想的。

[0017] 在上下文中,术语“容纳”表示在根据本发明所构型的基础材料的表面上施加覆层材料,为此尤其可以使用下面进一步所阐述的根据本发明的方法。对此,覆层材料可以尤其以薄层的形式被优选这样地施加到被设置用于容纳的基础材料的表面上,使得在该覆层材料中存在的能够导电的颗粒经历到基础材料的表面上的尽可能好的附着,其中该薄层可以优选具有 100nm 至 $1000\mu\text{m}$ 的厚度,这些能够导电的颗粒也被称为“活性颗粒(Aktivpartikel)”。优选地,该基础材料的表面可以这样被结构化,使得在例如通过施加泥

料到表面上来涂覆覆层的情况下在存在于该泥料中的能够浇注的泥浆中就已经在能够导电的颗粒与基础材料的表面之间出现啮合。该表面的结构优选这样被构型,使得多尺度的颗粒以无关于其尺寸的方式可以在表面上找到(vorfinden)尽可能分别适合的耦合结构,这些颗粒可以拥有10nm至100 μ m的尺寸。

[0018] 根据本发明,基础材料的被设置用于容纳能够导电的颗粒这样被构型,使得其拥有层级结构。此外,例如出于方法技术上的考虑,以这种方式也可以构型基础材料的表面上的其他区域。在上下文中,术语“层级结构”表示基础材料的表面以如下方式的构型,使得该表面具有一种纹理,该纹理拥有多尺度的表面形状。尤其是,出于实际上的考虑:其他尺度的引入通常与更高的耗费相关联,使得该基础材料的表面的纹理具有二尺度的表面形状,所述表面形状拥有在下文中被称为“第一结构”和“第二结构”的纹理。在此情况下,术语“表面形状”被理解为关于所规定的表面的水平面而言的凸起和/或凹处,该表面出于此目的可以被假想为平坦的面,其中术语“尺度”说明:这些凹处和/或凸起分别具有哪些空间尺寸和/或间隔。因此,第一凸起和/或第一凹处拥有第一尺寸,而这些第二凸起和/或第二凹处具有第二尺寸。

[0019] 根据本发明,第一结构具有关于基础材料的表面而言的第一凸起和/或第一凹处,而第二结构则拥有关于该第一结构的表面而言的第二凸起和/或第二凹处。在这里所描述的鉴于凸起和/或凹处的相应的参照而言的区别为此是如下基础:第一尺寸根据本发明超出第二尺寸至少10倍。在一种优选的构型方案中,在此情况下,第一尺寸采取值1 μ m至100 μ m,并且第二尺寸采取值100nm至2000nm。在一种特别优选的构型方案中,在此情况下,第一尺寸采取值1 μ m至50 μ m,优选5 μ m至20 μ m,并且第二尺寸采取值200nm至1000nm,优选300nm至900nm。这些尺寸在此情况下涉及相应的凸起和/或凹处的结构尺寸,例如其横向宽度或优选地涉及在各个凸起和/或凹处之间的横向间隔。

[0020] 基础材料的因此所构型的表面拥有层级结构。这种类型的表面形状实现:在覆层材料中出现的、可以拥有10nm至100 μ m的尺寸的多尺度的颗粒可以以无关于其尺寸的方法在该表面上找到分别适合的耦合结构。此外,这些结构可以附加地作为毛细管输送结构来起作用,如下面所描述的,有助于能浇注的泥浆的尽可能均匀的扩散。此外如下面所描述的,不仅第一结构而且第二结构也能够通过借助超短脉冲激光辐射来加载基础材料的表面来同时地被产生。

[0021] 在一种特殊的构型方案中,未结构化的基础材料此外拥有单独的层,优选单独的均匀的层,其由其他能够导电的材料组成。例如,铜箔用作未结构化的基础材料,其中薄的镍层作为另一个层被施加到铜箔上。然而,能够设想其他材料组合。在该构型方案中,经结构化的基础材料的表面可以这样拥有层级结构,使得第一结构具有第一凹处,在其表面上,基础材料的材料露出,而第二结构则以第二凹处和/或第二凸起的形式在基础材料的材料中被构型。以这种方式,在这样构型的基础材料的表面上可以出现如下表面形状,该表面形状也可以被称为“化学图形(chemisches Muster)”。在非磁性的铜箔上的薄的磁性的镍层的上面所提到的示例中,因此可以在基础材料的表面上平面地交替磁性的区域与非磁性的区域。利用化学图形与所描述的表面形状的这种组合,多尺度的机械固定能够以覆层材料的化学固定来扩展。其他优选的构型方案涉及:将不同功能性的结构组引入到不同区域上,诸如对润湿行为的影响,例如通过引入不含水或含水的泥浆的极性的或非极性的组。

[0022] 在另一个方面中,本发明涉及能够导电的层复合物,该层复合物具有至少一个上面或下面所描述的能够导电的基础材料和覆层材料,该覆层材料具有能够导电的颗粒。术语“能够导电的”在此情况下可以涉及颗粒的电子电导率和/或离子电导率,这些颗粒也可以被称作“活性颗粒”。如果层复合物作为阴极被使用,例如在锂离子电池组的情况下,则典型地将具有 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC)、 LiFePO_4 (LFP)、 LiCoO_2 (LCO)、 LiMn_2O_4 (LMO) 或硫(S)/锂-硫(Li-S)的活性颗粒使用在覆层材料中。相反,如果层复合物作为阳极被使用,则典型地使用具有碳改质、硅、石墨-硅混合物、锌氧化物、锂-钛酸盐或金属锂的活性颗粒。作为碳改质,以无关于其是否主要拥有 sp^2 -或 sp^3 -键合的方式,能够使用不同类型的石墨,例如合成石墨、天然石墨或石墨片、石墨烯、富勒烯、单壁或多壁的碳纳米管或其混合物。然而,能够设想其他材料。

[0023] 此外,其他组成部分、优选传导添加剂,例如导电碳黑可以尤其在层复合物之内被设置用于改善在覆层材料和/或聚合物粘合剂、例如聚偏氟乙烯(PVDF)中的电导率,尤其用于改善电颗粒相互间和尤其是到基础材料的表面上的连接。不仅能够导电的活性颗粒而且传导添加剂和/或聚合物粘合剂也可以优选地以具有10nm至100 μm 的尺寸的一次颗粒、凝聚物和/或附聚物的形式存在,其在特别的构型方案中被划分为两个相互分开的在纳米范围内的、尤其是10nm至100nm的和在微米范围内的、尤其是1 μm 至50 μm 的尺寸范围。

