

RL



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 878.317

Classif. internat.: **H01M**Mis en lecture le: **20-02-1980**

Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention;

Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle;

Vu le procès-verbal dressé le 20 août 1979 à 15 h. 10

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à MM. Rudolph R. HAERING, James A. R. STILES et Klaus BRANDT,

resp. : 647 Croyden Place, North Vancouver,
: 4133 Fairway Place, North Vancouver,
et : Apt. 318, 1741 West 10th Avenue, Vancouver,
(British Columbia) (Canada),
repr. par le Bureau Gevers S.A. à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Cathodes pour batteries et leur procédé de fabrication,

qu'ils déclarent avoir fait l'objet de demandes de brevet déposées aux Etats-Unis d'Amérique le 21 août 1978, n° 935.361, et le 26 avril 1979, n° 33.718 et au Canada le 14 août 1979, n° 333.422

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 20 février 1980

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

L. SALPÊTRE
Directeur

BRANDT

MEMOIRE DESCRIPTIF
déposé à l'appui d'une demande de
BREVET D'INVENTION

au nom de:

Rudolph Roland HAERING,
James Alexander Robert STILES et
Klaus BRANDT

pour:

"Cathodes pour batteries et leur procédé de fabrication"

Priorité de deux demandes de brevet aux Etats-Unis d'Amérique déposées les 21 août 1978, sous le n° 935.361 et 26 avril 1979, sous le n° 33.718, et d'une demande de brevet au Canada déposée le 14 août 1979 sous le n° 333.422.

La présente invention est relative à des cathodes pour batteries et à leur fabrication, ces cathodes étant destinées à s'utiliser dans des éléments secondaires de batteries. L'invention se rapporte plus particulièrement à l'utilisation d'une matière active comme cathode, comprenant du dioxyde de molybdène (MoO_2) ou du dioxyde de molybdène recouvrant du disulfure de molybdène (MoS_2).

Le MoO_2 appartient à une classe de composés présentant une

2

structure dite "apparentée au rutil", dont la cristallographie est bien établie. En outre, on sait que le MoO_2 présente une conductivité électrique à température ambiante, qui est d'environ dix fois supérieure à celle du carbone. On a procédé à des recherches quant aux propriétés électrochimiques du MoO_2 , ces recherches ayant été principalement orientées vers l'utilisation de cette matière à titre de catalyseur de réduction.

Le MoS_2 appartient à une classe de composés désignés sous le nom de dichalcogénures de métaux de transition stratifiés, et l'utilisation du MoS_2 , ainsi que d'autres dichalcogénures de métaux de transition stratifiés, en tant que matières actives pour cathode, a été décrite dans la littérature. Du point de vue du coût, le MoS_2 est une substance intéressante à utiliser comme matière active pour cathode car on la trouve en quantités importantes dans la nature et il s'agit de l'un des dichalcogénures de métaux de transition stratifiés les moins coûteux.

On connaît un certain nombre de techniques permettant de produire des revêtements sur des supports métalliques. A titre d'exemple, comme il en est question dans la demande de brevet aux Etats-Unis d'Amérique n° 935.361, il est bien connu de produire un revêtement sur un support métallique, en enduisant un mélange de la matière de revêtement en dissolution ou en suspension dans un véhicule, sur le support à revêtir, et en procédant ensuite à un chauffage pour décomposer le véhicule, en laissant la matière de revêtement sous forme d'une couche adhérent au support.

Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.819.962, on prévoit un procédé de production de plaques frittées pour éléments galvaniques, ce procédé comprenant la préparation d'une suspension d'une poudre métallique ayant des propriétés d'intercalation, dans de l'eau comprenant un agent augmentant la viscosité à l'état dissous. Le support à revêtir est trempé dans la solution, l'épaisseur du revêtement ainsi obtenu est ajustée et le support

est ensuite chauffé pour sécher le revêtement. Le support revêtu est alors fritté dans une atmosphère non oxydante et est découpé en plaques individuelles pour éléments galvaniques.

Suivant le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.905.574, on peut obtenir un revêtement superficiel de MoS_2 en enrobant une surface par une solution ammoniacale saturée de tétrathiomolybdate de monométhylammonium et en chauffant ensuite jusqu'à 480°C dans un courant d'azote.

Dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.047.419, on prévoit un procédé de production d'un revêtement de siliciure résistant à la corrosion sur du titane en enquisant le titane par un véhicule liquide dans lequel un liant organique a été dissous et dans lequel des particules fines de silicium et de titane sont en suspension. Le corps ainsi revêtu est séché, puis chauffé dans une atmosphère inerte pour décomposer et vaporiser le véhicule, ainsi que pour provoquer le frittage du silicium afin de laisser un revêtement en alliage de silicium et de titane.

Certains composés de molybdène ont été considérés comme des matières admissibles en tant que matières actives pour cathode.

On a procédé à des recherches très poussées quant à l'utilisation du trioxyde de molybdène (MoO_3) en tant que matière active pour cathode. En rapport avec ces études, on a souvent utilisé le lithium à titre de matière opposée, c'est-à-dire active pour anode. Bien le MoO_3 soit intéressant du point de vue industriel en raison de la possibilité de son utilisation pour fabriquer des batteries à haute densité d'énergie, il est un conducteur électrique relativement mauvais, c'est-à-dire qu'il présente une caractéristique qui impose des limitations quant à une performance élevée de décharge de courant. Pour améliorer une telle performance, on mélange souvent la poudre de MoO_3 avec un additif conducteur, tel que du graphite pulvérulent. Toutefois, la performance du cycle charge-décharge du couple Li/MoO_3 semble être relativement limitée.

Bien que l'action du MoO_3 utilisé avec du lithium ne soit pas parfaitement comprise, on croit généralement qu'il réagit ou tend à réagir d'une manière irréversible pour former d'autres oxydes de molybdène ou des composés tels que Li_2MoO_4 .

Récemment, on a examiné le Mo_8O_{23} en vue d'une utilisation possible en tant que matière active pour cathode, par rapport à une anode qui comprend du lithium comme matière active; voir High Energy Density Batteries Based on Lithium Anodes and Substoichiometric Oxide Cathodes in Organic Electrolytes, Power Sources 1977, Vol. VI, pages 527-536, Pietro et Col.. Toutefois, on croit que le couple $\text{Li}/\text{Mo}_8\text{O}_{23}$ implique une réaction irréversible ayant pour résultat la production de molybdates de lithium (voir la citation précédente).

Un but de la présente invention est de faciliter la production d'une cathode pour batterie, utilisant du MoS_2 relativement peu coûteux, tout en permettant d'arriver à un degré élevé de réversibilité et à une capacité élevée de taux de décharge.

Suivant un aspect de la présente invention, on prévoit un procédé de fabrication d'une cathode pour batterie, comportant une matière active pour cathode dont au moins une partie est formée par du MoO_2 , ce procédé comprenant l'application d'une suspension de particules finement subdivisées de MoS_2 sous forme d'une pellicule sur un support choisi et la cuisson du support et de la pellicule appliquée dans une atmosphère contenant de l'oxygène pour convertir une proportion choisie du MoS_2 en un oxyde de molybdène recouvrant le support. La phase précédente de cuisson peut être réglée de manière qu'une proportion choisie ou pratiquement la totalité du MoS_2 soit convertie en MoO_2 . A titre de variante, la phase précédente de cuisson peut être réglée pour que pratiquement la totalité du MoS_2 soit convertie en MoO_3 . Dans ce dernier cas, une autre phase de cuisson du support revêtu, dans une atmosphère réductrice, est alors réalisée pour réduire pratiquement la totali-

té du MoO_3 en MoO_2 .

