

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
13. Februar 2003 (13.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/012905 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01M 8/04**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE02/02754

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Juli 2002 (26.07.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 36 755.4 27. Juli 2001 (27.07.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

[DE/DE]; Haundorfer Str. 21, 91056 Erlangen (DE). **DEN-
NERLEIN, Klaus** [DE/DE]; Anna-Gös-Str. 14, 91058 Er-
langen (DE). **GEBHARDT, Ulrich** [DE/DE]; Zedernstr.
18, 91094 Langensendelbach (DE). **WAIDHAS, Manfred**
[DE/DE]; Schnieglinger Str. 285, 90427 Nürnberg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **SIEMENS AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; Postfach 22 16 34, 80506 München
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(72) Erfinder; und

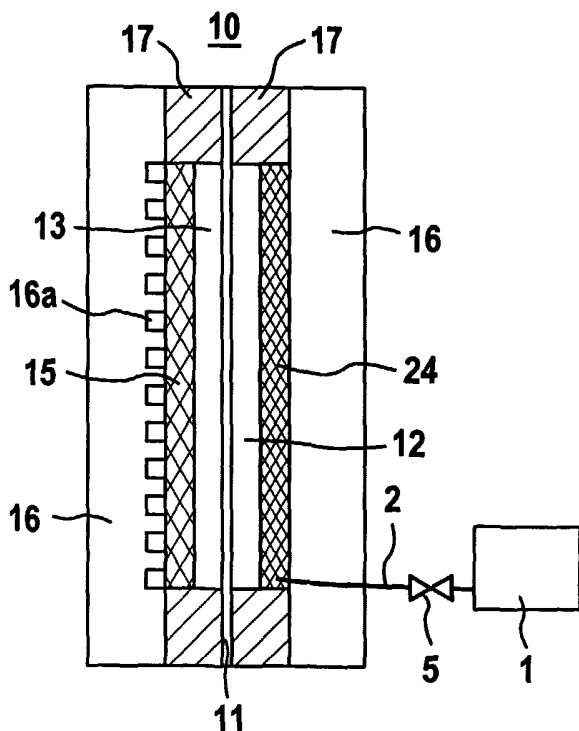
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BALDAUF, Manfred**

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PORTABLE DIRECT METHANOL FUEL CELL AND CORRESPONDING OPERATING METHOD

(54) Bezeichnung: PORTABLE DIREKT-METHANOL-BRENNSTOFFZELLE UND ZUGEHÖRIGES BETRIEBSVERFAH-
REN



(57) Abstract: A known DMFC comprises at least one fuel cell unit consisting of a membrane electrode unit (MEA) and a methanol reservoir. According to the invention, structures and/or materials having a capillary action are provided in the anode region or instead of the anode region, said structures or materials excluding a dead volume. According to the corresponding operating method, the fuel cell unit is reoperated for a short period with a closed CO₂ valve, after the fuel cell battery has been cut off, in such a way that the methanol/water mixture in the anode region is pushed back into the reservoir.

(57) Zusammenfassung: Bekannt ist eine DMFC mit wenigstens einer Brennstoffzelleneinheit aus einer Membranelektrodeneneinheit MEA und mit einem Vorratsbehälter für Methanol. Gemäß der Erfindung sind im Anodenraum oder statt des Anodenraums Strukturen und/oder Materialien mit Kapillarwirkung vorhanden, die ein Totvolumen ausschließen. Beim zugehörigen Betriebsverfahren wird nach dem Abschalten der Brennstoffzellenbatterie die Brennstoffzelleneinheit bei geschlossenem CO₂-Ventil für einen kurzen Zeitraum weiterbetrieben, so dass das im Anodenraum befindliche Methanol-/Wassergemisch in den Vorratsbehälter zurückgedrückt wird.

WO 03/012905 A2



eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW,

ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Beschreibung

Portable Direkt-Methanol-Brennstoffzelle und zugehöriges Betriebsverfahren

5

Die Erfindung bezieht sich auf eine portable Direkt-Methanol-Brennstoffzelle, mit wenigstens einer Brennstoffzelleneinheit aus einer eine Membranelektrodeneinheit bildenden Polymermembran mit Anode und Kathode sowie einem Anodenraum einerseits und einem Kathodenraum andererseits und mit einem Vorratsbehälter für ein Methanol-/Wassergemisch. Daneben bezieht sich die Erfindung auch auf ein Betriebsverfahren einer solchen portablen Direkt-Methanol-Brennstoffzelle.