[0024] 层复合物根据本发明这样被构型,使得颗粒在基础材料的表面上在第一结构中附着在第一凸起和/或第一凹处上和/或在第一结构的表面上在第二结构中附着在第二凸起和/或第二凹处上。这种类型的表面形状实现:在其中存在的多尺度的颗粒以无关于其尺寸的方式可以在10nm至100 μm 的范围的至少一部分上在表面上找到分别适合的耦合结构。这尤其也适用于如下情况:在该覆层材料中,活性颗粒可以被引入到如下相中,该相能够包括聚合物粘合剂和/或传导添加剂,也适用于如下配置:活性颗粒应被分布在上面所提到的两个相互分开的尺寸范围,例如10nm至100nm(纳米范围)和1 μm 至50 μm (微米范围)。不同于现有技术,上面或下面所描述的能够导电的基础材料因此尤其也适合用于容纳这样的覆层材料。

[0025] 对于关于层复合物的其他细节,参照根据本发明的基础材料的描述。

[0026] 在另一方面中,本发明涉及用于制造用于容纳覆层材料的能够导电的基础材料的方法,该覆层材料具有能够导电的颗粒,尤其是涉及用于制造上面或下面所描述的基础材料的方法。该方法在此情况下包括以下步骤a)和b),这些步骤优选地以所说明的顺序,以步骤a)开始并以步骤b)结束地被执行,其中这两个步骤至少也可以部分地被同时实施:

[0027] a) 提供以金属箔的形式的未结构化的能够导电的基础材料;和

[0028] b) 借助超短脉冲激光辐射来加载基础材料的至少一个被设置用于容纳能够导电的颗粒的表面,由此第一结构以关于基础材料的表面而言的第一凸起和/或第一凹处的形式并且同时地第二结构以关于第一结构的表面而言的第二凸起和/或第二凹处的形式这样被产生,使得第一凸起和/或第一凹处具有第一尺寸并且第二凸起和/或第二凹处具有第二尺寸,由此使得第一尺寸以比第二尺寸大出至少10倍的方式被制造。

[0029] 根据步骤a),提供未结构化的能够导电的基础材料。作为基础材料,在此情况下提供金属箔,优选具有5 μm 至50 μm 、尤其10 μm 至20 μm 的厚度的金属箔。铜、铝、镍、锂、经掺杂的和/或金属化的硅、金属化的聚合物膜、金和银优选地适合作为金属箔的材料;然而能够设

想其他材料。

[0030] 根据步骤b), 借助超短脉冲激光辐射来加载基础材料的至少一个被设置用于容纳能够导电的颗粒的表面。由此第一结构以关于基础材料的表面而言的第一凸起和/或第一凹处的形式并且同时地第二结构以关于该第一结构的表面而言的第二凸起和/或第二凹处的形式这样被产生, 使得第一凸起和/或第一凹处具有第一尺寸并且第二凸起和/或第二凹处具有第二尺寸, 其中第一尺寸比第二尺寸大出至少10倍。在一种特别的优选构型方案中, 借助超短脉冲激光辐射来这样进行至少对基础材料的被设置用于容纳能够导电的颗粒的表面的加载, 使得第一尺寸可以被调整到1 μ m至100 μ m, 优选1 μ m至50 μ m, 特别优选5 μ m至20 μ m, 并且第二尺寸可以被调整到100nm至2000nm, 优选200nm至1000nm, 特别优选300nm至900nm。

[0031] 在一种特别优选的构型方案中, 超短脉冲激光辐射可以借助飞秒激光器和/或皮秒激光器来产生, 其中对于激光辐射尤其可以在以下参数范围内选择以下参数:

[0032] - 从50fs至100ps的、尤其从300fs至100ps的脉冲长度;

[0033] - 从190nm至3 μ m的、尤其255nm至1100nm的波长;

[0034] - 从1Hz至100MHz的、尤其从100kHz至10MHz的脉冲频率;

[0035] - 从1mW至1kW的、尤其从100mW至200W的激光功率; 和

[0036] - 从1 μ m至1000 μ m的、尤其从5 μ m至100 μ m的聚焦直径。

[0037] 通过在所提到的参数范围内选择激光辐射的参数, 尤其可以避免到基础材料中的热输入并且避免基础材料的表面上的因此伴随的熔化形成。此外, 可以通过由超短激光脉冲来加载基础材料的表面来应用其他效果, 所述其他效果在于, 在基础材料的金属表面上形成所谓的“纳米波纹结构(Nano-Rippel-Strukturen)”。该术语纳米波纹结构在此情况下表示基础材料的被辐射的表面上的表面形状, 其以具有在上面所提到的优选范围或特别优选的范围内的第二尺寸的多个相互平行的沟槽的形式存在。为了纳米波纹结构的形成, 优选地需要对于针对所使用的超短脉冲激光辐射的可能的过程参数的细节化的协调, 其中这些纳米波纹结构的形成可以尤其以自组织的纳米结构化的形式进行。

[0038] 在该特别优选的构型方案中, 因此可以在一个方法步骤中就已经进行利用在微米范围内的第一结构和利用纳米范围内的第二结构在基础材料上的层级结构化。该制造方法可以优选地在环境空气处执行; 但是不同的过程气体氛围也适合, 诸如由He、N₂、Ar或其气体混合物和其他气体组成的过程气体氛围。通过应用本发明, 在保持相同的结构化质量情况下, 尤其不再需要再加工过程, 然而始终还是可能的。

[0039] 在另一方面中, 本发明涉及一种用于制造能够导电的层复合物的方法, 该层复合物具有至少一个上面或下面所描述的能够导电的基础材料和覆层材料, 该覆层材料具有能够导电的颗粒, 尤其是用于制造上面或下面所描述的层复合物的方法。该方法在此情况下包括以下步骤c)至e), 这些步骤优选地以所说明的顺序, 以步骤c)开始并以步骤e)结束地被执行, 其中这些步骤其中的两个或多个至少也可以部分地被同时实施:

[0040] c) 将能够浇注的泥料施加到下面或上面所描述的基础材料的或者根据上面或下面的描述所制造的基础材料的被设置用于容纳能够导电的颗粒的表面上, 其中, 至少一种溶剂和能够导电的颗粒被引入到该泥料中;