Suivant un autre aspect de la présente invention, on prévoit un procédé de fabrication d'une cathode pour batterie, comportant une matière active pour cathode qui est principalement constituée par du MoO_2 , ce procédé comprenant la cuisson de particules de MoS_2 dans une atmosphère contenant de l'oxygène pour convertir pratiquement la totalité de ces particules de MoS_2 en particules de MoO_3 , une autre cuisson des particules de MoO_3 dans une atmosphère réductrice pour convertir pratiquement la totalité de ces particules de MoO_3 en particules de MoO_2 , et ensuite l'application d'une suspension des particules de MoO_2 sous forme d'une pellicule sur un support choisi et la cuisson du support et de la pellicule appliquée dans une atmosphère inerte pour éliminer les milieux de suspension pour les particules de MoO_2 , ce qui laisse une couche de particules de MoO_2 adhérant sur le support.

Un autre aspect de la présente invention consiste à prévoir un élément de batterie, qui comprend une anode de lithium, un électrolyte non aqueux et une cathode comportant une matière active pour cathode, qui comprend du MoO_2 .

La présente invention vise donc à la fabrication de cathodes pour batteries, dont la matière active pour cathode comprend du MoO_2 ou du MoO_2 recouvrant du MoS_2 .

On a constaté que le MoO_2 lui-même (c'est-à-dire sans quantité importante quelconque de MoS_2) se comporte comme une bonne matière active pour cathode, et que sa présence sous forme d'un revêtement sur des particules de MoS_2 améliore les caractéristiques de taux de décharge par rapport à ce que l'on peut obtenir lorsque la matière active pour cathode consiste essentiellement en particules de MoS_2 . On a constaté que des éléments comportant de telles cathodes présentent un degré élevé de réversibilité.

La conductivité électrique d'une cathode est améliorée lorsqu'un revêtement relativement mince de MoO_2 apparaît sur le MoS_2 . Au fur et à mesure que le pourcentage molaire du MoO_2 recouvrant le

MoS_2 est augmenté par rapport au pourcentage molaire du MoS_2 , la conductivité électrique de la cathode s'améliore avec un sacrifice limité seulement quant aux caractéristiques de densité et d'énergie. Le MoO_2 a des caractéristiques de densité et d'énergie, qui sont un peu inférieures à celles du MoS_2 mais inversement il présente des caractéristiques supérieures de conductivité électrique.

Dans des applications déterminées, la quantité de MoO_2 présente sera fonction d'un compromis entre les exigences de densité d'énergie et les caractéristiques élevées désirées de décharge de courant. Si une performance élevée de décharge de courant ne constitue pas une considération primordiale, seule une quantité relativement faible de MoO_2 peut alors être présente. Inversement, si une performance élevée de décharge de courant est d'une importance primordiale, une quantité relativement grande de MoO_2 peut alors être présente. En réalité, comme mentionné précédemment, dans certaines applications, la matière active pour cathode peut consister essentiellement en MoO_2 avec peu ou pas de MoS_2 .

Comme on le décrira plus en détails par la suite, la présente invention se prête à une fabrication utilisant du MoS_2 à titre de matière première, que la matière active pour cathode finalement résultante comprenne du MoO_2 ou du MoO_2 recouvrant du MoS_2 .

L'invention sera décrite plus complètement encore ci-après avec référence aux dessins annexés.

La Figure 1 est une vue en coupe représentant un four typique du type tubulaire, comportant un tube de quartz contenant une plaque de support en aluminium portant une lamelle de verre sur laquelle est monté un support en forme de feuille comportant une pellicule appliquée, ce four comportant également des orifices d'admission et d'échappement pour une atmosphère de cuisson.

La Figure 2 est un graphique montrant les caractéristiques de décharge et de recharge d'un élément construit comme on le dé-

7 3 3 1 7

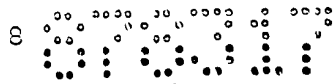
crit ci-après dans l'Exemple 1, la tension d'élément étant donnée en ordonnée, tandis que l'abscisse donne le temps en heures.

La Figure 3 est un graphique montrant les caractéristiques de décharge et de recharge d'un élément construit comme décrit ci-après dans l'Exemple 3, la tension d'élément étant présentée en ordonnée, tandis que l'abscisse donne le temps en heures.

La description suivante concerne principalement la fabrication de cathodes pour batteries, qui comportent une matière active pour cathode consistant essentiellement en particules de MoO_2 ou en particules de MoS_2 revêtues par des particules de MoO_2 . La fabrication d'éléments complets, comprenant une anode de lithium et un électrolyte choisi, est décrite dans les Exemples présentés à la fin de la description. La construction d'anodes de lithium et d'éléments complets n'est toutefois pas décrite en détails car les techniques impliquées sont tout à fait traditionnelles et bien connues des spécialistes.

Pour fabriquer à partir de MoS_2 , une cathode pour batterie qui comprend du MoO_2 à titre de matière active pour cathode, on oxyde des particules de MoS_2 pour former du MoO_2 ou du MoO_3 . Dans les cas de formation de MoO_2 , il ne faudra pas nécessairement que le MoS_2 soit totalement oxydé en MoO_2 . En fait, pour certaines applications, on envisage qu'une proportion relativement faible seulement du MoS_2 présent sera oxydée en MoO_2 . Dans les cas de formation de MoO_3 par oxydation du MoS_2 , pratiquement la totalité du MoS_2 présent est oxydée et on a ensuite une phase de réduction durant laquelle pratiquement la totalité du MoO_3 est réduite en MoO_2 .

Dans le cas présent, la conversion de MoS_2 en MoO_2 ou en un mélange de MoS_2 et de MoO_2 sera désignée par "conversion directe", par opposition à une "conversion indirecte", qui concerne la conversion de MoS_2 en MoO_3 , suivie par une conversion du MoO_3 en MoO_2 .



(a) Conversion de MoS_2 en MoO_2 ou en un mélange de MoS_2 et de MoO_2 ("conversion directe")

Une suspension de particules finement subdivisées de MoS_2 dans un milieu de suspension approprié est appliquée à un support métallique.

Divers milieux de suspension conviennent, la principale exigence étant que la viscosité soit suffisamment élevée pour permettre une manipulation du support lorsqu'il est revêtu, sans perte importante du milieu de suspension à partir de la surface de ce support. On choisit de préférence un liquide ayant un point d'ébullition inférieur à la température de cuisson (dont il est question ci-après), de sorte que le liquide s'évaporera avant que la température de cuisson soit atteinte, en réduisant ainsi la possibilité que le liquide nuise au procédé d'oxydation. Les demandeurs suggèrent l'utilisation d'un liquide, tel que du propylène glycol, à titre de milieu de suspension.

Toute une série de métaux ou d'alliages de métaux conviennent comme supports, les exigences principales étant que ces métaux ne réagissent pas de manière néfaste avec le MoS_2 ou le MoO_2 et qu'ils ne s'oxydent pas au point de créer des effets secondaires inacceptables. Les matières préférées de support sont l'aluminium ou le titane, ou encore leurs alliages, ainsi que l'acier inoxydable. Les demandeurs ont constaté qu'une feuille d'aluminium utilisée pour les besoins domestiques traditionnels est très acceptable en tant que support. On peut utiliser du platine mais son coût doit normalement être considéré comme prohibitif pour la plupart des applications industrielles. On peut aussi utiliser du nickel mais des problèmes peuvent se rencontrer en raison d'une oxydation excessive du nickel lorsque les particules de MoS_2 sont oxydées sur le support. Le support de nickel peut perdre sa rigidité mécanique et sa conductivité électrique peut être diminuée. Bien que les autres matières de support proposées puissent être

oxydées au moins en partie durant l'oxydation des particules de MoS_2 , elles ne semblent pas aussi sujettes aux problèmes que l'on rencontre avec le nickel.