10

15 Kleine, portable elektronische Geräte, beispielsweise Laptops oder Handys, mit einem Leistungsbereich bis zu 30 W bei Laptops oder 4W bei Handys, werden im sog. High-End-Bereich üblicherweise mit Li-Ionen-Batterien betrieben. Die Betriebszeit dieser Batterien ist wegen ihrer Speicherkapazität zeitlich begrenzt. Betriebszeiten von insbesondere mehr als 4 h bei Laptops und Sprechzeiten von mehr als 6 h bei Handys sind problematisch. Die als Akkus ausgebildeten Batterien müssen dann nachgeladen werden.

20

25 Es ist bereits vorgeschlagen worden, Brennstoffzellen als Batterieersatz für die portable Elektronik einzusetzen. Kleine PEM-Brennstoffzellensysteme lassen durch die hohe Energiedichte ihres Energieträgers Wasserstoff bzw. Methanol bis zu 4fach höhere Betriebszeiten bei gleicher Baugröße wie Li-Ionen Batterien erwarten. Weiterhin ist es möglich, bei einem Brennstoffzellensystem durch die räumliche Trennung von Brennstoffzelle und Brennstoffspeicher Leistung und Kapazität frei zu dimensionieren.

30

35 Im Stillstand zeigen diese Brennstoffzellensysteme mit Wasserstoff als Brenngas eine vernachlässigbar kleine Selbstentladung. Beim Einsatz von Methanol als Brennstoff, der dann

direkt an der Anode umgesetzt wird, muss die Diffusion des Methanols durch die Elektrolytmembran, was einer Selbstentladung entspricht, durch besondere Maßnahmen verhindert werden. Insbesondere für den Stand-by-Modus ist eine Permeation von Methanol durch die Membran, was einem direkten Methanolverlust und somit einem Energieverlust entspricht, ein Hinderungsgrund für den Einsatz einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle, der sog. DMFC (Direct Methanol Fuel Cell).

10 Üblicherweise wird ein Methanol-/Wassergemisch durch den Anodenraum der Zelle gepumpt. Konzepte, das Problem der bedarfsgerechten Methanoldosierung für kleine DMFC-Zellen zu lösen, sind vom Stand der Technik nicht bekannt.

15 Bei DMFC-Systemen des Standes der Technik versucht man die Methanolkonzentration zunächst sehr niedrig zu halten, und zwar typischerweise kleiner als 2 Mol/l. Darüber hinaus wird in der US 4 629 664 A ein Verfahren zum Betreiben einer DMFC beschrieben, bei dem die Methanolkonzentration lastabhängig
20 eingestellt wird. Schließlich wurde auch bereits eine Modifizierung der Membran vorgeschlagen dergestalt, dass die Durchlässigkeit des Membranmaterials für Methanol verringert wird.

Keine der beschriebenen Methoden kann aber weder allein noch
25 in Kombination die Permeation von Methanol durch die Membran vollständig verhindern. Ein merklicher Methanolverlust im Stillstand ist demnach die Folge.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, den Methanolverlust bei
30 einer Miniatur-DMFC, insbesondere nach Ausschaltvorgängen, vernachlässigbar klein zu halten und eine einfache Methanolzuführung zu realisieren. Daneben soll ein zugehöriges Betriebsverfahren angegeben werden.

35 Die Aufgabe ist erfindungsgemäß bei einer Brennstoffzelle der eingangs genannten Art durch die Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst. Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen

angegeben. Ein zugehöriges Betriebsverfahren ist Gegenstand des Patentanspruches 15.

Mit der Erfindung ist das Problem des Totvolumens im Anodenraum gelöst. Beim Stand der Technik lässt sich zwar durch Abtrennen des Tanks von der Zelle das Leerlaufen des Tanks verhindern, nicht jedoch der Verlust des Brennstoffes, der bereits im Anodenraum vorliegt.

