



Office de la propriété
intellectuelle
du Canada

Un organisme
d'Industrie Canada
www.opic.gc.ca

Canadian
Intellectual Property
Office

An Agency of
Industry Canada
www.cipo.gc.ca

(11) (C) **1,341,507**
(21) 610,115
(22) 1989/09/01
(45) 2006/06/13
(52) 319-34

(51) Int.Cl. **H01M 4/60** (2006.01), **H01M 10/40** (2006.01)

(19) (CA) **BREVET CANADIEN** (12)

(54) Générateur à l'état solide fonctionnant par polymérisation redox

(72) GAUTHIER, MICHEL CANADA

(73) HYDRO-QUÉBEC CANADA

(57) 18 Revendications

610,115

ABREGE DESCRIPTIF

Générateur électrochimique rechargeable à l'état solide utilisant des électrolytes polymères et une cathode constitué de matériaux organiques essentiellement constitués de polymères possédant des liaisons -S-S- susceptibles d'être réduites par coupure de chaîne et réoxydés à l'état solide par un mécanisme d'oxydation duplicative des dianions dérivés des thiols pour reformer les chaînes de polysulfures. Les bonnes cinétiques et la réversibilité électrochimique de cette électrode sont conférées par la présence d'un mécanisme de conjugaison permettant de délocaliser les charges portées par les atomes de soufre sur des atomes d'azote voisins.

La présente invention décrit un nouveau type de générateur électrochimique rechargeable entièrement à l'état solide utilisant un nouveau type de cathode constituée de composés organiques riches en liaisons de type polysulfure, c.f. -S-S-, susceptibles d'être réduites et oxydées réversiblement lors de cycles de décharge/charge.

Des générateurs à électrolytes polymères à l'état solide existent déjà et utilisent généralement des électrodes de lithium ou d'alliages de lithium, ainsi que décrits dans le brevet canadien No 1 165 814, comme anode, souvent associés à des cathodes constituées habituellement d'oxydes ou de sulfures de métaux de transition tels que par exemple: MoO_2 , V_6O_{13} , MnO_2 et TiS_2 . Dans tous ces systèmes l'espèce mobile mise en jeu dans l'accumulateur est l'ion Li^+ ; dans certains cas le lithium est remplacé par le sodium ou par des espèces bivalentes telles que le magnésium ou le plomb. On peut aussi utiliser des alliages de ces derniers.

La cathode des générateurs rechargeables au lithium présentement utilisés fonctionne généralement sur le principe de l'insertion d'un ion de petit diamètre susceptible de s'insérer et de se désinsérer réversiblement dans une structure minérale, cristalline ou amorphe, lors des cycles successifs de décharge/charge. D'autres matériaux de cathode ont également été décrits par exemple dans le brevet US No 4 683 181, qui mettent en jeu des réactions de déplacement du type: $\text{FeS} + 2\text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{Li}_2\text{S}$ et s'avèrent rechargeables malgré une destruction complète des structures cristallines.

Plusieurs des matériaux cathodiques présentement considérées offrent des caractéristiques intéressantes; toutefois certains de ces matériaux sont coûteux, par exemple TiS_2 , ou peu abondants, ou offrent des performances en

cyclage et des densités massiques d'énergie théoriques encore limitées. La présence de métaux de transition possédant des propriétés catalytiques parfois marquées limite souvent les performances en cyclage ou la durée de vie utile de ce type de cathode.

Le soufre élémentaire, plus que les sulfures de métaux de transition, possède des caractéristiques qui le rende attrayant comme matériau de cathode éventuel, notamment au niveau de la densité massique d'énergie voisine de 2,600 Wh/Kg vs 490 Wh/Kg pour TiS_2 par exemple. Diverses tentatives ont été faites pour mettre à profit le soufre et les polysulfures comme matériau de la cathode. C'est le cas, entre autres, des générateurs sodium-soufre fonctionnant à température élevée et mettant en oeuvre des solides conducteurs par les ions sodium, alumine beta et verres.

Aux températures voisines de la température ambiante le comportement de l'électrode de soufre est plus complexe et la cinétique d'oxydation des sulfures en polysulfure puis en soufre est généralement lente; Peled a résumé dans un article récent du Journal of the Electrochemical Society, Vol. 136(6), p. 1621, 1989 les avantages et limitations des générateurs lithium-soufre en milieux organiques liquides.

Un objet de la présente invention réside dans la réalisation d'une électrode positive à base de polysulfures et constitué d'une classe de matériaux organiques solides mettant en jeu une réaction de dépolymérisation/polymérisation redox par coupure des liaisons -S-S- présentes dans le matériau organique.

Un autre objet de l'invention est de rendre la réaction impliquant le soufre réversible par un mécanisme de conjugaison qui permet la délocalisation des charges qui sont mises en jeu par le processus électrochimique entre les atomes de soufre et des atomes d'azote en position conjuguée.

Un autre objet de l'invention est de faire en sorte que les matériaux constituant l'électrode positive bénéficient de certaines des caractéristiques du soufre élémentaire et présentent des avantages potentiels marqués comparativement aux matériaux déjà connus, notamment au niveau du cyclage, de l'énergie massique, du coût et de leur abondance.

Un autre objet de l'invention réside dans l'utilisation de matériaux particulièrement bien adaptés pour les applications où le coût, la facilité de mise en oeuvre ainsi que la densité massique d'énergie d'un générateur sont critiques, notamment dans le cas des générateurs destinés à la propulsion électrique.

Un autre objet de la présente invention consiste en la mise au point de générateurs rechargeables à électrolytes polymères, fonctionnant préférentiellement au lithium et dans lesquels des matériaux d'électrodes à polymérisation redox sont utilisés comme cathode.

La présente invention concerne un générateur électrochimique rechargeable à l'état solide comprenant une anode d'un métal M, sous forme généralement pur ou allié pouvant constituer une source de cations dudit métal, en contact avec un électrolyte polymère constitué d'au moins un sel dudit métal M de l'anode dissous dans un polymère solvatant contenant des hétéroatomes d'oxygène et/ou d'azote capables de solvater les cations dudit métal M, M représentant un métal pouvant entrer dans la composition

d'une anode qui peut être mise en contact avec ledit électrolyte polymère et, d'une cathode également en contact avec ledit électrolyte et avec un conducteur électronique constitué d'au moins un métal, de noir de carbone ou d'un polymère conducteur électronique; ladite cathode à l'état au moins partiellement chargé contenant au moins un polymère caractérisé par des chaînes du type $X-S-R-S-(S-R-S)_n-S-R-S-X'$,

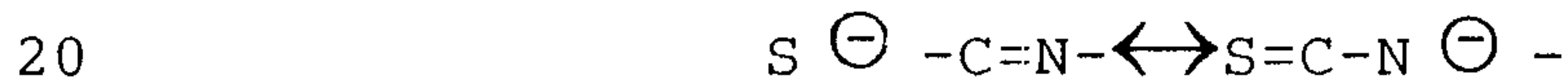
où

10 n est un nombre égal ou supérieur à 0,

x et X' sont soit un métal y compris le métal M, soit l'hydrogène ou un groupement organique terminal inerte vis-à-vis les électrodes du générateur,

S est le soufre et

R désigne un groupement organique, cyclique et difonctionnel comportant des carbones porteurs des deux atomes de soufre S du dithiol, lesdits carbones étant liés chimiquement avec au moins un atome d'azote de façon à permettre la délocalisation par conjugaison du type,



de la charge négative et la réduction électrochimique réversible des atomes de soufre S lors de la coupure des liens -S-S pour donner des chaînons plus courts terminés aux deux extrémités par des groupes -S-R-SM, lorsque la cathode est à l'état plus ou moins déchargé.