La suspension de particules finement subdivisées de MoS_2 peut être appliquée à une seule ou aux deux faces du support. Si la suspension n'est appliquée qu'à une seule face, le support peut alors être placé avec la face revêtue vers le haut sur une plaque de matière, telle que de l'aluminium, qui agit comme support durant le procédé de cuisson décrit ci-après. Si la suspension est appliquée aux deux faces du support, ce dernier devrait de préférence être suspendu pour permettre une libre circulation de l'atmosphère de cuisson le long des deux faces de ce support.

Les demandeurs ont déterminé qu'il convient d'utiliser, comme support, un morceau de feuille d'aluminium ayant une largeur approximativement égale à celle d'une lamelle classique de microscope. L'une des extrémités plus étroites de la plaque est recourbée autour de l'une des extrémités les plus étroites de la lamelle. Le morceau de feuille d'aluminium ainsi monté sur une lamelle de microscope est facile à manipuler durant les phases ultérieures de préparation de la cathode. Les demandeurs ne conseillent pas le repliage des deux extrémités de la plaque autour des extrémités correspondantes de la lamelle de microscope car le verre et l'aluminium ont des coefficients différents de dilatation thermique, pouvant avoir pour résultat un gauchissement durant la cuisson de la plaque.

La suspension est de préférence appliquée au support pour former un revêtement ressemblant à une pellicule, suffisamment mince pour permettre une diffusion de l'oxygène dans la totalité du revêtement en un temps qui est relativement court comparativement à la durée de réaction de l'oxygène avec le MoS_2 . Ceci favorisera la formation d'une cathode oxydée de façon homogène. Le temps nécessaire à la diffusion de l'oxygène dans la totalité du revêtement dépend, d'après ce que l'on a trouvé, de la dimension

moyenne des particules de MoS_2 du revêtement, de la densité de tassage des particules de MoS_2 dans ce revêtement et de la température de cuisson. On a constaté que des revêtements allant jusqu'à au moins 20 mg de MoS_2 par cm^2 , présentant une dimension moyenne de particules d'environ 20 microns, peuvent être oxydés de façon uniforme sur un support d'aluminium à des températures allant d'environ 400 à 650°C. L'épaisseur du revêtement qui peut être oxydé sur un support donné sera, dans une certaine mesure, déterminée par la matière de support choisie. Le support et le revêtement auront vraisemblablement des coefficients différents de dilatation thermique, qui, suivant la différence relative entre ces coefficients, pourront avoir pour résultat un gauchissement ou une fissuration du revêtement durant la cuisson, si on essaye d'oxyder un revêtement qui est trop épais.

Le support comportant la pellicule appliquée est placé sur la plaque de support (ou suspendu) dans un tube fermé réalisé en un matériau résistant à la chaleur, tel que du quartz, l'ensemble étant ensuite introduit dans un four tubulaire.

A titre d'exemple, la Figure 1 montre un tube de quartz 1, comportant des bouchons en néoprène 8, à une seule ouverture, introduits dans les deux extrémités. Le support 2 avec la pellicule appliquée est monté sur une lamelle de microscope 3 qui repose sur une plaque de soutien 4. La plaque de soutien, la lamelle de microscope et le support avec la pellicule appliquée sont introduits dans le tube de quartz 1 qui est ensuite placé dans un four tubulaire Lindberg classique 5 qui a été préchauffé jusqu'à une température inférieure au point de fusion du support formé par la feuille métallique (pour des supports en aluminium qui fondent à environ 650°C, le four est de préférence préchauffé à environ 525-610°C. Au-dessus de cet intervalle, on peut rencontrer des problèmes de dilatation thermique différentielle de l'aluminium, avec probablement pour résultat un gauchissement ou une fissuration du

revêtement du support. A des températures plus basses, il faut des durées d'oxydation plus longues de façon correspondante, ce qui peut nuire à l'intérêt industriel du procédé).

On maintient une circulation de gaz inerte à une vitesse déterminée à l'aide d'un débitmètre 6 et d'un régulateur à soupape à aiguille 7. Les gaz qui ont circulé à travers le tube de quartz 1 peuvent traverser un appareil à barbotage 11 pour aider à empêcher une circulation en sens inverse de l'air vers le tube de quartz 1. Divers gaz conviennent comme gaz inertes. L'azote purifié et l'argon purifié se sont montrés tous deux acceptables. On peut s'attendre également à ce que l'hélium se comporte de façon satisfaisante.

Le support et la pellicule appliquée sont cuits dans l'atmosphère inerte, pour chasser ainsi le milieu de suspension prévu pour les particules de MoS_2 . Après que le support et la pellicule appliquée ont pu atteindre un équilibre thermique (point auquel pratiquement la totalité du milieu de suspension devrait s'être évaporée), on admet de l'oxygène dans le tube fermé 1 et on le fait circuler grâce au débitmètre 9 et au régulateur à soupape à aiguille 10 le long du support afin d'oxyder les particules de MoS_2 .

Le débit de gaz est réglé à l'aide des débitmètres 6 et 9 et des régulateurs à soupape à aiguille 7 et 10, de manière que ce débit soit suffisamment rapide pour empêcher un retour d'air dans le tube par l'orifice de sortie des gaz, mais aussi suffisamment lent pour empêcher un refroidissement du support du fait de la circulation des gaz le long de ce support. Si le débit de gaz est trop lent, il peut s'établir un gradient de concentration d'oxygène suivant la longueur du support, de sorte que, dans le revêtement existant à l'extrémité du support la plus proche de la source de débit d'oxygène, une plus grande quantité d'oxygène se diffusera que dans le revêtement existant à l'extrémité du support,

12

qui est la plus éloignée de la source de ce débit d'oxygène. Le débit de gaz doit par conséquent être réglé pour réduire au minimum l'effet d'un tel gradient quelconque de concentration d'oxygène.

On considère que le problème du gradient de concentration d'oxygène et de l'exigence résultante d'un contrôle précis sur le débit de gaz peut être diminué en modifiant le procédé de production d'une cathode continue, par déplacement d'une pièce continue de support avec la pellicule appliquée, pour qu'elle passe par une source fixe d'oxygène qui baigne cette pièce mobile dans l'oxygène sur une période de temps dépendant de la vitesse à laquelle cette pièce se déplace. Les demandeurs croient que la production de cathodes par un tel procédé à pièce mobile peut constituer un moyen viable du point de vue économique pour la production de cathodes en série.

L'utilisation d'un four à vide peut également diminuer le problème du gradient de concentration d'oxygène. Si on utilise un four à vide, la pression partielle d'oxygène dans ce four peut alors être surveillée pour donner une concentration d'oxygène qui équivaut à celle qui aurait été requise si on avait utilisé de l'oxygène dans une atmosphère de gaz inerte. Un "séparateur à froid" peut également être utilisé pour séparer l'anhydride sulfureux produit durant l'oxydation du MoS_2 dans le four à vide.