[0041] d) 通过毛细管作用, 泥料被分布在基础材料的表面上; 和

[0042] e) 干燥该泥料。

[0043] 如果基础材料根据上面或下面所描述的步骤a)和b)被制造,则紧接于此接着可以是所提及的步骤c)和e)。

[0044] 根据步骤c),能够浇注的泥料被施加到能够导电的基础材料的被设置用于容纳能够导电的颗粒的表面上,其中该泥料尤其可以以能够浇注的泥浆的形式存在,该基础材料优选以集流体箔的形式作为集流体被使用。术语“集流体”在此情况下被理解为能够导电的材料,该能够导电的材料被设立用于,在蓄电池的元件与所属的电连接端之间建立导电的连接。

[0045] 泥料在基础材料的表面上的分布根据步骤d)通过毛细管作用进行,该毛细管作用被施加在基础材料的表面上。如上面和下面进一步被阐述的,在基础材料的表面上根据本发明存在的表面形状可以以层级结构的形式附加地作为毛细管输送结构起作用,以便促进能够浇注的泥料的尽可能均匀的分布。在此情况下,一方面,将能够导电的颗粒使用到泥料中,其中所述能够导电的颗粒优选以具有10nm至100 μ m的尺寸的一次颗粒、凝聚物和/或附聚物的形式。如果基础材料作为集流体在阴极上被使用,例如在锂离子电池组的情况下则典型地将具有 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC)、 LiFePO_4 (LFP)、 LiCoO_2 (LCO)、 LiMn_2O_4 (LMO)或硫(S)/锂-硫(Li-S)的活性颗粒使用在泥料中。相反,如果基础材料作为集流体在阳极上被使用,则典型地使用具有碳改质、硅、石墨-硅混合物、锌氧化物、锂-钛酸盐或金属锂的活性颗粒。作为碳改质,能够使用不同类型的石墨,例如合成石墨、天然石墨或石墨片、石墨烯、富勒烯、单壁或多壁的碳纳米管或其混合物。然而,其他材料是可能的。

[0046] 另一方面,该泥料包括至少一种溶剂,通过蒸发该溶剂能够有助于根据步骤e)的泥料的干燥或使干燥。作为溶剂典型地使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP);然而,能够设想其他溶剂,尤其是水基溶剂。此外,泥料可以包括其他组成部分,优选传导添加剂,例如炭黑,尤其是用于改善在之后的电极材料和/或至少一种聚合物粘合剂、例如聚偏氟乙烯(PVDF)中的电导率,尤其是用于改善电颗粒相互间的和到基础材料的表面上的连接。在此情况下,传导添加剂和/或聚合物粘合剂与能够导电的活性颗粒一起优选地以具有10nm至100 μ m的尺寸的一次颗粒、凝聚物和/或附聚物的形式存在,所述尺寸在特别的构型方案中可以被划分为两个相互分开的在纳米范围内的、尤其是10nm至100nm的和微米范围内的、尤其是1 μ m至50 μ m的尺寸范围。以这种方式所制造的层状电极到集流体上的因此能够达到的良好的连接可以尤其减小或防止基础材料的电极材料的层脱层并且改善层与集流体之间的电接触。

[0047] 对于关于本制造而言的其他细节,参照对因此能够制造的主题的相应描述。

[0048] 在另一个方面中,本发明涉及能够导电的基础材料作为对于电极材料的集流体的优选应用,其中该电极材料具有能够导电的颗粒。如已经所描述的,术语“集流体”被理解为能够导电的材料,该能够导电的材料被设立用于,建立在蓄电池的一个元件与所属的电连接端之间的能够导电的连接。

[0049] 在另一方面中,本发明涉及能够导电的层复合物在蓄电池的二次电池、尤其是在锂离子电池组中的优选的应用,该层复合物包括至少一个能够导电的基础材料。如已经提及的,在本发明的上下文中,术语“能够导电的”不仅涉及电子电导率而且也涉及离子电导率。此外,该层复合物也在未来的高电容二次电池中被使用,其中该高电容二次电池例如基于硅、锂-硫或锌氧化物。然而,能够设想在其他蓄电池中的使用。就此而言,“二次电池”的

术语表示用于电能量的单个的能够再充电的存储元件,尤其是与并不能够或仅有限地能够再次充电的一次电池相比。为了制造能够再充电的存储元件,分别能够将实施为阴极的层复合物和实施为阳极的层复合物,以通过隔板相互分开的方式,组装到一起。以串联和/或以并联进行的二次电池的互相连接通常被表示为“蓄电池”。

[0050] 对于关于本应用的其他细节参照对所属的主题的相应描述。

[0051] 在另一方面中,本发明涉及蓄电池,该蓄电池在至少一个二次电池中具有至少一个根据本发明的能够导电的层复合物,该层复合物包括至少一个根据本发明的能够导电的基础材料。蓄电池尤其可以是锂离子电池组;然而同样能够设想其他种类的蓄电池,其拥有二次电池,例如基于硅、锂-硫或锌氧化物的二次电池。对于关于蓄电池而言的其他细节,参照其余描述。

[0052] 本发明的优点

[0053] 本发明具有尤其鉴于分别优选的应用而言的相对于从现有技术中已知的基础材料和包括基础材料的层复合物和所属的制造方法的一系列优点。

[0054] 尤其当开头所提到的能够导电的多尺度的复合材料或粉末状电极被使用时,那么所描述的本发明就可以改善在二次电池中存在的电极的功率,其中所述材料复合物或粉末状电极拥有能够导电的颗粒、尤其是具有10nm至100 μ m的尺寸的一次颗粒、凝聚物和/或附聚物。通过使用用于集流体的层级式结构化的表面,能够使用新型的电极材料,这些电极材料由于到集流体上的差的连接至今仅能够非常受限地使用,其中所述差的连接由于覆层过程以及由于在电化学环化作用和接下来的脱层期间的大体积伸展的出现而引起。此外,由此有利地得出长的循环寿命和经改善的机械层特性。由于经改善的层附着,提高在可能的电池设计的选择中的灵活性,例如绕组电池、软包电池或棱柱电池。