Selon une réalisation préférée de l'invention, le groupement R est un hétérocycle permettant à chaque atome de soufre rattaché à ce cycle d'assurer une conjugaison des liaisons avec au moins un atome d'azote de l'hétérocycle. De
30 préférence, le groupement R est choisi parmi l'uracile, le

thiadiazole, la triazine et la pyrazine. D'autre part, le métal M est de préférence un métal alcalin, un alcalino-terreux ou un métal de transition bivalent.

On préfère utiliser un électrolyte constitué d'un polymère contenant des chaînes polyéther, plus particulièrement le polyoxyde d'éthylène. Le lithium est le métal que l'on utilise le plus souvent.

Selon une autre réalisation préférée de l'invention, le générateur est assemblé à l'état
10 partiellement ou totalement déchargé, la cathode étant principalement sous forme de chaînes courtes terminées aux deux extrémités par des groupes SRSM où S, R, et M sont tels que définis plus haut. Dans ce cas, la cathode contient alors du métal M de l'anode sous forme ionique.

Selon une autre réalisation préférée de l'invention, une partie plus ou moins important du métal de l'anode est présente dans la cathode; préférentiellement sous forme symétrique $MS-R-S-(S-R-S)_m S-R-SM$ où m est un nombre inférieur à n, ou sous la forme entièrement réduite MS-R-SM
20 où M représente le lithium et R et S sont tels que définis plus haut.

Selon une autre réalisation préférée de l'invention, les matériaux actifs de la cathode sont partiellement solubilisés dans l'électrolyte et forment à la surface de l'anode un film isolant électrique mais conducteur ionique qui protège l'anode d'une réaction chimique irréversible et complète avec les matériaux solubles de la cathode.

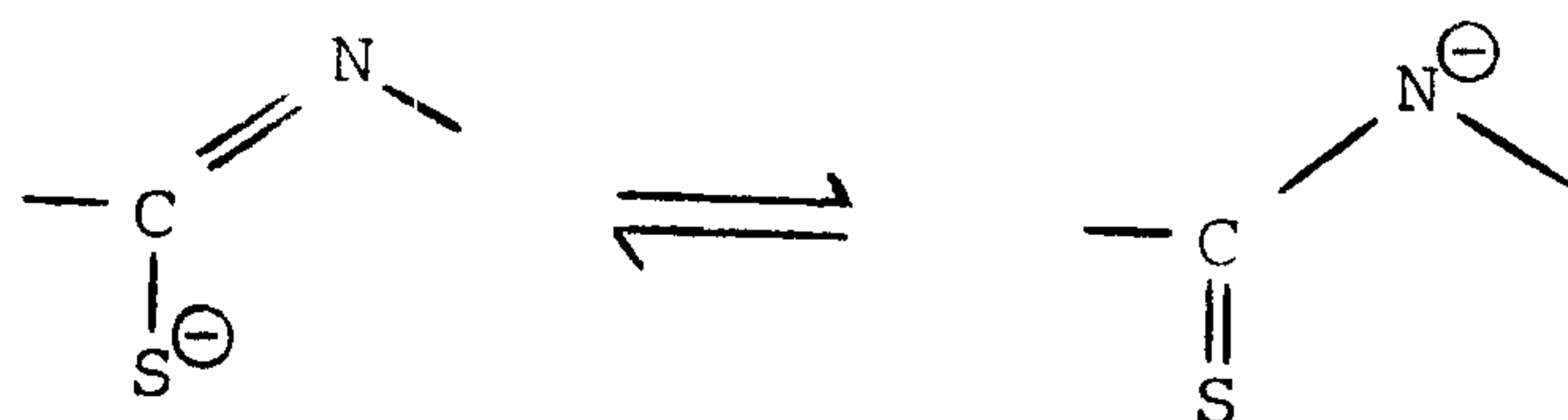
Selon une autre réalisation préférée de l'invention, R peut aussi désigner un groupement organique cyclique et au moins difonctionnel comportant des carbones porteurs d'au moins deux atomes de soufre du thiol.

L'invention porte évidemment aussi sur la cathode en soi telle que définie ci-dessus.

Les matériaux organiques constitutifs du générateur et de la cathode selon la présente invention utilisent la réaction d'oxydation duplicative des anions dérivés des thiols pour former des liaisons disulfures:

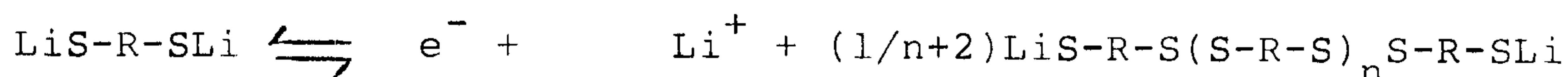


Cette réaction est réversible, mais lente au point de vue électrochimique, surtout pour les thiols aliphatiques. Il apparaît dans la présente invention qu'une conjugaison du soufre avec un atome d'azote rende cette réaction plus rapide, et aussi qu'elle se produise à un potentiel plus élevé ($3\text{V}/\text{Li}^0$), soit un gain d'environ 500 mV. Ceci s'explique par une délocalisation partielle de la charge sur l'atome d'azote:



Ce couplage redox peut fonctionner en phase solide avec des molécules possédant au moins deux atomes de soufre de type thiol.

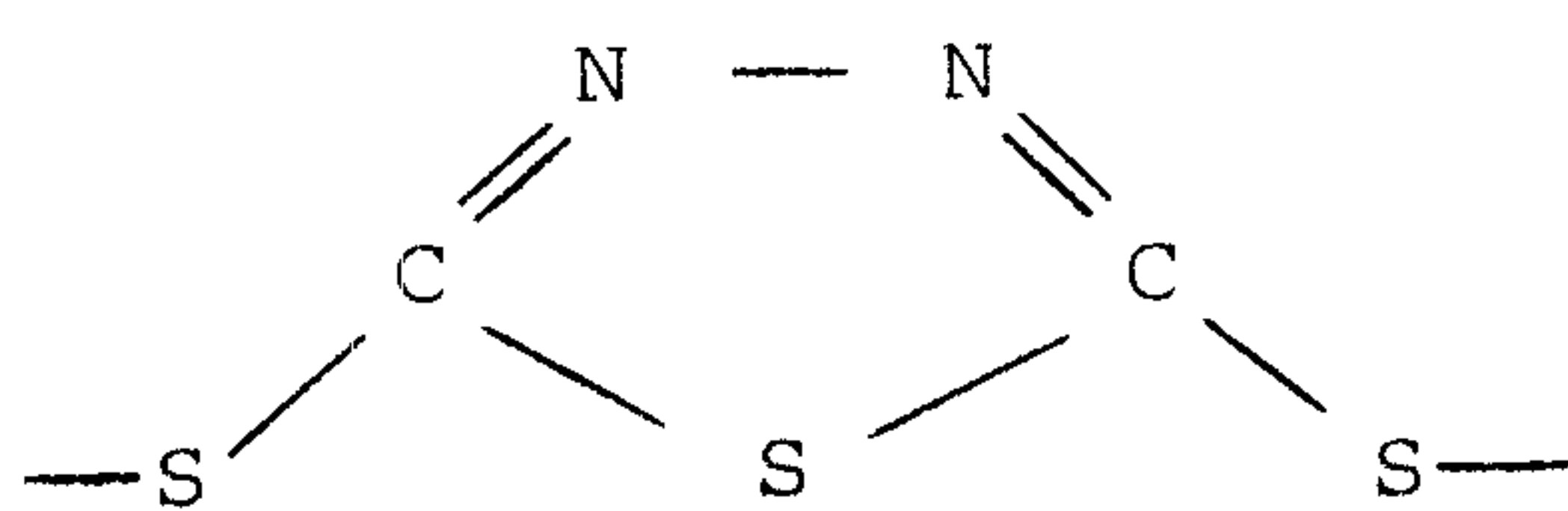
La réaction redox correspond alors à une polymérisation que l'on peut représenter par la réaction suivante:



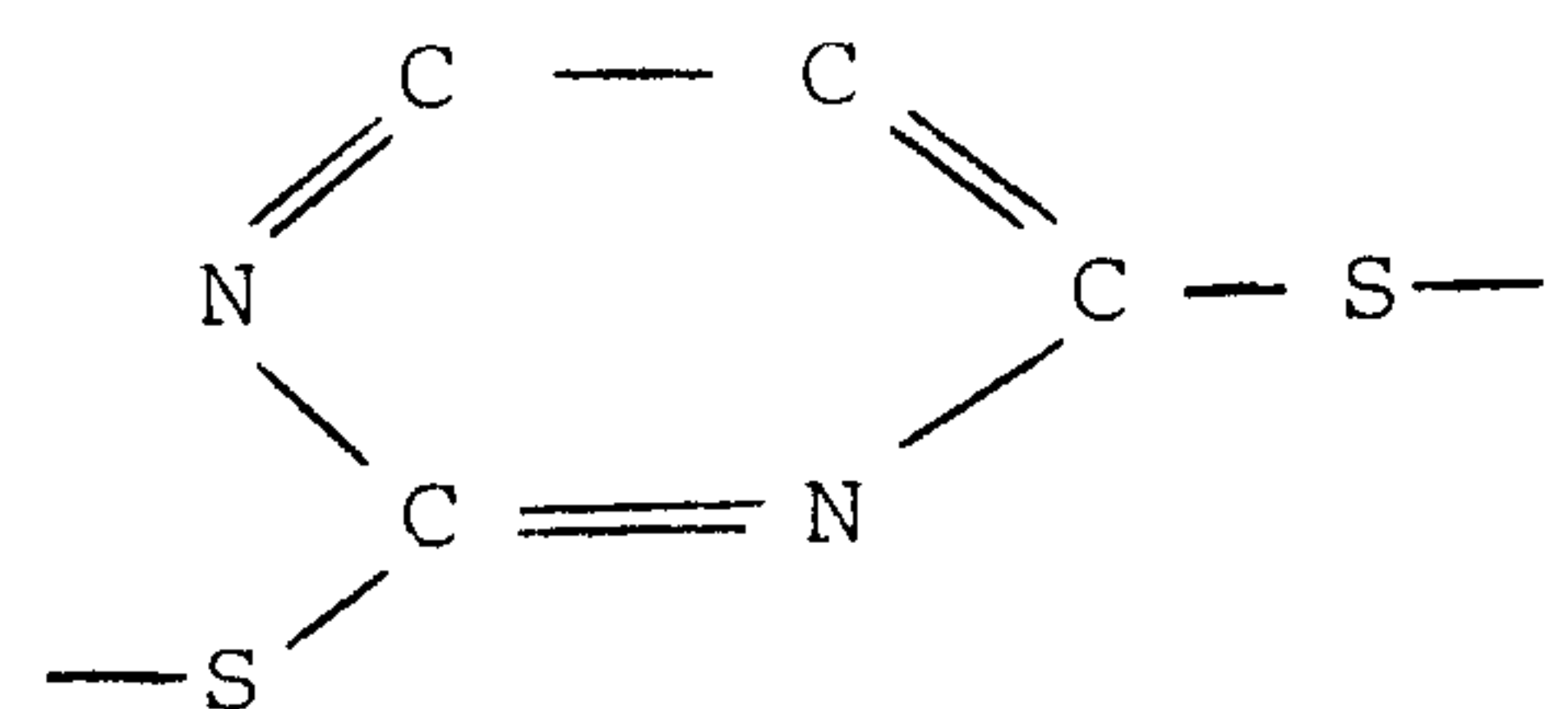
Cette réaction est semblable à celle qui régit la formation des différents polysulfures S_n^{2-} . La forme la plus oxydée est le polymère neutre $(S-R-S)_\infty$, la forme la plus réduite est $LiS-R-SLi$.

Pour illustrer la présente invention, mais de façon non-limitative, les deux composés cycliques suivants sont utilisés:

10



dimercaptopthiadiazole



dithiouracile

20

Ces deux composés cycliques sont des exemples de molécules donnant des polymères linéaires par oxydation et dont chaque atome de soufre est conjugué avec au moins un atome d'azote en position adjacente au carbone porteur de la liaison soufre. Un grand nombre de composés possédant au moins deux atomes de soufre de type dithiol et dont les atomes de soufre sont conjugués à des atomes d'azote voisins existent ou sont possibles qui respectent cet arrangement, particulièrement favorable à l'état solide, à la réversibilité de la polymérisation redox. Par exemple, on peut mentionner aussi des dérivés de la triazine, de la pyrazine et autres.

30

Les générateurs au lithium basés sur le dimercaptopthiadiazole et le dithiouracile ont des énergies massiques théoriques très élevées, 1030 et 1070 Wh/Kg respectivement à 3 Volts.

Dans les dessins qui illustrent l'invention,
 les FIGURES 1a et 1b sont des représentations
 schématiques, d'un générateur selon la présente invention,
 respectivement à l'état chargé et à l'état déchargé;

la FIGURE 2 illustre l'allure du plateau de
 décharge d'un générateur électrochimique selon la présente
 invention, au premier cycle ainsi qu'aux cycles 2 et 12;

la FIGURE 3 est une courbe semblable à celle de la
 FIGURE 2 mais pour un autre générateur selon la présente
 invention, aux 1^{er}, 2^e, 40^e et 100^e cycles;

la FIGURE 4 est une courbe pour un autre générateur
 selon l'invention aux 1^{er}, 2^e et 20^e cycles; et

la FIGURE 5 est une courbe pour un autre générateur
 selon l'invention, aux cycles 1, 10 et 100 ainsi que l'allure
 des plateaux de décharge et charge au cycle 10.

Le générateur de la Figure 1(a) est illustré à
 l'état chargé, 1 représente l'anode, Li^0 ou alliage de
 lithium, pleinement chargée, 2 représente l'électrolyte
 polymère conducteur par les ions Li^+ , 3 représente le
 collecteur de la cathode, métal et/ou noir ou polymère à
 conduction électronique et 4 représente le matériau actif de
 la cathode à l'état chargé, majoritairement sous forme
 R-S-S-R, généralement présent sous forme de mélange composite
 avec l'électrolyte 2.

Le second générateur, Figure 1(b) est illustré à
 l'état déchargé.

5 représente l'anode, Li^0 ou alliage de Li^0 ,
 partiellement ou majoritairement à l'état déchargé, 6
 représente l'électrolyte polymère conducteur par les ions Li^+
 et 7 représente le matériau actif de la cathode à l'état
 déchargé, majoritairement sous forme Li-S-R-S-Li ,

généralement présent sous forme de mélange composite avec l'électrolyte 6 lui-même susceptible de contenir une fraction soluble plus ou moins importante du composé actif de la cathode.