Lorsqu'il faut réaliser une conversion directe du MoS_2 en MoO_2 ou en un mélange de MoS_2 et de MoO_2 , il faut prévoir un réglage précis de la concentration d'oxygène et de la durée d'oxydation. Pour un diamètre moyen donné de particules de MoS_2 et pour un temps d'oxydation donné, la concentration admissible maximale d'oxygène dans l'atmosphère inerte, qui empêchera la formation d'oxydes de molybdène autres que le MoO_2 , dépend, d'après ce que l'on a trouvé, de la température et de l'épaisseur de la pellicule désirée à oxyder. Les demandeurs n'ont pas pu tirer des conclusions généralisées concernant les conditions sous lesquelles la formation

d'oxydes de molybdène autres que le MoO_2 sera empêchée. On peut se référer à ce sujet aux Exemples suivants. Evidemment, dans l'ajustement de la concentration d'oxygène en combinaison avec les paramètres discutés ci-après, il faut veiller à ne pas établir un gradient de concentration d'oxygène suivant la longueur du support comme on l'a mentionné précédemment.

Lorsqu'une température de cuisson a été choisie et qu'une concentration appropriée correspondante d'oxygène dans un gaz inerte donné a été déterminée, il faut déterminer alors une durée appropriée d'oxydation. La vitesse d'oxydation du MoS_2 varie, d'après ce que l'on a trouvé, de façon à peu près exponentielle avec la température et de façon à peu près linéaire avec la concentration d'oxygène (en dessous de la concentration d'oxygène admissible maximale, au-dessus de laquelle une formation d'oxydes de molybdène autres que les MoO_2 peut se produire). La durée d'oxydation devrait être choisie pour être suffisamment longue afin de permettre la conversion de la proportion désirée de MoS_2 en MoO_2 , mais elle devrait être suffisamment courte pour empêcher que la réaction de MoO_2 avec l'oxygène forme d'autres oxydes de molybdène. Une durée appropriée d'oxydation peut être déterminée par voie empirique. A titre d'exemple, plusieurs supports comportant des pellicules appliquées, qui ont été cuits sur des périodes variables de temps, peuvent être examinés en prévoyant une analyse de diffraction aux rayons X pour déterminer les quantités de MoO_2 et/ou d'autres oxydes de molybdène, qui ont été produites. On a constaté que des durées d'oxydation de quelques minutes conviennent aux températures plus élevées (environ 550°C), tandis qu'il faut des durées d'oxydation de plusieurs heures à de plus basses températures.

Par une conversion directe, il est possible de produire des cathodes dans lesquelles la matière active pour cathode est "mélange" à la fois de MoO_2 et de MoS_2 dans un rapport qui peut v

rier pratiquement sur la totalité de la gamme des compositions (c'est-à-dire d'environ 100% de MoO_2 jusqu'à environ 100% de MoS_2). On peut produire de telles cathodes en cuisant le support et le revêtement appliqué pendant une période de temps suffisante pour permettre la conversion d'une proportion choisie seulement de MoS_2 en MoO_2 . Des cathodes contenant un "mélange" de MoS_2 et de MoO_2 ne peuvent pas être produites par la conversion "indirecte" dont il est question par la suite, car pratiquement la totalité du MoS_2 est convertie en MoO_3 qui est ensuite converti en MoO_2 . Les demandeurs sont contre le principe consistant à mélanger simplement les proportions choisies de particules de MoS_2 et de particules de MoO_2 et à faire adhérer ensuite les particules mixtes sur le support d'une manière appropriée pour fabriquer une cathode dans laquelle la matière active pour cathode est un "mélange" à la fois de MoS_2 et de MoO_2 . Les demandeurs croient que, lorsqu'on produit une cathode contenant un tel "mélange" par conversion directe, il se forme alors un revêtement de MoO_2 sur les particules de MoS_2 . De la sorte, les particules individuelles de MoS_2 reçoivent un revêtement métallique qui améliore la conductivité électrique entre les particules adjacentes. Si des particules de MoS_2 sont simplement mélangées au hasard avec des particules de MoO_2 , on croit que l'on peut rencontrer des problèmes de conductivité électrique dans la cathode terminée.

En résumé et à titre d'explication complémentaire encore, on a trouvé que le procédé suivant est acceptable pour fabriquer, par conversion directe, une cathode pour batterie, qui comprend du MoO_2 à titre de matière active pour cathode.

On lave un concentré de MoS_2 dans des solvants organiques et de l'eau pour séparer pratiquement toutes les traces d'impuretés organiques. Les impuretés inorganiques peuvent également être séparées par un procédé de lixiviation ou de n'importe quelle autre manière connue.

On mélange ensuite le concentré de MoS_2 avec un liquide visqueux. Le mélange devrait comprendre des parties à peu près égales en volume de MoS_2 et du liquide visqueux. On a trouvé que le propylène glycol est un liquide visqueux acceptable. La pâte résultante est appliquée sous forme d'une pellicule à un support métallique. On peut utiliser un procédé avec tamis pour obtenir une pellicule d'une épaisseur uniforme désirée. Le support et la pellicule appliquée peuvent être séchés dans un four à 100°C pendant quelques minutes pour simplifier la manipulation. Le support peut, par exemple, être formé par un morceau d'une feuille d'aluminium. Les demandeurs ont utilisé un morceau de feuille d'aluminium ayant une superficie d'environ 20 cm^2 et une épaisseur d'environ 20 microns à titre de support. Lors de l'utilisation d'un support d'aluminium, les demandeurs appliquent habituellement une pellicule permettant d'obtenir une répartition allant jusqu'à environ 20 mg/cm^2 de MoS_2 sur le support.

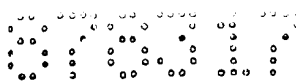
Le support avec sa pellicule appliquée est ensuite placé directement sur une plaque de support, la surface revêtue du support étant à l'opposé de la plaque de support. Une plaque d'aluminium mesurant environ $30\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 6,25\text{ mm}$ peut être utilisée à titre de plaque de support. Cette plaque de support et le support proprement dit sont ensuite placés dans un tube de quartz de manière que le support avec sa pellicule appliquée soit en alignement longitudinal avec l'axe de symétrie du tube. On provoque la circulation d'un gaz inerte à travers ce tube. Lorsque le tube a été débarrassé de l'air (environ 10 minutes après le début de la circulation du gaz inerte), le tube est placé dans un four tubulaire du type Linberg classique, qui a été préchauffé jusqu'à la température de cuisson prédéterminée, et on laisse le support atteindre un équilibre thermique dans ce four. Lorsque le support a ainsi atteint un équilibre thermique, on ajoute de l'oxygène au gaz inerte circulant à travers ce tube à un taux tel que défini ci-après.

La concentration d'oxygène et une température correspondante de cuisson sont prédéterminées de la façon décrite ci-dessus pour décourager la formation d'oxydes de molybdène autres que le MoO_2 durant la cuisson. Le tube est laissé dans le four avec le mélange gazeux en circulation pendant une période d'oxydation (qui a été prédéterminée de la façon décrite précédemment) qui est suffisante pour convertir une proportion choisie ou pratiquement la totalité du MoS_2 en MoO_2 , cette période de temps d'oxydation n'étant toutefois pas suffisante pour encourager une conversion suivante de MoO_2 en d'autres oxydes de molybdène. Le débit d'oxygène est arrêté à la fin de la période d'oxydation, la circulation de gaz inerte est maintenue et le tube est retiré du four. Après refroidissement du tube (environ 5 minutes), on arrête la circulation de gaz inerte et la cathode terminée est retirée du tube.