[0055] 在通过冲压进行电极个性化的情况下以及在通过超声焊接来焊接电极/隔板干堆的情况下,至今出现明显的局部机械负荷,其由于脆化行为而可能造成脱层或层失效。这些确定质量和/或寿命的过程能够通过根据本发明的对集流体的表面结构化和/或通过对关键区的选择性修改、尤其是对棱边区域和焊接触点的选择性修改而能够得以改善。在覆层棱边上的局部的层级的纹理化此外可以造成层突出部形成的明显减小并且在覆层时由于毛细管作用,造成经整个覆层区域的层厚度的均匀化,这尤其可以促进节省活性材料以及促进所限定的电池条件、所限定的电极厚度和所限定的负荷。在集流体中的这些沟道可以作为用于电解质的毛细管来被使用并且因此使在制造层复合物时的润湿均匀化。总体上,通过均匀的覆层过程可以需要更少的溶剂,干燥过程可以由此被缩短并且被构型得更鲁棒性,这总体上可以被利用用于提高在制造二次电池时的生产吞吐量。

附图说明

[0056] 尤其是结合从属权利要求,从接下来对优选实施例的描述中得出本发明的其他细节和特征。在此情况下,相应的特征可以以单独的方式或以多个相互组合的方式来被实现。本发明并不受限于这些实施例。

[0057] 这些实施例示意地在接下来的附图中被示出。在此情况下,在图中相同的附图标记表示相同的或功能相同的元素或鉴于其功能方面彼此相应的元素。其中详细地:

[0058] 图1示出在根据现有技术(图1a)与根据本发明(以分别更高的细节放大的形式的

图1b至1d)的基础材料和层复合物之间的以横截面的形式的示意性比较;

[0059] 图2示出在基础材料的表面上的不同类型的表面形状的第一结构(图2a至2c)和层级结构(图2d至2f)的以横截面的形式的示意图;

[0060] 图3 示出用于制造层复合物的方法的示意图;

[0061] 图4 示出经结构化的铝箔(图4a)和铜箔(图4b)的扫描电子显微镜照片(REM图像);

[0062] 图5 示出由铜箔组成的经结构化的基础材料的REM图像,其中这些铜箔具有分别在其上所施加的镍层,其具有第一结构的不同的间隔以及以不同的尺寸分辨率;

[0063] 图6 示出根据现有技术(图6a)和根据本发明(图6b)的层复合物的REM图像;

[0064] 图7 示出用于制造根据本发明的能够导电的基础材料的设备的示意图;和

[0065] 图8 以截面图(图8a和8b)或以俯视图(图8c)示出对切边、覆层边缘和/或焊接触点处的基础材料的表面的选择性的和/或局部的结构化的示意图。

具体实施方式

[0066] 图1a为了比较而以截面图的形式示意性示出从现有技术中已知的能够导电的层复合物110,该层复合物拥有以金属箔的形式存在的能够导电的基础材料112并拥有在该基础材料上以薄层的形式被施加的覆层材料114,该基础材料优选具有 $5\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 、尤其是 $10\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 的厚度,其中该覆层材料114具有大量的能够导电的颗粒116,这些能够导电的颗粒应尽可能良好地附着在被设置用于容纳这些颗粒116的表面118上。

[0067] 尤其为了达到颗粒116在基础材料112的表面118上的经改善的附着,与此相对,在图1b至1d中以横截面的形式以分别增大的细节放大的方式来示出根据本发明的层复合物110和基础材料112。为此,基础材料112的被设置用于容纳能够导电的颗粒的表面118具有层级结构,该层级结构包括第一结构120和第二结构122。在当前实施例中,根据图1b至1d所示地,第一结构120关于基础材料112 的表面118而言不仅具有第一凸起124而且也具有第一凹处126,而第二结构122则关于第一结构120的表面132而言不仅具有第二凸起128而且也具有第二凹处130。对于本发明而言微不足道的是,在此情况下第一结构120的表面132也部分地与基础材料112的表面118一致。

[0068] 在图2a至2c中,示意性地以横截面的形式示出在基础材料112的表面118上的仅仅第一结构120的不同类型的表面形状,而这些图2d至2f则示出基础材料112的表面118上的整个层级结构。由此引起:基础材料112的表面118可以装备有层级纹理。这些图2a至2f示例性示出由第一结构120构成的沟道134,在这些沟道中第二结构122以波纹的形状不仅被引入到沟道134中而且也被引入到沟道134的侧壁136上。第一凸起124可以在此情况下尤其具有有角的横截面138(参见图2a和2d)或倒角的横截面140(参见图2b和2e)并且在此情况下必要时拥有底切部 142。

[0069] 从图2a至2f中的不按比例的图示中得知:这些第一凸起124和第一凹处126在当前的实施例中具有在 $1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 的范围内的第一尺寸,而第二凸起128和第二凹处130则拥有在 100nm 至 2000nm 的范围内的第二尺寸,使得根据本发明的预给定参数、也即第一尺寸超出第二尺寸至少10倍,也在当前实施例中得以满足。

[0070] 图3示出根据本发明的用于制造层复合物110的方法的尤其步骤c)和d)的示意图。

根据步骤c),为此泥料144被施加到能够导电的基础材料112的表面118上,该表面被设置用于容纳能够导电的颗粒116,该泥料尤其可以以能浇注的泥浆的形式存在,该基础材料配备有层级结构,诸如在图2d至2f中所示出的那样。一方面,泥料在此情况下包括能够导电的颗粒116,这些颗粒优选以具有10nm至100 μ m的尺寸的一次颗粒、凝聚物和/或附聚物的形式存在。另一方面,该泥料包括至少一种溶剂,通过蒸发该溶剂能够有助于根据步骤e)的泥料144的干燥。此外,泥料144可以还具有传导添加剂和/或至少一种聚合物粘合剂。

[0071] 如还在图3中示意性示出的那样,根据步骤d)通过毛细管作用进行泥料144在基础材料112的表面118上的分布,该毛细管作用被作用在基础材料112的表面118上。在此情况下,在当前实施例中在基础材料112的表面118上存在的沟道134附加地产生朝移动方向的毛细管力146,由此促进泥料144经沟道134的尽可能均匀的分布。

[0072] 图4a和4b示出经结构化的铝箔(图4a)和铜箔(图4b)的扫描电子显微镜照片(REM图像),这些照片诸如根据图3地分别能够被作为用于制造层复合物的基础材料112来使用。这些结构的尺寸从在右下方的条中的相应的尺寸说明中得出。从此,在基础材料112的表面118上的层级结构、也即不仅第一结构120而且第二结构122也能够被识别出。此外,从图4a和4b中能够看出:根据对于基础材料112的材料的选择而定,也根据在对首先未被结构化的基础材料112的表面118结构化时的参数的设定而定,能够产生在基础材料112的表面118上的不同的层级结构。