L'origine des matériaux et la façon de fabriquer les diverses éléments de ces générateurs sont déjà décrits par l'art antérieur et ne font pas partie intégrante de la présente invention; les composés correspondant à la formule R-S-S-R utilisés pour les exemples qui suivent peuvent être
10 préparés par oxydation par l'iode des sels alcalins ou de l'acide correspondant. Par exemple, le sel de potassium (Aldrich Cat. No. 13,943-2) peut être utilisé pour préparer le 2,5 dimercaptothiadiazole et la forme acide (Aldrich, Cat. No. 15, 846-1) peut être utilisée pour préparer le dithiouracyle.

L'invention va maintenant être illustrée par les exemples non limitatifs qui suivent.

EXEMPLE 1

Dans cet exemple le générateur est constitué d'une
20 anode de lithium d'environ 40 microns d'épaisseur laminé sur un feuillard de nickel, l'électrolyte polymère est un copolymère principalement constitué d'oxyde d'éthylène et de -15% mole de méthyl glycidyl éther dans lequel est dissous un sel de $(CF_3SO_2)_2NLi$ dans le rapport: oxygène du polymère/lithium de 30/1; l'électrode positive est constitué d'un mélange de dithiouracile solide sous forme polymérisée, d'un additif de noir d'acétylène et de l'électrolyte polymère précédemment décrit; les proportions en poids du mélange sont: dithiouracile 43 %, noir 14 % et polymère
30 43 %. La cathode composite ainsi que l'électrolyte sont préparés sous forme de films minces d'environ 20 microns

d'épaisseur par épandage puis séchage d'une solution de l'électrolyte dans de l'acétonitrile, dans le cas de la cathode composite le noir et le dithiouracile sont au préalable dispersés mécaniquement dans la solution d'électrolyte. La capacité en Coulomb de l'électrode positive ainsi constituée est de 1.6 C/cm^2 et la surface effective de la cathode est de 3.86 cm^2 .

10 Le générateur est assemblé par pressage à chaud, vers 60°C . La force électromotrice observée après assemblage est de 2.84 Volts. La cellule est mise à cycler, à 25°C à courant constant, $I_d=50$ microAmpère en décharge et $I_c=25$ microAmpère en charge, et avec des limites de voltage en charge de 3.2V et en décharge de 2.2V. La figure 2 illustre l'allure du plateau de décharge au premier cycle (D-1) ainsi qu'aux cycles 2 et 12 (D-2 et D-12). On constate qu'après une perte initiale de capacité le générateur conserve sa capacité et que le plateau de décharge demeure sensiblement le même. Ceci illustre bien la capacité du matériau de l'électrode à base de dithiouracile de reprendre sa charge et
20 de cycler de façon reproductible même si le taux d'utilisation demeure limité pour ce dispositif encore peu optimisé pour ce qui est de la composition et de la configuration de l'électrode en fonction d'un taux d'utilisation élevé.

EXEMPLE 2

Générateur semblable à celui de l'exemple 1, mais que l'on fait cycler à 60°C . Les résultats sont illustrés à la figure 3 et confirment un comportement en cyclage équivalent à celui observé à l'ambiante mais avec une chute ohmique moindre et un taux supérieur d'utilisation du
30 matériau. Après une quarantaine de cycles l'allure du

plateau de décharge prend une forme stable avec un voltage moyen de décharge voisin de 2.5V. Un effet de chute ohmique temporaire est visible au début de la décharge et pourrait s'expliquer par une variation de la conductivité du matériau de cathode lors de la décharge ou par la destruction d'un film de passivation sur l'électrode de lithium pouvant résulter d'une solubilisation partielle du matériau cathodique dans l'électrolyte ou la présence d'impuretés dans ce dernier. Ce phénomène encore mal identifié n'affecte pas
10 cependant les bonnes propriétés de cyclage du générateur.

EXEMPLE 3

Générateur semblable à celui des exemples 1 et 2 mais dans lequel le matériau actif de la cathode est le poly(2,5 dimercaptotriadiazole). Les proportions massiques des matériaux utilisés sont respectivement: 44 % pour le poly(dimercaptotriadiazole), 12% pour le noir et 44% pour l'électrolyte. La force électromotrice observée au départ est dans ce cas de 3.06 Volts. Le générateur est mis ensuite à cycler durant 20 cycles consécutifs. Les plateaux de
20 décharge sont illustrés à la figure 4 et confirment l'excellente cyclabilité du système après une baisse initiale de capacité après la première décharge.

EXEMPLE 4

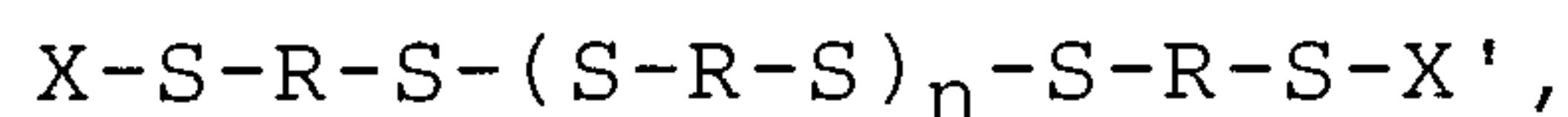
Générateur semblable à celui de l'exemple 3 mais dans lequel le générateur est cyclé à 60°C. La figure 5 illustre l'évolution des plateaux de décharge au cours des cycles successifs et confirme bien l'excellente cyclabilité du système après une stabilisation initiale des performances. La force électromotrice observée initialement est de 3.05
30 Volts et le plateau moyen de décharge est voisin de 2.6V mais avec deux plateaux sensiblement équivalents à \sim 2.8V et 2.5V.

Cette figure illustre également l'allure des plateaux de décharge et de charge au cycle 10 (D-10 et C-10). Bien que non illustré sur cette figure on constate d'autre part à 60°C et encore plus à 80°C que l'influence des densités courants utilisés en décharge affecte peu le taux d'utilisation du 2,5 dimercaptothiadiazole entre 50 et 200 microAmpère, ce qui confirme bien la bonne cinétique de la dépolymérisation/polymérisation redox du 2,5 dimercaptothiadiazole et la capacité de cette électrode de soutenir des densités de puissance soutenue élevées.

10

Les réalisations de l'invention au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué sont définies comme suit:

1. Générateur électrochimique rechargeable à l'état solide comprenant une anode d'un métal M, sous forme généralement pure ou alliée pouvant constituer une source de cations dudit métal, en contact avec un électrolyte polymère constitué d'au moins un sel dudit métal M de l'anode dissous dans un polymère solvatant contenant des hétéroatomes d'oxygène et/ou d'azote capables de solvater les cations dudit métal M, M représentant un métal pouvant entrer dans la composition d'une anode qui peut être mise en contact avec ledit électrolyte polymère et, d'une cathode également en contact avec ledit électrolyte et avec un conducteur électronique constitué d'au moins un métal, de noir de carbone ou d'un polymère conducteur électronique; ladite cathode à l'état au moins partiellement chargé contenant au moins un polymère caractérisé par des chaînes du type



où

n est un nombre égal ou supérieur à 0,

X et X' sont soit un métal, soit l'hydrogène ou un groupement organique terminal inerte vis-à-vis les électrodes du générateur,

S est le soufre, et

R désigne un groupement organique, cyclique et difonctionnel comportant des carbones porteurs des deux atomes de soufre S du dithiol, lesdits carbones étant liés chimiquement avec au moins un atome d'azote de façon à permettre la délocalisation par conjugaison du type,



de la charge négative et la réduction électrochimique réversible des atomes de soufre S lors de la coupure des liens S-S- pour donner des chaînons plus courts terminés aux deux extrémités par des groupes -S-R-SM, lorsque la cathode est à l'état plus ou moins déchargé.