(b) Conversion de MoS_2 en MoO_3 et ensuite en MoO_2 ("conversion indirecte")

Comme mentionné précédemment, pour produire une cathode de MoO_2 "de manière indirecte" à partir de MoS_2 , il faut d'abord prévoir une phase d'oxydation, et ensuite une phase de réduction. La phase d'oxydation peut être réalisée en suivant le procédé général tel que décrit pour la conversion directe. Toutefois, comme le but de la phase d'oxydation est dans le cas présent d'encourager la conversion du MoS_2 en MoO_3 et non pas en MoO_2 , un réglage précis de la concentration d'oxygène et de la durée d'oxydation n'est pas aussi critique que dans le cas de la conversion directe lorsque le but est d'encourager la conversion du MoS_2 en MoO_2 et non pas en MoO_3 .

C'est ainsi que pour réaliser la phase d'oxydation, une pellicule de MoS_2 peut être appliquée à un support formé par une feuille métallique, puis ce support et la pellicule appliquée sont placés sur une plaque de support et introduits dans un tube de quartz de la façon décrite dans le cas de la conversion directe.



Le tube contenant la plaque de support, le support proprement dit et la pellicule appliquée est ensuite placé dans un four tubulaire de Linberg classique, qui a été préchauffé (de préférence jusqu'à environ 525-610°C, si on utilise un support d'aluminium) et on provoque ensuite la circulation d'une atmosphère contenant de l'oxygène à travers le tube. Ce tube est laissé dans le four jusqu'à ce que pratiquement la totalité du MoS_2 ait été convertie en MoO_3 (le revêtement du support devrait être de couleur jaune pâle ou de couleur blanche lorsque ceci s'est produit). Ensuite, suit la phase de réduction.

Pour réaliser la réduction, la circulation d'oxygène est arrêtée et le tube est de préférence balayé par un gaz inerte (par exemple de l'azote) pendant plusieurs minutes avant l'introduction de l'atmosphère réductrice. Ensuite, on provoque la circulation, à travers le tube, d'une atmosphère réductrice, telle que de l'hydrogène en mélange avec le gaz inerte, la température du four ayant été abaissée jusqu'à une valeur voisine de 430 à 450°C. Le support est cuit dans l'atmosphère réductrice pendant plusieurs heures jusqu'à ce que pratiquement la totalité du MoO_3 ait été réduite en MoO_2 . La circulation d'hydrogène est ensuite arrêtée, et le tube est retiré du four; on le laisse ensuite refroidir pendant environ 5 minutes avant l'enlèvement de la cathode terminée.

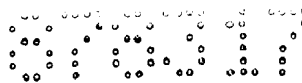
Exemples

Les Exemples suivants sont donnés pour permettre une meilleure compréhension encore de la présente invention.

Exemple 1

Une cathode qui comprend du MoO_2 à titre de matière active pour cathode est construite sur une pièce formée d'une feuille d'aluminium en utilisant une conversion directe, et ce de la façon suivante:

(a) on applique sous forme d'une pellicule au support de platine, 3 mg d'une suspension à 10% en poids, dans une huile lu-



brifiante lourde, de particules de MoS_2 ayant un diamètre moyen de particule d'environ 0,25 micron;

(b) le support revêtu est introduit dans un tube de quartz à travers lequel on fait circuler de l'azote gazeux à raison d'environ 0,8 litre par minute;

(c) ce tube est ensuite placé dans un four tubulaire de Linberg qui a été préchauffé jusqu'à environ 575°C . On laisse le tube atteindre un équilibre thermique dans ce four;

(d) on fait circuler un mélange d'environ 0,1 mole % d'oxygène dans de l'azote à travers le tube à raison d'environ 0,8 litre par minute pendant 2 minutes. Ensuite, on fait à nouveau circuler de l'azote pur à travers le tube pendant 3 minutes supplémentaires;

(e) le tube est retiré du four et on le laisse refroidir pendant environ 5 minutes, après quoi on arrête la circulation d'azote et on retire la cathode terminée hors du tube.

La cathode terminée est utilisée pour construire un élément dans un becher de verre qui a été fermé de façon étanche par un bouchon de néoprène. Une anode de lithium et la cathode préparée sont suspendues dans le becher par des fils montés à travers des trous forés dans le bouchon. Le becher est rempli d'environ 20 cm^3 d'une solution 0,7 M de LiBr dans du carbonate de propylène qui sert comme électrolyte d'élément. On introduit une atmosphère d'argon dans le becher étanche à l'air. L'élément est ensuite déchargé et rechargé à 200 μA . La Figure 2 est un graphique sur lequel les caractéristiques de décharge et de recharge en tension d'élément sont présentées par rapport au temps donné en heures.

Exemple 2

On a réalisé une cathode MoO_2 en utilisant une conversion indirecte, et ce de la façon suivante:

(a) on applique un revêtement d'environ $1,6\text{ mg/cm}^2$ de

✓

(b) le support avec sa pellicule appliquée est placé sur une plaque de support en aluminium et introduit dans un tube de quartz à travers lequel on fait circuler une atmosphère d'azote pur . Le tube est placé dans un four tubulaire de Linberg qui a été préchauffé jusqu'à environ 575°C, puis on laisse ce tube atteindre un équilibre thermique dans le four;

(c) un mélange gazeux d'environ 0,3 mole % d'oxygène dans de l'azote est ensuite amené à circuler à travers le tube pendant environ 17 minutes. On a trouvé que cette période de temps suffit pour convertir les particules de MoS_2 d'environ 1 micron en MoO_3 ;

(d) la température du four est ensuite réduite jusqu'à 440°C et on fait circuler une atmosphère d'hydrogène à travers le tube. La cuisson est poursuivie pendant 9 heures avant que la cathode terminée soit retirée du four et du tube.

Une analyse de diffraction aux rayons X a révélé que le support est revêtu de MoO_2 essentiellement pur contenant des traces relativement faibles de molybdène métallique. Un élément a été construit comme dans le cas de l'Exemple 1 en utilisant une pièce de $2,5 \text{ cm}^2$ de la cathode préparée. On a obtenu des caractéristiques de décharge similaires à celles de l'Exemple 1 (telles que présentées par la Figure 2).

Example 3

On a construit une cathode sur une pièce d'une épaisseur de 20 microns d'une feuille d'aluminium en utilisant une conversion directe, et ce de la façon suivante:

(a) on mélange une poudre de MoS_2 ayant un diamètre moyen de particule d'environ 20 microns, dans un rapport volumétrique de 1/1, avec du propylène glycol, et on applique une pellicule de la pâte résultante au support formé par la feuille d'aluminium;

(b) le support avec sa pellicule appliquée est cuit à

530°C dans une atmosphère contenant environ 0,4 mole % d'oxygène dans de l'azote sur une période d'environ 10 minutes pour former une cathode contenant environ 20 moles % de MoO_2 et environ 80 moles % de MoS_2 .

On a construit un élément en utilisant deux flasques en acier inoxydable séparés par un élément d'étanchéité formé par un joint torique en néoprène. L'anode consiste en une feuille de lithium de 6 cm^2 . Un morceau de 6 cm^2 de la cathode préparée (sur laquelle on a déposé environ 43 mg de la matière active pour cathode, $\text{MoO}_2 + \text{MoS}_2$) a été utilisée comme cathode de l'élément. Une plaque poreuse formant séparateur en polypropylène, qui a été imbibée dans une solution 1 M de perchlorate de lithium dans du carbonate de propylène, est introduite entre l'anode et la cathode.