- 10 Mit der Erfindung wird grundsätzlich von der bisherigen Ausführung der DMFC abgewichen. Bei der konventionellen Ausführung der DMFC wird die Methanol-Lösung beispielsweise durch Pumpen in die Brennstoffzelle (BZ) gefördert. Die Zelle enthält hierzu eine Verteilungsstruktur für den flüssigen Anolyten.
- 15 Eine Alternative, insbesondere im kleinen Leistungsbereich, besteht darin, einen großen Anodenraum, der gleichzeitig als Brennstoffreservoir dient, vorzusehen. Beim Betrieb und auch nach Abschalten der Zelle befindet sich somit immer eine merkliche Menge an Methanol im Anodenraum. Bei der Erfindung wird der Volumenbedarf zur Methanolzuführung stark verringert, wobei trotzdem eine effiziente Versorgung mit Brennstoff gewährleistet ist. Dies erfolgt mittels des physikalischen Prinzips der Kapillarwirkung an Stelle von Pumpen. Damit wird eine wesentliche Vereinfachung der Peripherie erreicht, gleichzeitig aber mit Methanol gefüllte Totvolumina vermieden. Das Ausmaß der Methanolzufuhr kann durch die Porenstruktur und die chemische Natur des Füllmaterials beeinflusst werden.
- 25
- 30 Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Figurenbeschreibung von Ausführungsbeispielen anhand der Zeichnung. Es zeigen jeweils in schematischer Schnittdarstellung
- 35 Figur 1 eine PEM-Brennstoffzelle nach dem Stand der Technik und die

Figuren 2 bis 4 alternative Ausführungsformen von erfindungsgemäßen DMFC's.

5 Gleiche bzw. gleichwirkende Teile haben in den Figuren gleiche Bezugszeichen. Die Figuren werden nachfolgend teilweise gemeinsam beschrieben.

Eine portable Brennstoffzelle zur Erzeugung von elektrischer Energie nach dem Prinzip der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle, kurz DMFC (Direct Methanol Fuel Cell), besteht aus wenigstens
10 einer Brennstoffzelleneinheit und einem zugehörigen Behälter für den Brennstoff. Bei den einzelnen Ausführungsformen geht es jeweils um die konstruktive Ankopplung des Anodenraums an den Vorratsbehälter für den flüssigen Brennstoff. Bei der
15 DMFC realisiert das Methanol-/Wassergemisch gleichermaßen den Brennstoff und den Elektrolyten, der zur Anode der DMFC geführt wird. Er wird auch als Anolyt und der Anodenraum als Anolytraum bezeichnet.

20 In der Figur 1 ist als Brennstoffzelleneinheit eine Polymer-Elektrolyt-Membran(PEM) des Standes der Technik dargestellt, die in bekannter Weise aus einer MEA (Membrane Electrode Assembly) mit einer Polymermembran 11, die beidseitig mit einer Anode 12 und einer Kathode 13 beschichtet ist. Es ist ein
25 Anodenraum 14 und ein Kathodenraum 15 vorhanden. An beiden Seiten wird die Anordnung durch jeweils eine bipolare Platte 16 bzw. 16' abgeschlossen, wobei seitlich Dichtelemente 17 vorhanden sind.

30 In den bipolaren Platten 16, 16' sind Durchbrüche 16a für Leitungen angedeutet, die die Betriebsmedien, wie einerseits speziell das Methanol-Wassergemisch bei der DMFC und andererseits Sauerstoff aus der Umgebungsluft zuführen, und die weiterhin zugehörige Kanäle für beispielsweise ein flüssiges
35 Kühlmittel beinhalten.

Beim Stand der Technik gemäß Figur 1 ist ein Vorratsbehälter für den Brennstoff gezeigt. Dieser ist beispielhaft in den Figur 2 bis 4 mit 1 angedeutet. Zwischen dem Vorratsbehälter 1 und dem Anodenraum besteht eine Verbindung 2, auf die weiter unten noch eingegangen wird.

Gemeinsames Merkmal der einzelnen Beispiele ist, den Anodenraum so zu gestalten, dass üblicherweise vorhandene Verteilungsstrukturen, wie Kanäle oder Anolytreservoir vollständig entfallen können und durch Strukturen bzw. Materialien mit ausgeprägter Kapillarwirkung ersetzt werden. Dafür sind Strukturen mit Poren $\leq 1 \mu\text{m}$, wie Dochte, Gewebe, Fliese o.ä., geeignet.

Die Elektrode ist an letztere Strukturen direkt angekoppelt. Soll der Stromtransport in axialer Richtung erfolgen, z.B. in einem kompletten Brennstoffzellenstapel, dann müssen die porösen Strukturen gleichzeitig elektrisch leitfähig sein. Ein ausreichender Methanoltransport für den Betrieb wird dabei durch Kapillarkräfte gewährleistet.