2. Générateur selon la revendication 1, dans lequel le groupement R est un hétérocycle permettant à chaque atome de soufre rattaché à ce cycle d'assurer une conjugaison des liaisons avec au moins un atome d'azote de l'hétérocycle.

3. Générateur selon la revendication 1, dans lequel le groupement R est choisi parmi l'uracile, le thiadiazole, la triazine et la pyrazine.

4. Générateur selon les revendications 1 ou 2, dans lequel le métal M est un métal alcalin, un alcalino-terreux ou un métal de transition bivalent.

5. Générateur selon les revendications 1, 2 ou 3, dans lequel l'électrolyte est constitué d'un polymère contenant des chaînes polyéther.

6. Générateur selon les revendications 1, 2 ou 3, dans lequel l'électrolyte est constitué de polyoxyde d'éthylène.

7. Générateur selon la revendication 1 dans lequel le métal M est le lithium.

8. Générateur selon la revendication 1, assemblé à l'état partiellement ou totalement déchargé, la cathode étant principalement sous forme de chaînes courtes terminées aux deux extrémités par des groupes SRSM où S, R, et M sont tels que définis dans la revendication 1, et ladite cathode contenant alors du métal M de l'anode sous forme ionique.

9. Générateur selon la revendication 7, dans lequel du métal M de l'anode est présent dans la cathode.

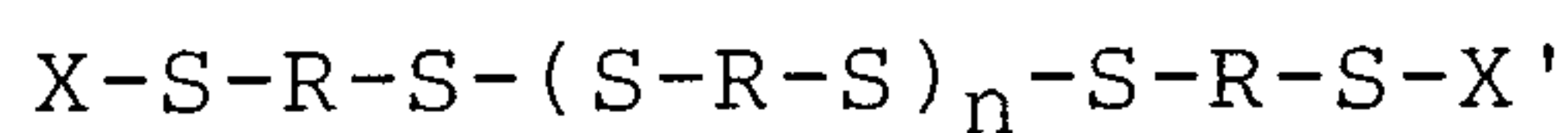
10. Générateur selon la revendication 9, dans lequel le métal M de l'anode est présent dans la cathode sous forme symétrique $MS-R-S-(S-R-S)_mS-R-SM$ où m est un nombre inférieur à n, sauf lorsque m et n sont égaux à 0.

11. Générateur selon la revendication 9, dans lequel le métal M de l'anode est présent dans la cathode sous la forme entièrement réduite $MS-R-SM$, où M représente le lithium et R et S sont tels que définis dans la revendication 1.

12. Générateur selon la revendication 8, dans lequel les matériaux actifs de la cathode sont partiellement solubilisés dans l'électrolyte et forment à la surface de l'anode un film isolant électrique mais conducteur ionique qui protège l'anode d'une réaction chimique irréversible et complète avec les matériaux solubles de ladite cathode.

13. Générateur selon la revendication 1, caractérisé en ce que X ou X' ou les deux sont identiques à M.

14. Cathode, pour générateur chimique rechargeable à l'état solide, ledit générateur comportant une anode d'un métal M, sous forme généralement pure ou alliée pouvant constituer une source de cations dudit métal, ladite anode étant en contact avec un électrolyte polymère constitué d'au moins un sel dudit métal M de l'anode, dissous dans un polymère solvatant contenant des hétéroatomes d'oxygène et/ou d'azote et capable de solvater les cations dudit métal M, M représentant un métal pouvant entrer dans la composition d'une anode qui peut être mise en contact avec ledit électrolyte polymère, ledit générateur comportant aussi une cathode également en contact avec ledit électrolyte et avec un conducteur électronique constitué d'au moins un métal, de noir de carbone ou d'un polymère conducteur électronique caractérisé en ce que ladite cathode à l'état chargé ou partiellement chargé, comprend au moins un polymère possédant des chaînes de type



où

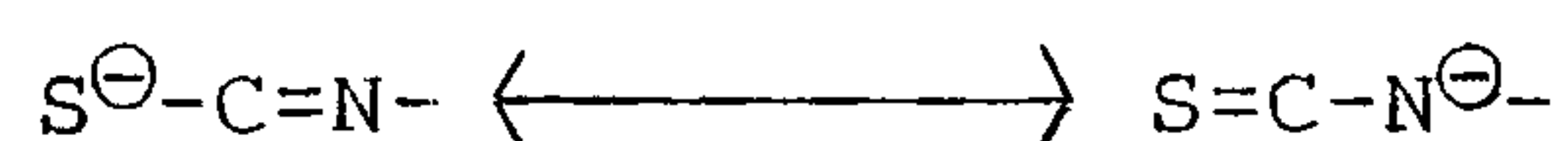
n est un nombre égal ou supérieur à 0;

X et X' représentent un métal, l'hydrogène ou un groupement organique terminal;

S représente le soufre; et

R désigne un groupement organique cyclique et au moins difonctionnel comportant des carbones porteurs d'au moins deux atomes de soufre du dithiol, lesdits carbones étant liés chimiquement avec au moins un atome

d'azote de façon à permettre la délocalisation, par conjugaison du type



de la charge négative, et la réduction électrochimique réversible des atomes de soufre lors de la coupure des liens -S-S- pour donner des chaînons plus courts terminés aux deux extrémités par des groupes -S-R-SM lorsque la cathode est à l'état plus ou moins déchargé.

15. Cathode selon la revendication 14, dans laquelle X ou X' ou les deux sont identiques à M.

16. Cathode selon la revendication 14, dans laquelle le groupement R est un hétérocycle permettant à chaque atome de soufre rattaché au cycle d'assurer une conjugaison des liaisons avec au moins un atome d'azote de l'hétérocycle.

17. Cathode selon la revendication 14, dans laquelle le groupement R est choisi parmi l'uracile, le thiadiazole, la triazine et la pyrazine.

18. Cathode selon la revendication 14, à l'état totalement déchargé, caractérisée par une composition de formule MS-R-SM, où M, S et R sont tels que définis dans la revendication 14.