[0073] 图5a至5d分别以不同的尺寸分辨率(参见在右下方的条中的尺寸说明)或第一结构120的不同间隔 示出不同的经结构化的基础材料112的REM图像。图5c在此情况下示出来自图5a的片段的细节放大图,同样地图5d示出来自图5b的片段的细节放大图。在此情况下,分别将铜箔用作未结构化的基础材料112并且分别将在未结构化的基础材料112的表面上所施加的镍层用作另一种能够导电的材料的单独的层148。在这些实施例中,在第一凹处126的一部分上露出基础材料112的表面118,并且第二凸起128和第二凹处130被直接引入到基础材料112的表面118中。由此,在这里在这样构型的基础材料112的表面118上产生表面形状,这也可能被表示为化学图形150。在作为单独的层148的薄的磁性的镍层的当前示例中,其中该单独的层在作为未结构化的基础材料112的非磁性的铜箔上,这样在基础材料112的表面118上平面地交替磁性区域与非磁性的区域。所示出的化学图形150能够被应用到:不同的功能性结构组到不同区域上的引入,诸如润湿行为的影响,例如通过引入不含水的或含水的泥料144的极性的或非极性的组。

[0074] 这些图6a和6b分别示出层复合物110的REM图像,这些层复合物在作为根据现有技术(参见图6a)的未结构化的基础材料112的未结构化的标准铜箔上或者在作为根据本发明(参见图6b)的经结构化的基础材料112的具有利用纳米肋的层级结构化的铜箔上已被制造了。这些结构的尺寸在这里也从右下方的条中的相应的尺寸说明中得出。根据现有技术所制造的层复合物具有相比而言不完全的层附着,而对具有根据本发明的层级结构化的经结构化的铜箔的使用则显示出对此经改善的层附着。

[0075] 在图7中示意性地示出用于制造根据本发明的用于容纳覆层材料114的能够导电的基础材料112的设备152,该覆层材料具有能够导电的颗粒116。振荡器154提供1Hz至100MHz的脉冲频率,该脉冲频率被提供给飞秒或皮秒激光器158,该飞秒或皮秒激光器由此产生超短脉冲激光辐射160。该超短脉冲激光辐射160在此情况下尤其具有50fs至100ps的

脉冲长度,例如1030nm的波长、1Hz至100MHz的脉冲频率、1mW至1kW的功率和1 μ m至1000 μ m的焦点直径。超短脉冲激光辐射160事先被输送给倍频162,该倍频器由此例如除了1030nm的波长以外还产生515nm的其他波长(双倍频)和343nm(三倍频)。通过相应布置的镜子164,可以将具有相应波长的超短脉冲激光辐射160提供给射束扩展器(beam expander)166。借助扫描仪168,尤其具有f-theta透镜的扫描仪,可以由此在基础材料112的表面118上的所选择的区域上制造所期望的层级结构。在此情况下,在基础材料112的表面118上的被剥蚀的材料可以被输送给抽吸装置170。

[0076] 图8b示意性地示出通过层复合物110的横截面,该层复合物与根据现有技术的在图8a中所示的常规程序相比在切边或覆层边缘172装备有基础材料112的表面118的选择性结构化和/或局部结构化。如图8a示出的,在覆层材料114的表面174上按照根据现有技术的程序通常可以在切边或覆层边缘172上形成层突出部176,而根据图8b在切边或覆层边缘172上利用基础材料112的表面118的根据本发明的选择性和/或局部的结构化178能够以平滑和均匀的方式产生覆层材料114的表面174。

[0077] 在图8c中,示意性地示出单独的层复合物110上的俯视图,该层复合物优选地可以作为蓄电池中的电极被使用。切边172在该优选的实施例中配备有上面所描述的根据本发明的层级结构,用于避免尤其是由于在层复合物110的个性化期间的冲压引起的脱层,和/或用于避免由于在进一步处理层复合物110时使用超声波引起的层剥落。在用作集流体箔的基础材料112上的经结构化的表面118同样具有层级结构,以便在使用超声波的情况下实现单独的集流体180的理想接合,尤其是在该集流体上为此目的所设置的区域182的理想接合,并且实现集流体箔、尤其是区域118的理想接合。这通过与现有技术有区别地改善的接触尤其允许从外部到电池中、尤其到层复合物110中的均匀通过电流的引入,该层复合物通过集流体箔的相应的层级结构化而具有经优化的层附着。

[0078] 附图标记

[0079] 110 层复合物

[0080] 112 基础材料

[0081] 114 覆层材料

[0082] 116 能够导电的颗粒

[0083] 118 基础材料的表面

[0084] 120 第一结构

[0085] 122 第二结构

[0086] 124 第一凸起

[0087] 126 第一凹处

[0088] 128 第二凸起

[0089] 130 第二凹处

[0090] 132 第一结构的表面

[0091] 134 沟道

[0092] 136 沟道的侧壁

[0093] 138 有角的横截面

[0094] 140 倒角的横截面

- [0095] 142 底切部
- [0096] 144 泥料(能浇注的泥浆)
- [0097] 146 朝移动方向的毛细管力
- [0098] 148 单独的层
- [0099] 150 化学图形
- [0100] 152 用于制造基础材料的设备
- [0101] 154 振荡器
- [0102] 156 脉冲频率
- [0103] 158 飞秒或皮秒激光器
- [0104] 160 超短脉冲激光辐射
- [0105] 162 倍频器
- [0106] 164 镜子
- [0107] 166 射束扩展器
- [0108] 168 扫描仪
- [0109] 170 抽吸装置
- [0110] 172 切边或覆层边缘
- [0111] 174 覆层材料的表面
- [0112] 176 层突出部
- [0113] 178 选择性和/或局部的结构化
- [0114] 180 集流体
- [0115] 182 区域