L'élément ainsi construit est conditionné par une décharge initiale à 4 mA jusqu'à une tension de coupure inférieure d'environ 0,85 V. Durant cette décharge initiale, la tension d'élément tombe en 20 minutes environ jusqu'à un plateau d'environ 1 volt et elle diminue ensuite de façon à peu près linéaire jusqu'à environ 0,85 V au cours de 2 heures supplémentaires. L'élément ainsi préparé et conditionné est soumis à 66 cycles de décharge-charge à environ 4 mA entre une tension minimale d'environ 0,85 V et une tension maximale d'environ 2,7 V. La Figure 3 est un graphique qui présente la caractéristique de décharge-charge de l'élément, commençant après la cinquième décharge.

A titre de variante, du MoS_2 en particules peut être converti en du MoO_2 en particules en utilisant une conversion directe ou une conversion indirecte. A titre d'exemple, si on utilise une conversion indirecte, les particules de MoS_2 peuvent être agitées tandis qu'on les cuit dans une atmosphère contenant de l'oxygène pour donner du MoO_3 en particules, avec ensuite poursuite de l'agitation des particules de MoO_3 tandis qu'on les cuit dans une atmosphère réductrice pour donner du MoO_2 en particules. Ensuite,

lorsqu'on désire produire une cathode qui comprend du MoO_2 comme matière active pour cathode, on peut appliquer une suspension de certaines des particules MoO_2 sous forme d'une pellicule à un support métallique de la façon décrite précédemment, avec ensuite cuisson dans une atmosphère inerte pour chasser le milieu de suspension des particules, ce qui laisse un revêtement de MoO_2 adhérent au support. Dans le cas d'une conversion directe, les particules de MoS_2 sont converties en MoO_2 ou en MoS_2 enrobé de MoO_2 , tandis que l'on procède à une agitation dans une atmosphère contenant de l'oxygène. On donne ci-après un exemple d'utilisation d'une conversion directe.

Exemple 4

(a) on place une poudre de MoS_2 ayant un diamètre moyen de particule d'environ 20 microns à l'intérieur d'un tube de quartz qui est ensuite introduit dans un four tubulaire de Lindberg;

(b) on fait circuler à travers le tube, un mélange d'oxygène gazeux à raison d'environ $4 \text{ cm}^3/\text{minute}$ et d'azote gazeux à raison d'environ 2 litres/minute sur une période d'environ 1 heure, pendant laquelle la température du four est maintenue à environ 550°C . Le tube de quartz est continuellement soumis à basculement durant cette période pour agiter les particules;

(c) le tube de quartz est ensuite retiré du four et on le laisse refroidir;

(d) un échantillon de la poudre oxydée est mis en suspension dans du propylène glycol et on l'applique sous forme d'une pellicule à un support d'aluminium qui est ensuite cuit dans une atmosphère d'azote à environ 550°C pendant environ 15 minutes pour donner une cathode de 6 cm^2 portant environ 30 mg de matière active pour anode;

(e) la cathode terminée est utilisée pour construire un élément comme dans le cas de l'Exemple 3;

(f) l'élément nouvellement construit est refroidi jus-

qu'à environ 0°C et ensuite conditionné à 0°C en le déchargeant au départ à 1 mA jusqu'à une tension de coupure inférieure d'environ 0,65 V. Durant cette décharge initiale, la tension d'élément tombe jusqu'à un plateau d'environ 1 V et diminue ensuite de façon à peu près linéaire jusqu'à environ 0,65 V;

(g) l'élément ainsi préparé et conditionné est soumis à des cycles de charge-décharge à température ambiante à environ 2 mA entre environ 1,1 V et environ 2,7 V.

REVENDECATIONS

1. Procédé de fabrication d'une cathode pour batterie, comportant une matière active pour cathode dont au moins une certaine proportion est formée de dioxyde de molybdène, ce procédé comprenant les phases suivantes:

(a) l'application d'une suspension de particules de disulfure de molybdène finement subdivisées dans un liquide visqueux sous forme d'une pellicule sur un support choisi; et

(b) la cuisson du support et de la pellicule appliquée dans une atmosphère contenant de l'oxygène pour convertir une proportion choisie du disulfure de molybdène en un oxyde de molybdène recouvrant ce support.

2. Procédé suivant la revendication 1, dans lequel, avant la cuisson du support et de la pellicule appliquée dans l'atmosphère contenant de l'oxygène, le support et sa pellicule sont d'abord cuits dans une atmosphère inerte pour chasser pratiquement la totalité du liquide visqueux.

3. Procédé suivant la revendication 2, dans lequel le support et la pellicule appliquée sont cuits pour convertir le disulfure de molybdène en dioxyde de molybdène de telle manière que la matière active pour cathode consiste essentiellement en disulfure de molybdène et en dioxyde de molybdène.

4. Procédé suivant la revendication 3, dans lequel le pourcentage molaire du disulfure de molybdène est supérieur au

pourcentage molaire du dioxyde de molybdène.

5. Procédé suivant la revendication 3, dans lequel le pourcentage molaire du dioxyde de molybdène est supérieur au pourcentage molaire du disulfure de molybdène.

6. Procédé suivant la revendication 3, dans lequel le pourcentage molaire du disulfure de molybdène est relativement faible par rapport au pourcentage molaire du dioxyde de molybdène.

7. Procédé suivant la revendication 3, dans lequel le pourcentage molaire du dioxyde de molybdène est relativement faible par rapport au pourcentage molaire du disulfure de molybdène.

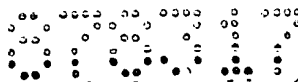
8. Procédé suivant la revendication 2, dans lequel le support et la pellicule appliquée sont cuits pour convertir le disulfure de molybdène en dioxyde de molybdène, de telle sorte que pratiquement la totalité du disulfure de molybdène appliqué sous forme d'une pellicule sur le support est convertie en dioxyde de molybdène recouvrant ce support.

9. Procédé suivant la revendication 1, dans lequel le support et la pellicule appliquée sont cuits de telle sorte que pratiquement la totalité du disulfure de molybdène appliqué sous forme d'une pellicule sur le support est convertie en trioxyde de molybdène recouvrant ce support, ce procédé comprenant la phase supplémentaire dans laquelle le support revêtu est encore cuit ensuite dans une atmosphère réductrice pour convertir pratiquement la totalité du trioxyde de molybdène recouvrant le support en dioxyde de molybdène recouvrant ce support.

10. Une cathode pour batterie, comprenant:

(a) un support; et

(b) une matière active pour cathode, consistant essentiellement en disulfure de molybdène et en dioxyde de molybdène formé sur le support par application d'une suspension de particules finement subdivisées de disulfure de molybdène dans un liquide visqueux sous forme d'une pellicule sur ce support, avec en-



suite cuisson du support et de la pellicule appliquée dans une atmosphère contenant de l'oxygène pour convertir une proportion choisie du disulfure de molybdène en dioxyde de molybdène.

11. Une cathode pour batterie, comprenant:

(a) un support; et

(b) une matière active pour cathode, consistant essentiellement en dioxyde de molybdène formé sur le support par application d'une suspension de particules finement divisées de disulfure de molybdène dans un liquide visqueux sous forme d'une pellicule sur le support, avec ensuite cuisson du support et de la pellicule appliquée dans une atmosphère inerte pour chasser pratiquement la totalité du liquide visqueux, et ensuite cuisson du support et de la pellicule appliquée dans une atmosphère contenant de l'oxygène pour convertir pratiquement la totalité du disulfure de molybdène en dioxyde de molybdène recouvrant ce support.