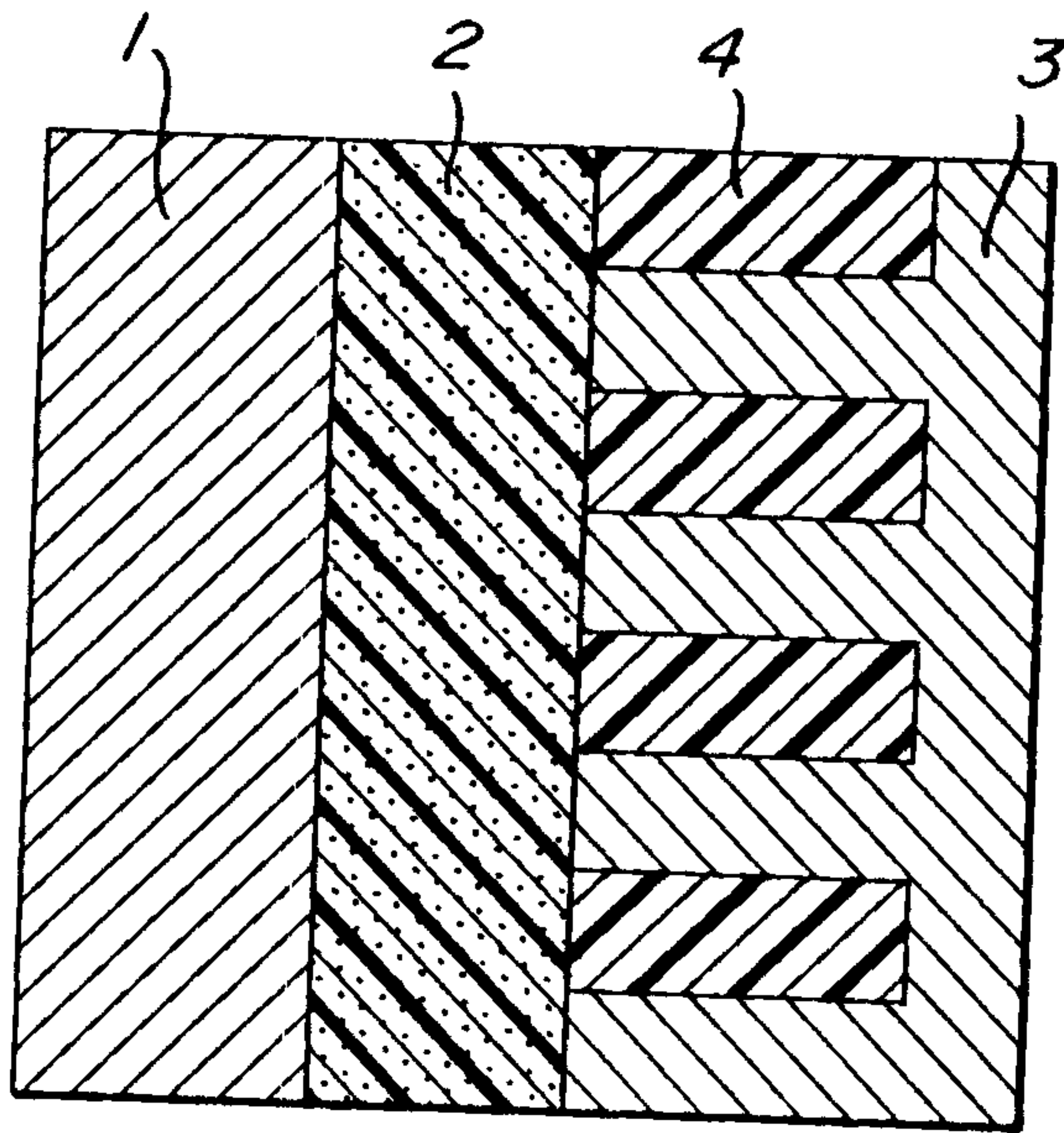


FIG. 1A

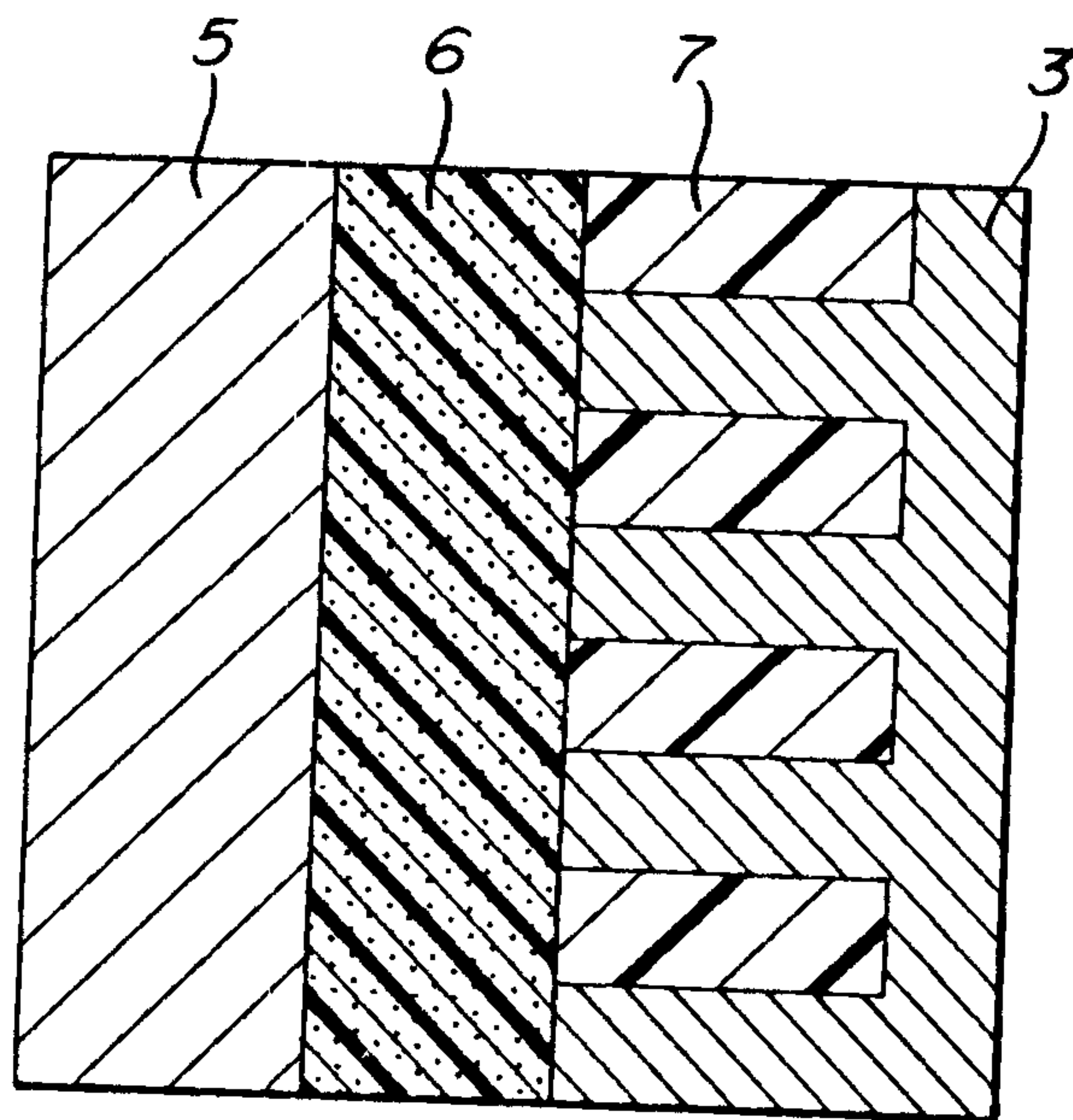


FIG. 1B

PATENT AGENTS