Durch obige Konstruktion wird das üblicherweise im Anodenraum vorhandene Totvolumen weitgehend vermieden und damit auch Verlust an unverbrauchtem Methanol nach Abschalten der Zelle. Zum wirkungsvollen Vermeiden weiterer Methanolverluste muss gleichzeitig die Verbindung von Tank zur Zelle unterbrochen werden. Damit sind unterschiedliche Ausführungsbeispiele der Erfindung möglich, die separat beschreiben werden:

Ausführungsbeispiel 1:

Gemäß Figur 2 besteht in einer ersten Ausführung der Erfindung der Anodenraum 14 hinter der Elektrode 12 lediglich aus einem Kohlevlies 24, das rückseitig mit einer glatten Bipolarplatte 16 abgeschlossen wird. Das Methanol wird dabei lateral oder rückseitig durch die Bipolarplatte 16 zugeführt. Das Kohlevlies 24 ist über einen Docht mit einem Methanoltank 1 verbunden. Diese Verbindung, die zweckmäßigerweise als dün-

ne Kapillare 2 ausgebildet sein kann, ist gleichzeitig mechanisch, z.B. durch ein Absperrventil, von der Zelle 10 trennbar. Dem Anodenraum 14 angeschlossen ist eine in den Figuren nicht im Einzelnen dargestellte Vorrichtung über die das bei
5 der Reaktion entstehende CO₂ entweichen kann. Die kann ein Ventil, gaspermeable Membran, etc sein.

Ausführungsbeispiel 2:

Die konstruktive Ausbildung erfolgt wie bei Beispiel 1, jedoch entfällt hier gemäß Figur 3 das Kohlevlies, so dass sich
10 die Elektrode 14 samt Stromkollektor in direktem Kontakt mit der Bipolarplatte 16 befindet. Dabei wird die Kapillar- und Speicherwirkung der entsprechend ausgebildeten Elektrode 14 selbst genutzt, um Methanol zuzuführen und über die ganze
15 Fläche zu verteilen. Die Elektrode 14 kann hier speziell durch zusätzliche Additive entsprechend ihrer Eigenschaften hinsichtlich Kapillarkwirkung, etc eingestellt werden.

Ausführungsbeispiel 3:

Die konstruktive Ausbildung erfolgt wie bei Beispiel 1 oder
20 2, jedoch ohne Vorrichtung zur Freisetzung von CO₂ auf der Anodenseite oder als Vorrichtung, die CO₂ erst bei einem definierten Überdruck entlässt. Durch die Druckdifferenz zum Tank 1 wird verhindert, dass die Volumina zwischen Absperr-
25 ventil des Tanks und der Elektrolytmembran 11 voll Anolyt laufen. Ausschließlich die Kapillarräume 14, 16 der Zuführung und der Elektrode 12 bleiben befüllt. Eine CO₂-Entlüftung kann sich gegebenenfalls tankseitig befinden.

30 Ausführungsbeispiel 4:

Es wird von Beispiel 1 oder Beispiel 2 ausgegangen. Der Betrieb erfolgt derart, dass nach Abschalten der Batterie die Zelle bei geschlossenem CO₂-Ventil noch kurz weiterbetrieben wird, so dass - wie anhand Beispiel 3 beschrieben - im Anodenraum 14 befindliches Methanol in den Tank 1 zurückgedrückt
35 wird.

Ausführungsbeispiel 5:

In einer weiteren Ausführung besteht gemäß Figur 4 der Anodenraum 14 aus einem leitfähigen, biporösen Material 44 mit einem Anteil kleiner Poren und einem Anteil großer Poren. Die
5 poröse Struktur ist an den Tank 1 angekoppelt und zwar lateral oder rückseitig, so dass die kleinen Poren durch ihre Kapillarwirkung für den Methanoltransport vom Tank 1 zur Anode 12 sorgen. Das an der Anode 12 gebildete CO₂ kann durch die
10 großen Poren von der Elektrode entweichen, jedoch nicht in die kleinen Poren eindringen. Dadurch kann das CO₂ vom Methanol getrennt und aus der Zelle 10 weggeführt werden. Wenn
beispielsweise über ein Ventil ein Überdruck in der grobporösen Struktur aufgebaut wird, wird dadurch der Nachtransport
von Methanol aus dem Tank verhindert. Dies kann wie in Bei-
15 spiel 4 als Abschaltverfahren eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Portable Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) mit wenigstens einer Brennstoffzelleneinheit aus einer eine Membranelektrodeneinheit bildenden Polymermembran mit Anode und Kathode sowie einem Anodenraum einerseits und einem Kathodenraum andererseits und mit einem Vorratsbehälter für Methanol, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass der Anodenraum (14) Strukturen und/oder Materialien (24, 44) mit Kapillarwirkung aufweist, die ein Totvolumen ausschließen.
2. Portable DMFC nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Strukturen (24, 44) Poren $\leq 1 \mu\text{m}$ aufweisen.
3. Portable DMFC nach Anspruch 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Strukturen (24, 44) mit den Poren $\leq 1 \mu\text{m}$ Dochte, Gewebe und/oder Vliese sind.
4. Portable DMFC nach Anspruch 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Elektroden (12, 13) an die Strukturen (24, 44) direkt angekoppelt sind.
5. Portable DMFC nach Anspruch 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Strukturen (24, 44) elektrisch leitfähig sind.
6. Portable DMFC nach einem der vorhergehenden Ansprüche, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass der Anodenraum (14) aus einem Kohlevlies (24) besteht, das rückseitig mit einer glatten Bipolarplatte (16) abgeschlossen ist.
7. Portable DMFC nach Anspruch 6, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass das Kohlevlies (24) über einen Docht (25) mit dem Methanolvorratsbehälter (1) verbunden ist.