12. Une cathode pour batterie, comprenant:

(a) un support; et

(b) une matière active pour cathode consistant essentiellement en dioxyde de molybdène formé sur le support par application d'une suspension de particules finement subdivisées de disulfure de molybdène dans un liquide visqueux sous forme d'une pellicule sur le support, avec ensuite cuisson du support et de la pellicule appliquée dans une atmosphère contenant de l'oxygène pour convertir pratiquement la totalité du disulfure de molybdène en trioxyde de molybdène recouvrant ce support, et ensuite cuisson du support revêtu dans une atmosphère réductrice pour convertir pratiquement la totalité du trioxyde de molybdène recouvrant ce support en dioxyde de molybdène recouvrant ce dernier.

13. Procédé de fabrication d'une cathode pour batterie, comportant une matière active pour cathode, formée en prédominance par du dioxyde de molybdène, ce procédé comprenant les phases suivantes:

(a) la cuisson de particules finement subdivisées de



disulfure de molybdène dans une atmosphère contenant de l'oxygène pour convertir pratiquement la totalité des particules de disulfure de molybdène en particules finement subdivisées de dioxyde de molybdène;

(b) la cuisson des particules de trioxyde de molybdène dans une atmosphère réductrice pour convertir pratiquement la totalité de ces particules en particules finement subdivisées de dioxyde de molybdène;

(c) l'application d'une suspension de ces particules de dioxyde de molybdène dans un liquide visqueux sous forme d'une pellicule sur un support choisi; et

(d) la cuisson du support et de la pellicule appliquée dans une atmosphère inerte pour chasser pratiquement la totalité du liquide visqueux.

14. Procédé de fabrication d'une cathode pour batterie, comportant une matière active pour cathode qui comprend le dioxyde de molybdène, ce procédé comprenant les phases suivantes:

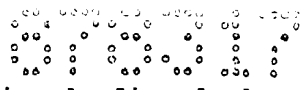
(a) la cuisson de particules finement subdivisées de bisulfure de molybdène dans une atmosphère contenant de l'oxygène pour convertir une proportion choisie de ce disulfure de molybdène en dioxyde de molybdène;

(b) l'application d'une suspension des particules converties dans un liquide visqueux sous forme d'une pellicule sur un support choisi; et

(c) la cuisson du support et de la pellicule appliquée dans une atmosphère inerte pour chasser pratiquement la totalité du liquide visqueux.

15. Une cathode pour batterie suivant la revendication 10, dans laquelle le pourcentage molaire du disulfure de molybdène est relativement faible par rapport au pourcentage molaire du dioxyde de molybdène.

16. Une cathode pour batterie suivant la revendication 10,



dans laquelle le pourcentage molaire du dioxyde de molybdène est relativement faible par rapport au pourcentage molaire du disulfure de molybdène.

17. Un élément de batterie, comprenant:

- (a) une anode de lithium;
- (b) un électrolyte non aqueux; et
- (c) une cathode comportant une matière active pour cathode qui consiste en dioxyde de molybdène.

18. Un élément de batterie, comprenant:

- (a) une anode de lithium;
- (b) un électrolyte non aqueux; et
- (c) une cathode comportant une matière active pour cathode, qui consiste en dioxyde de molybdène et en bisulfure de molybdène.

19. Un élément de batterie, comprenant:

- (a) une anode de lithium;
- (b) un électrolyte non aqueux; et
- (c) une cathode comportant une matière active pour cathode, qui consiste essentiellement en particules de disulfure de molybdène enrobées de dioxyde de molybdène.

20. Un élément de batterie suivant la revendication 18 ou 19, dans lequel le pourcentage molaire du disulfure de molybdène est relativement faible par rapport au pourcentage molaire du dioxyde de molybdène.

21. Un élément de batterie suivant la revendication 18 ou 19, dans lequel le pourcentage molaire du disulfure de molybdène est relativement grand par rapport au pourcentage molaire du dioxyde de molybdène.

22. Cathodes pour batteries et éléments de batteries les comprenant, le tout comme décrit ci-dessus, notamment dans les

Exemples donnés.