Dwight Ogilvy Renault

Fig. 2

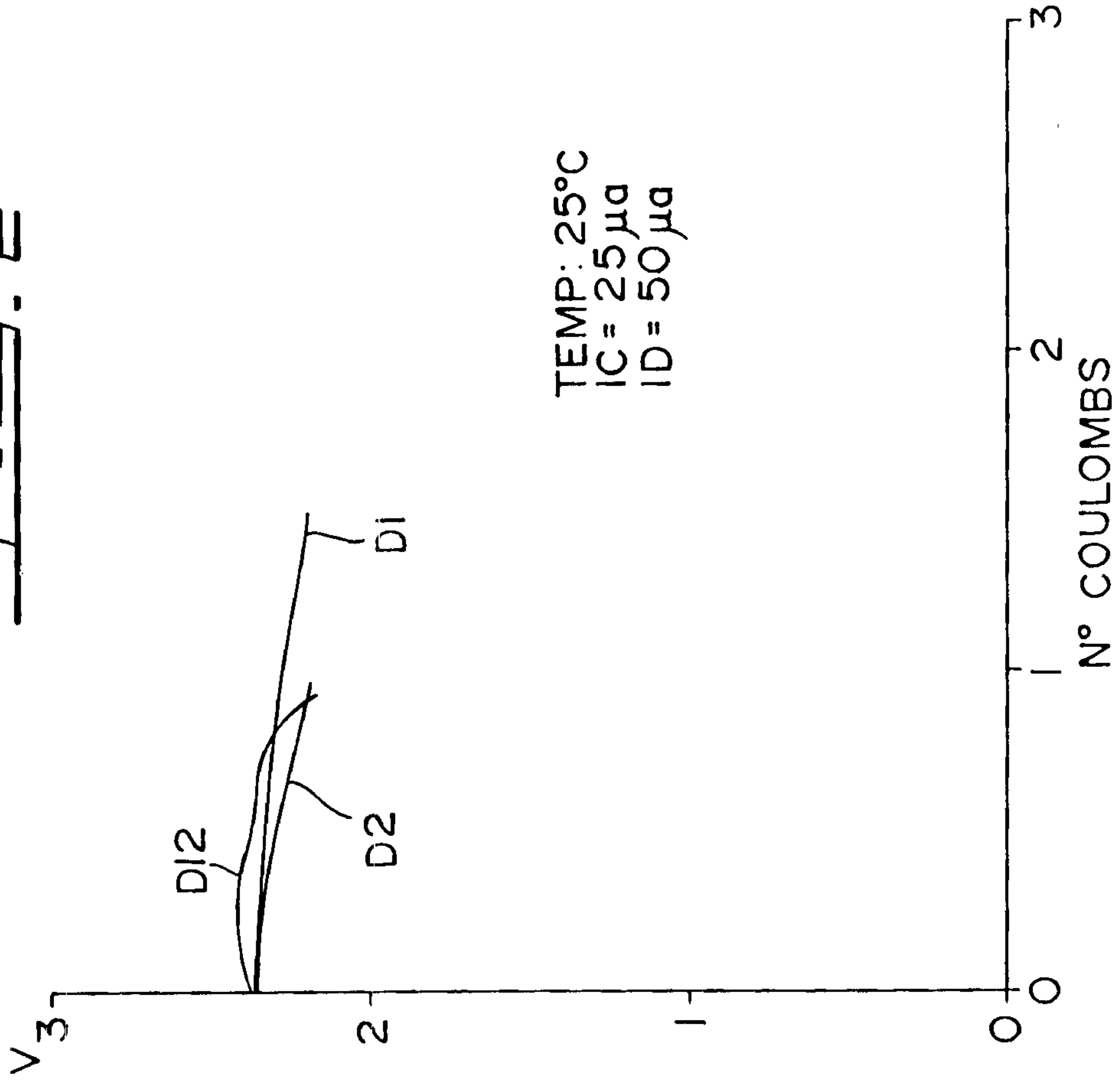
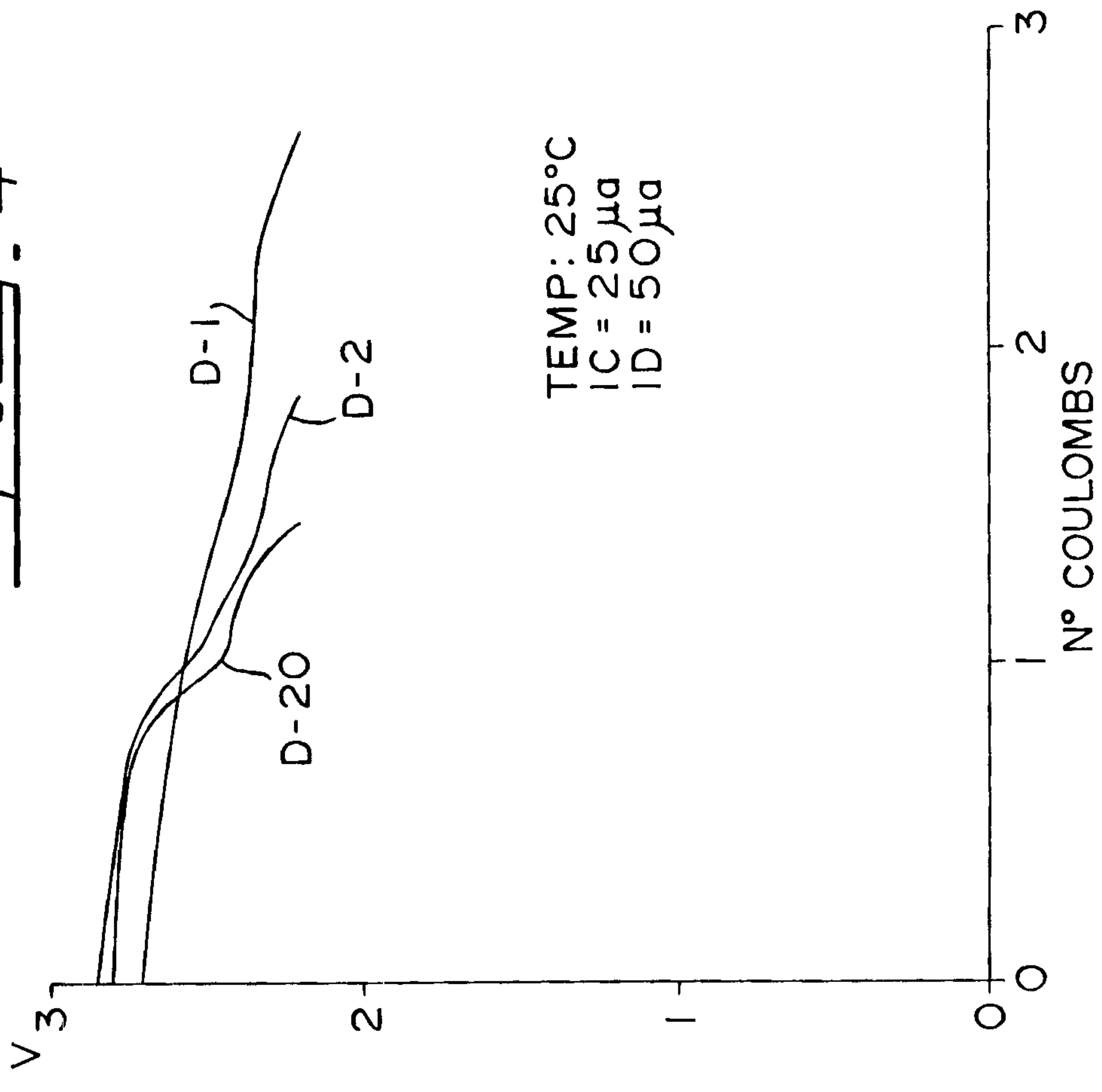