8. Portable DMFC nach Anspruch 7, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , dass die Verbindung als Kapillare
(25) ausgebildet ist, die mechanisch, beispielsweise durch
ein Absperrventil, von der Brennstoffzelleneinheit (10)
5 trennbar ist.

9. Portable DMFC nach einem der Ansprüche 6 bis 8, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass an den Anodenraum eine Vorrichtung (35) angeschlossen ist, über die das
10 bei der Reaktion entstehende CO₂ entweichbar ist.

10. Portable DMFC nach einem der Ansprüche 6 bis 9, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass die Elektrode (14) mit dem Stromkollektor in direktem elektrischen Kontakt mit der Bipolarplatte (16) steht.
15

11. Portable DMFC nach Anspruch 10, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , dass das Methanol über die Kapillar- und/oder Speicherwirkung der Elektrode auf die Fläche
20 verteilt wird.

12. Portable DMFC nach Anspruch 11, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , dass die Kapillarwirkung durch Additive einstellbar ist.
25

13. Portable DMFC nach einem der Ansprüche 6 bis 12, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , dass der Anodenraum ein leitfähiges, biporöses Material (44) mit einem Anteil kleiner Poren und einem Anteil großer Poren enthält.
30

14. Portable DMFC nach Anspruch 13, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , dass die kleinen Poren durch ihre Kapillarwirkung für den Methanoltransport vom Vorratsbehälter (1) zum Anodenraum (14) sorgen und dass das an der Anode (12) gebildete CO₂ durch die großen Poren von der Elektrode (14) entweichen kann.
35

15. Verfahren zum Betrieb einer portablen Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) nach Anspruch 1 oder einem der Ansprüche 2 bis 14, die Teil einer Brennstoffzellenbatterie bilden, wobei beim Betrieb Methanol aus einem Vorratsbehälter
5 zum Anodenraum gefördert wird, d a d u r c h g e -
k e n n z e i c h n e t , dass nach dem Abschalten der Brennstoffzellenbatterie die Brennstoffzelleneinheit bei geschlossenem CO₂-Ventil (35) für einen kurzen Zeitraum weiter betrieben wird, so dass das im Anodenraum (14) befindliche
10 Methanol in den Tank (1 bis 5) zurückgedrückt wird.