Bruxelles, le 20 Avril 1973

P. Pon de Ruoloph Roland HAERING, James Alexander Robert STILES et

Klaus BRANDT

P. Pon du Bureau GEVERS, société anonyme.

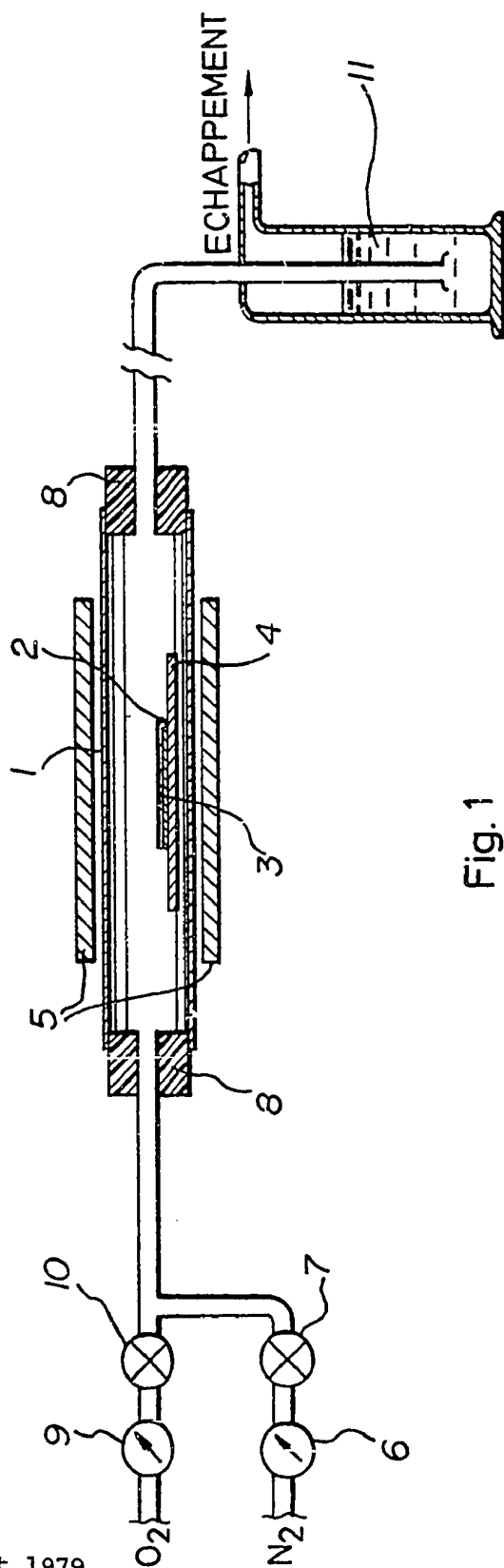


Fig. 1

BRUXELLES, le 20 août 1979

P. Pon. de Rudolph Roland HAERING, James Alexander Robert STILES et Klaus BRANDT

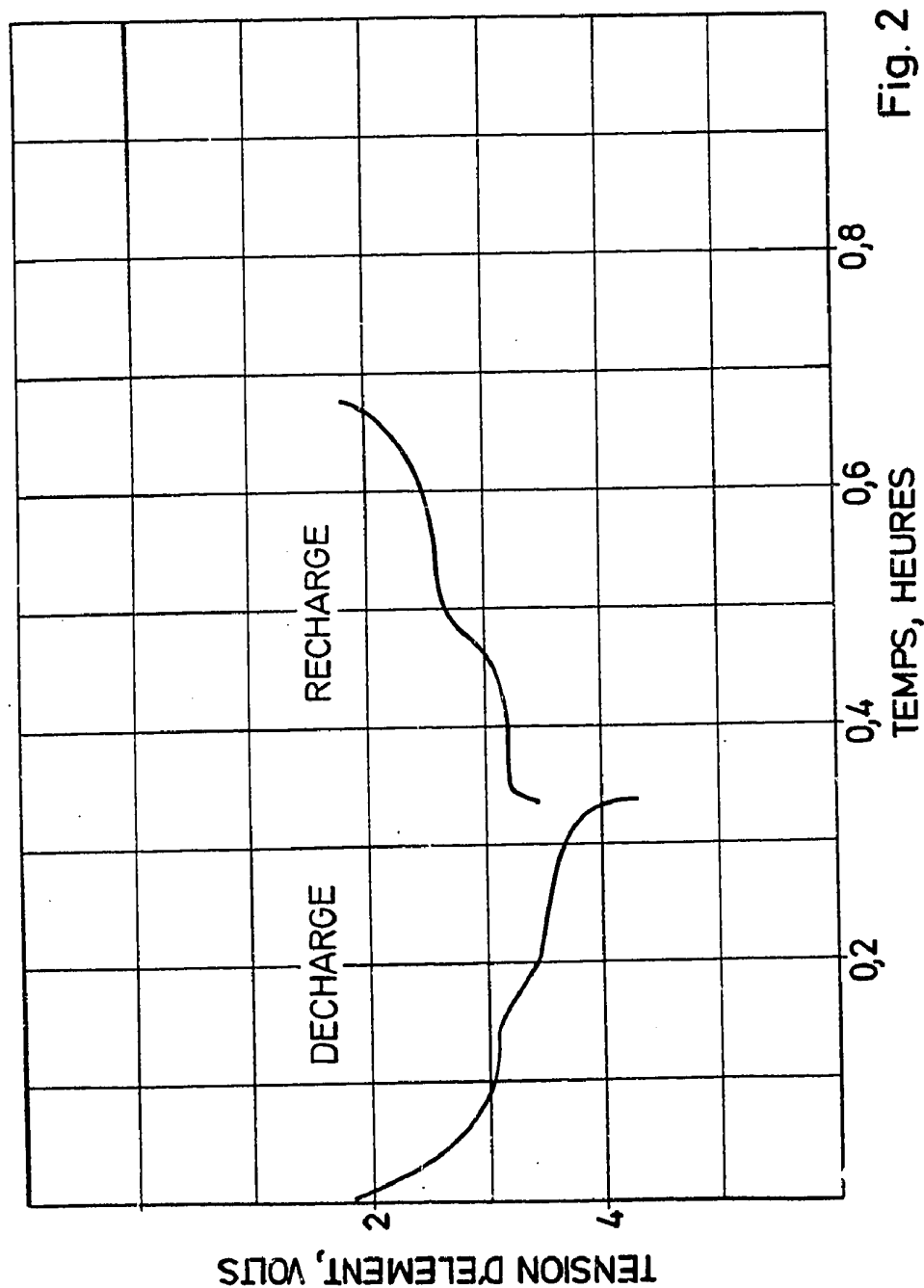
P. Pon. du Bureau GEVERS

société anonyme

88017

Rudolph Roland HAERING, James Alexander Robert STILES et Klaus BRANDT

121



BRUXELLES, le 20 août 1979

P. Pon. de Rudolph Roland HAERING, James Alexander Robert STILES et Klaus BRANDT

P. Pon. du Bureau GEVERS

société anonyme

[Handwritten signature]

878517

pl.3

Rudolph Roland HAERING, James Alexander Robert STILES et Klaus BRANDT

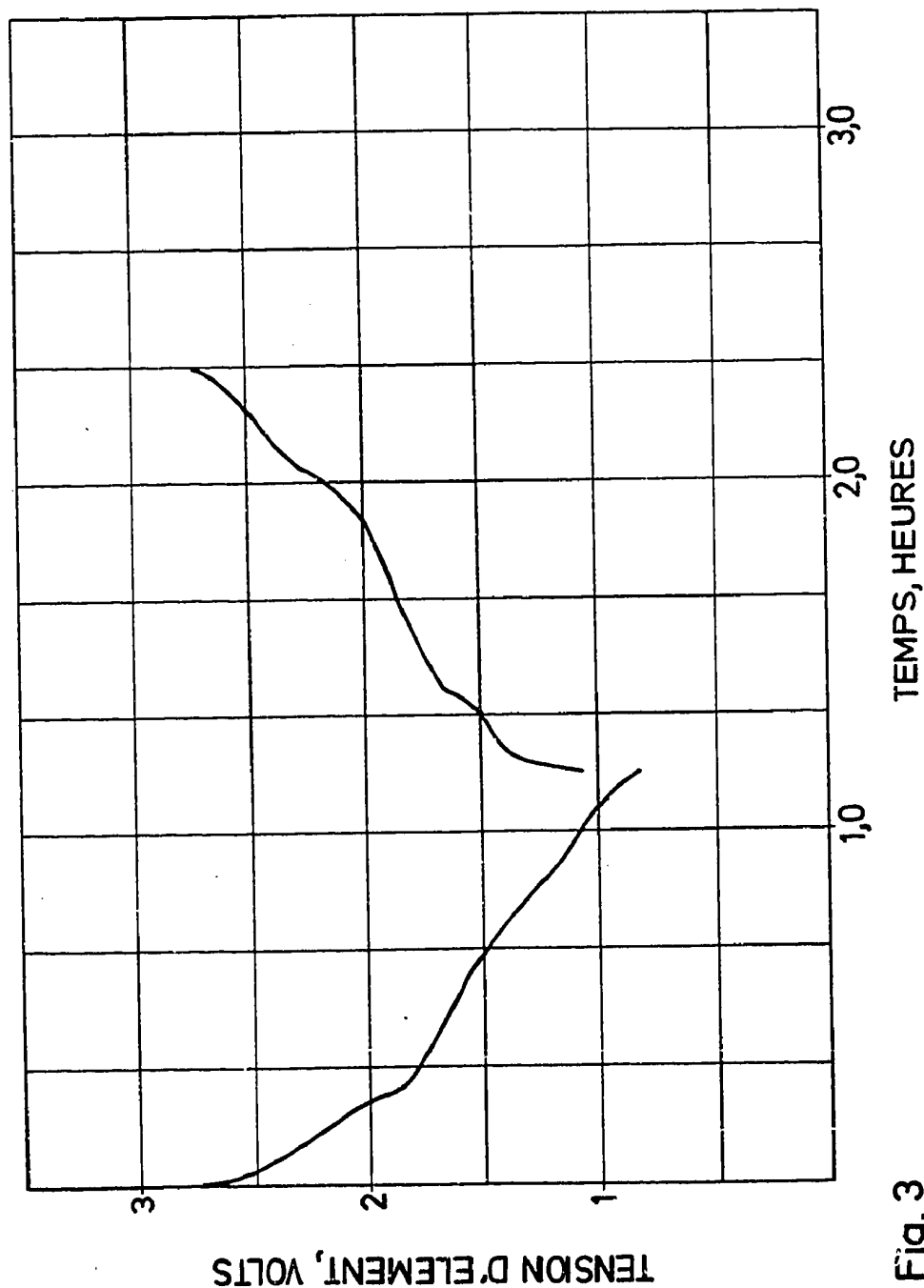


Fig. 3

BRUXELLES, le 20 août 1979

P. Pon. de Rudolph Roland HAERING, James Alexander Robert STILES et Klaus BRANDT

Pon. du Bureau GEVERS
société anonyme

[Handwritten signature]