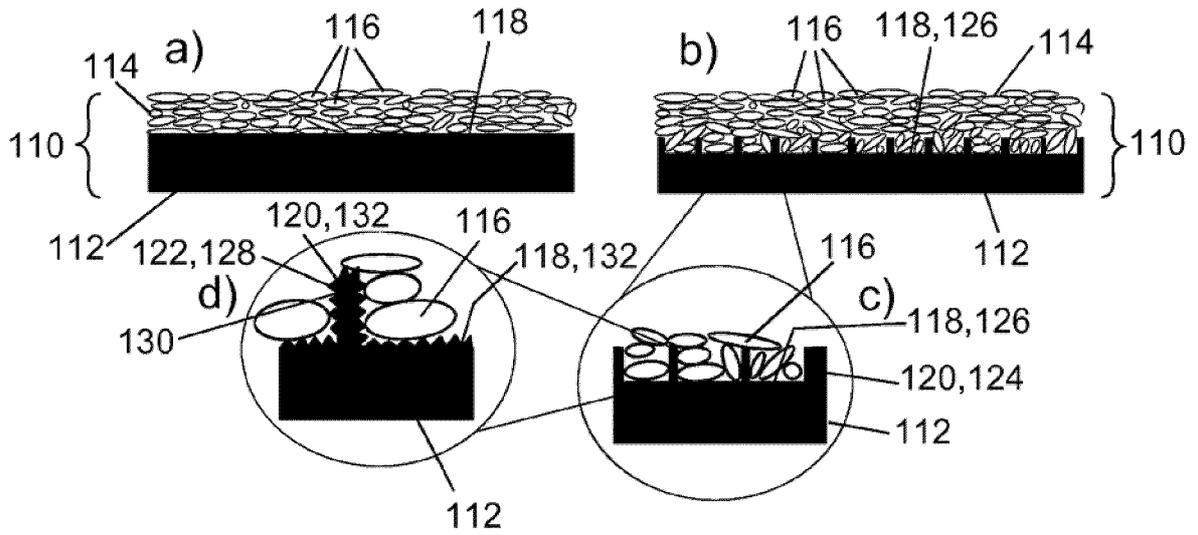


图 1

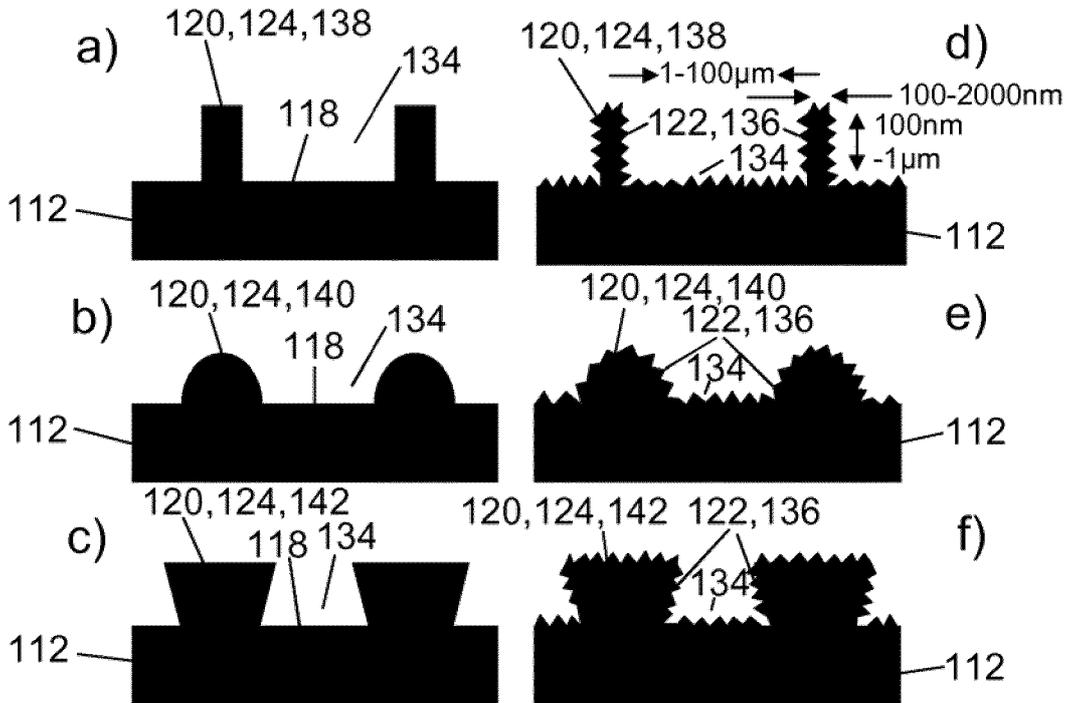


图 2

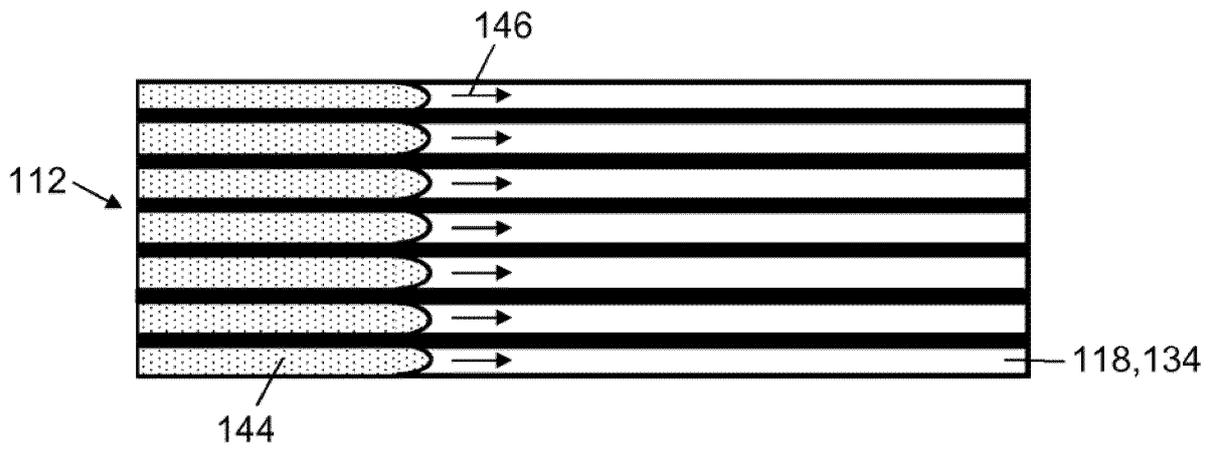