Fig. 4

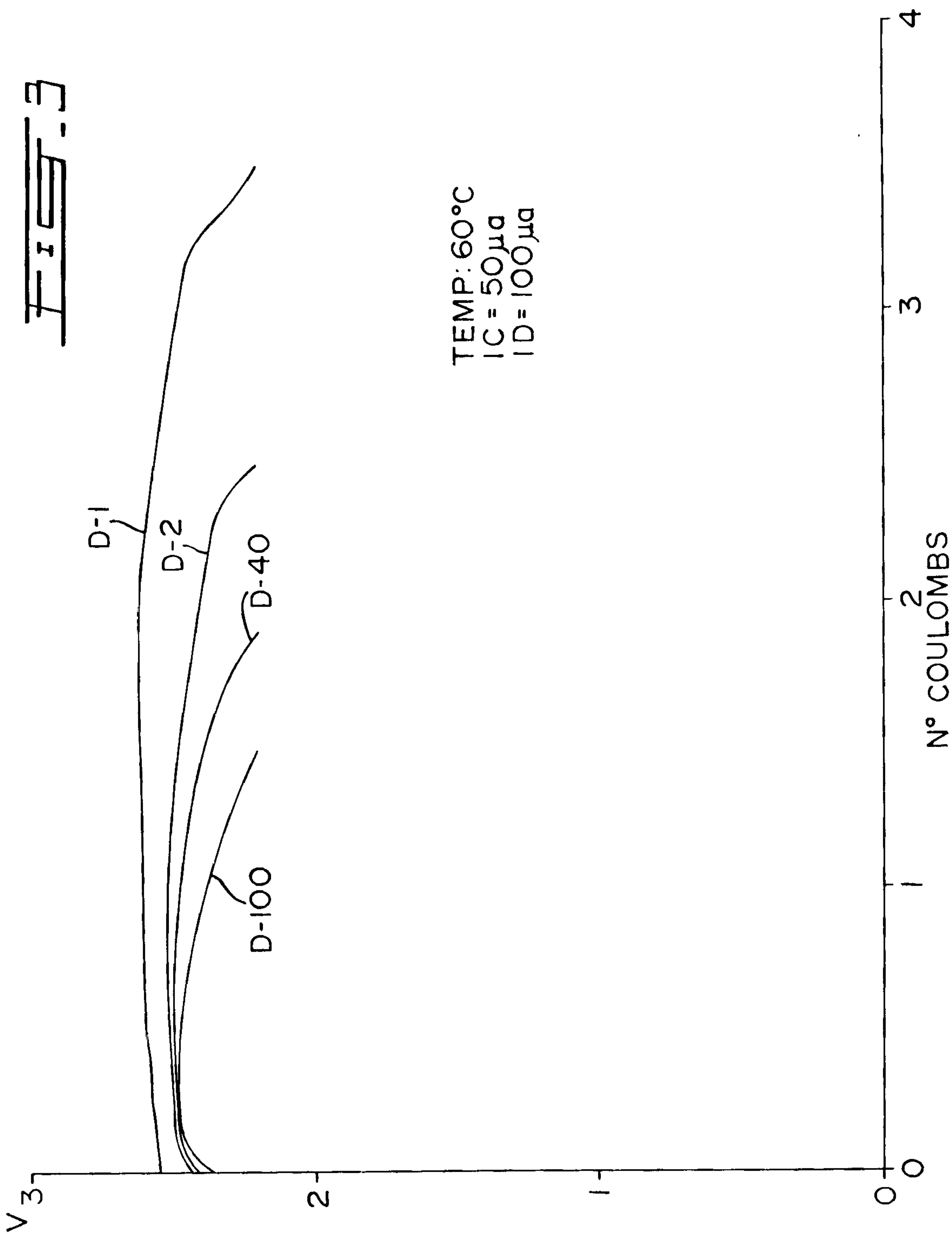


1341507

PATENT AGENTS

Arvaley Ogilvy Renault

FIS-3



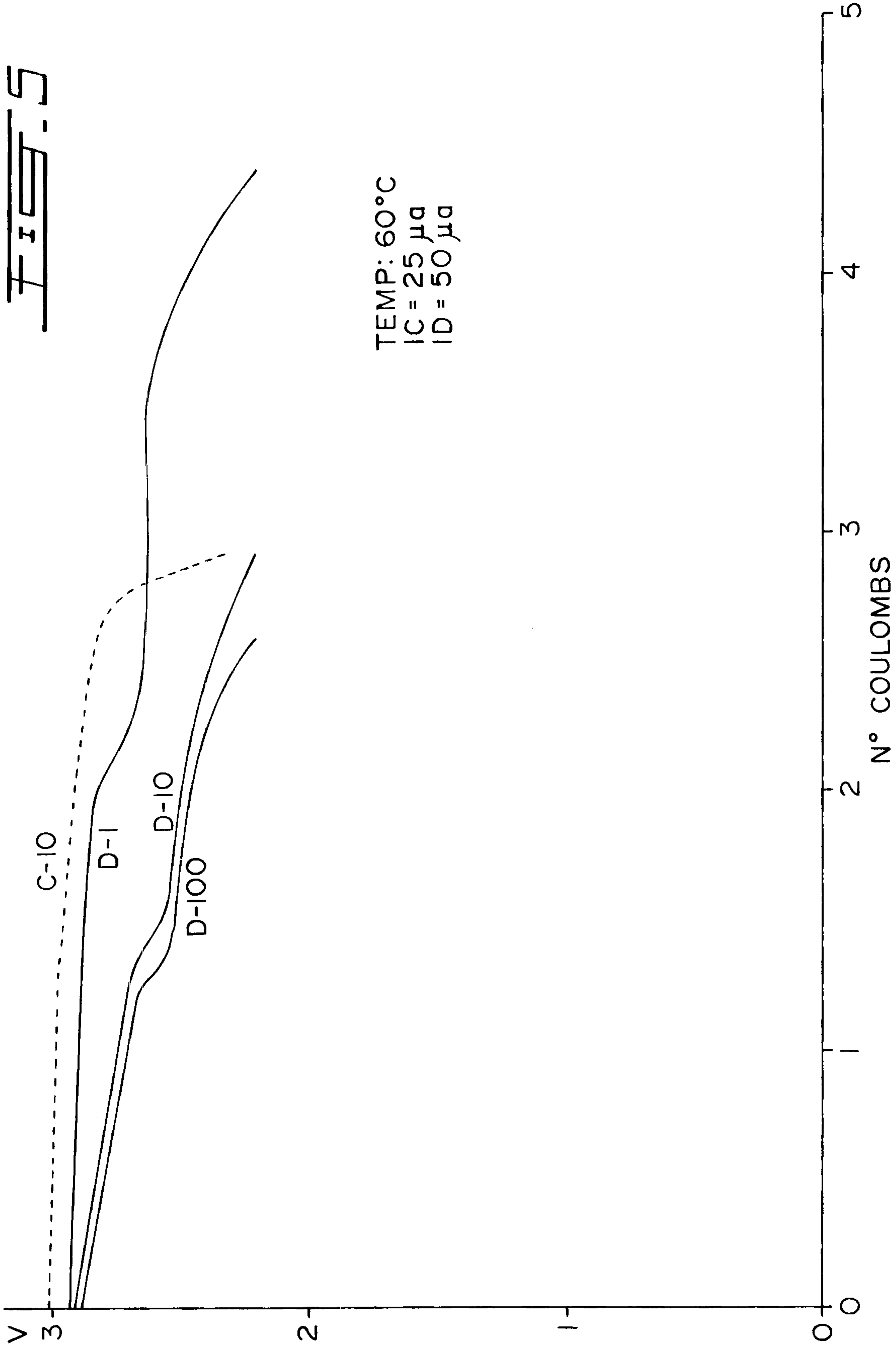
3 / A

1341507

PATENT AGENTS

Armandy Gidney Renault

FIS-5



1341507

Raymond Ogilvy Renault