1/1

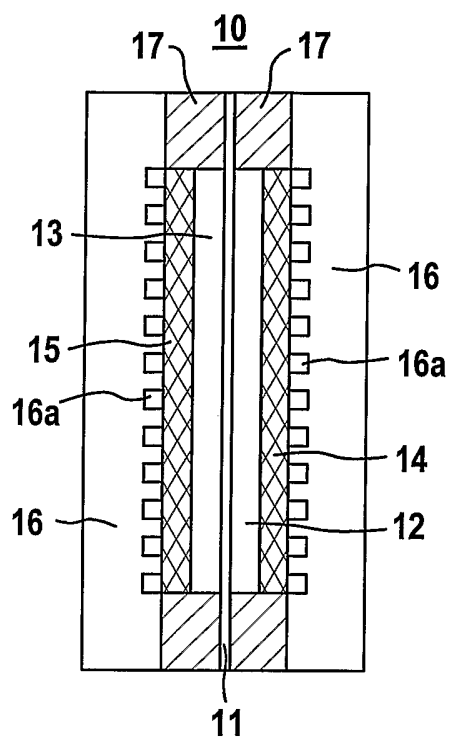


FIG 1

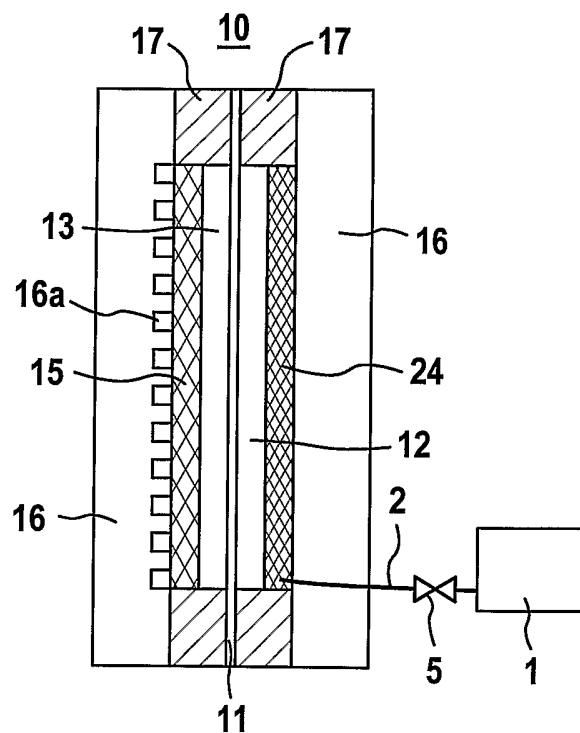


FIG 2

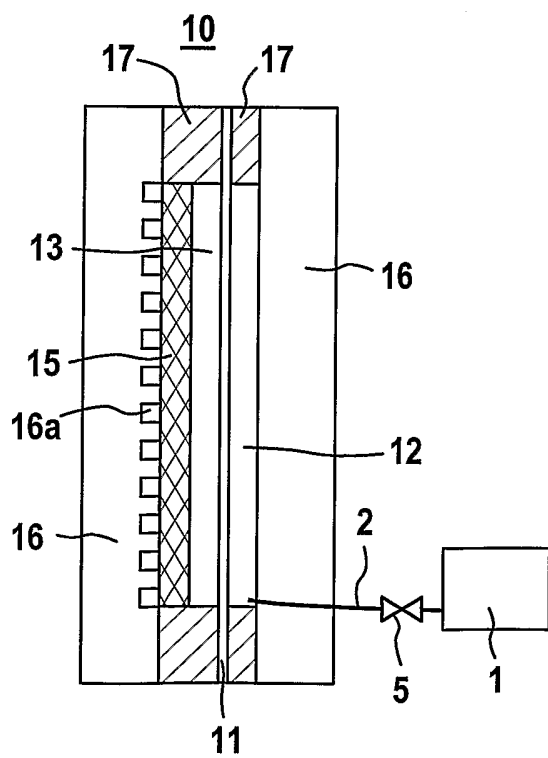


FIG 3

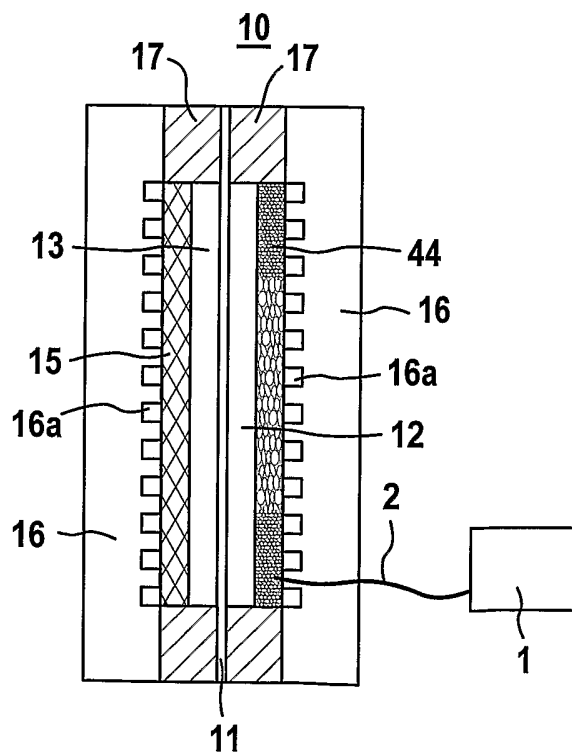


FIG 4