图 3

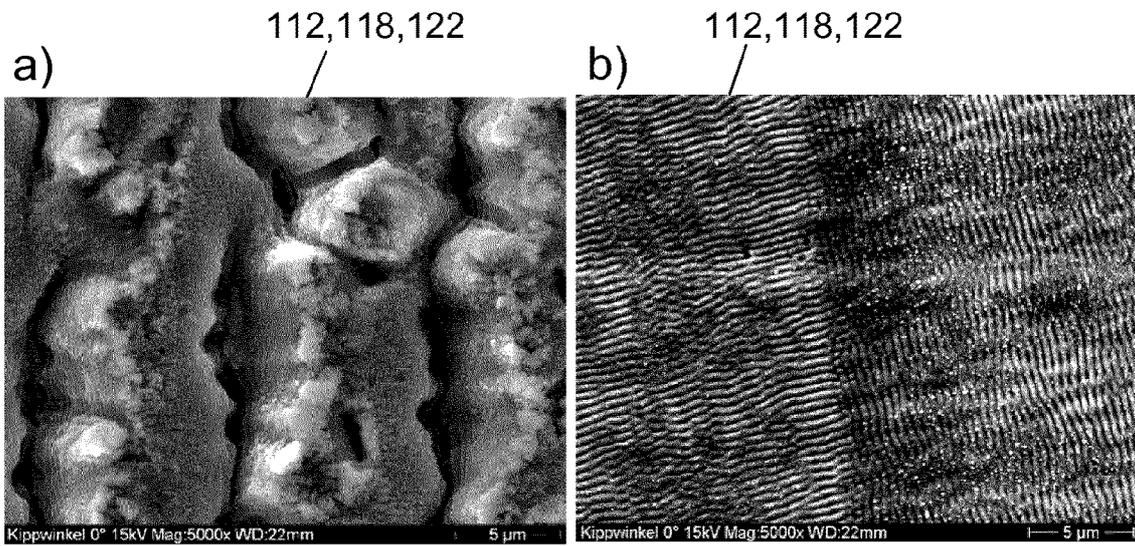


图 4

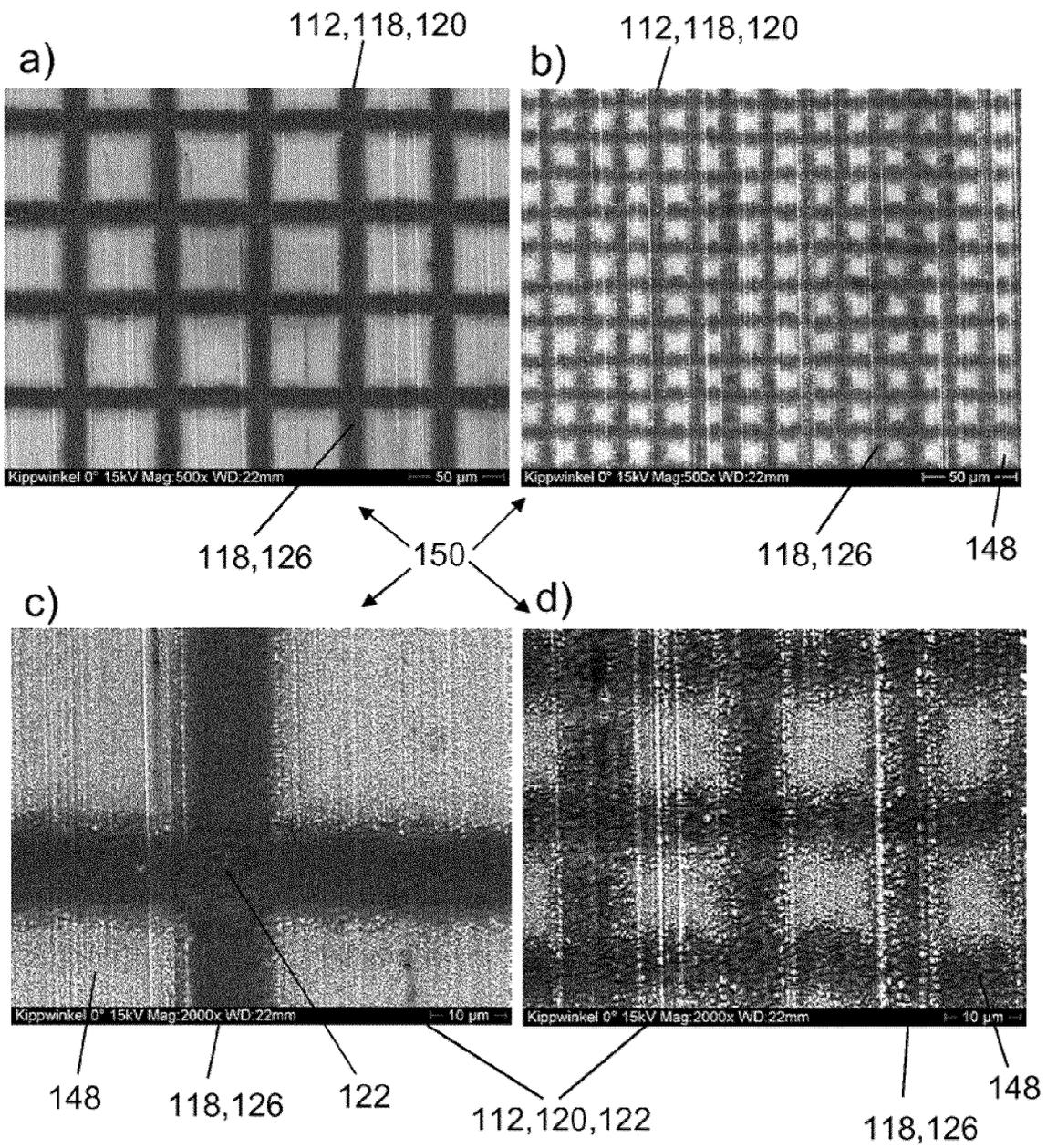


图 5

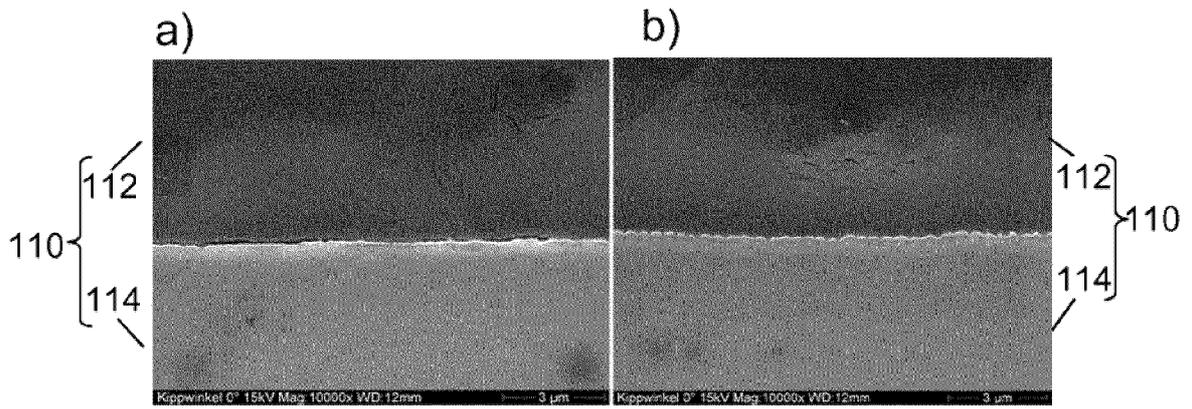


图 6

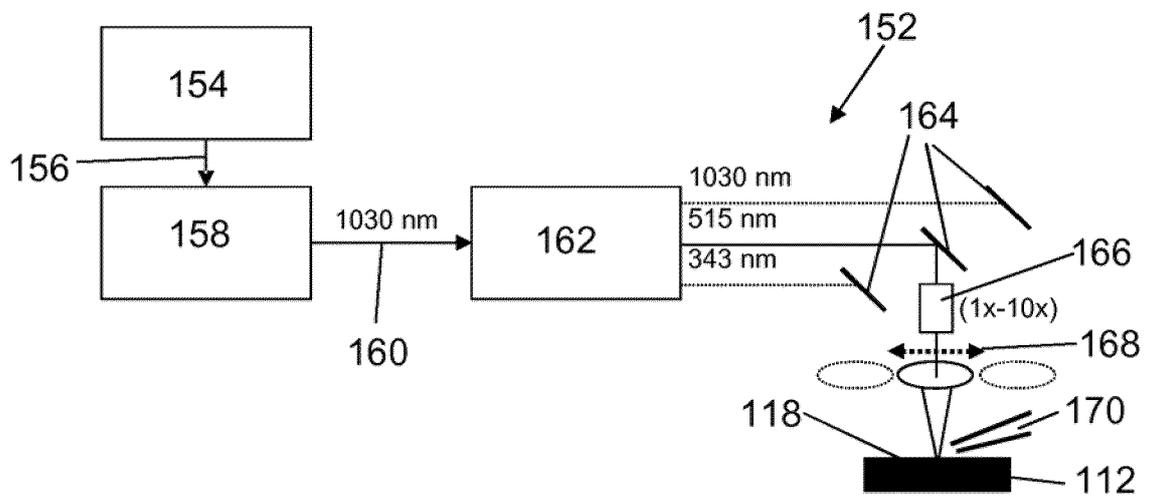


图 7

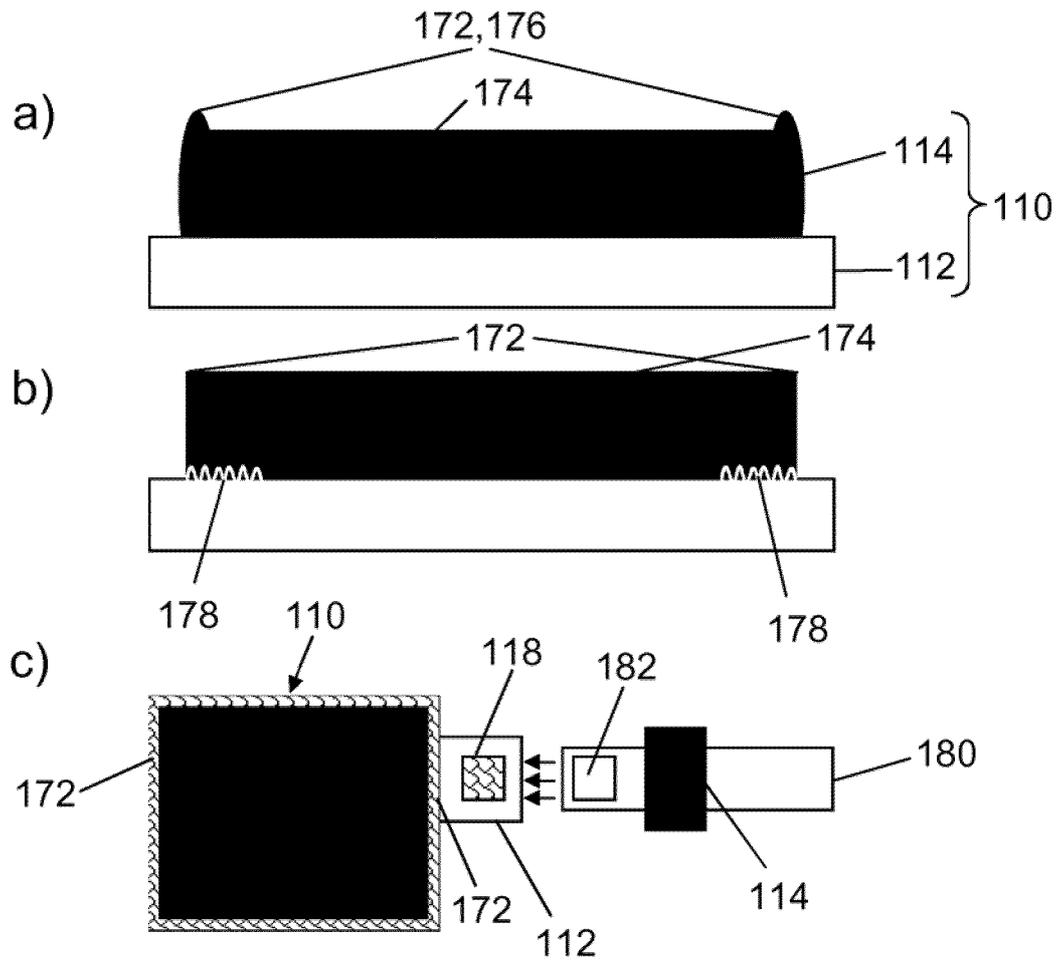


图 8