



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 360**

51 Int. Cl.:
C23C 16/458 (2006.01)
C23C 16/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08775285 .3**
96 Fecha de presentación : **22.07.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2176445**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2010**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo de infiltración de una estructura de material poroso mediante depósito químico en fase vapor.**

30 Prioridad: **25.07.2007 FR 07 56728**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.04.2011

73 Titular/es: **Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives**
Bâtiment "Le Ponant D"
25, rue Leblanc
75015 Paris, FR

72 Inventor/es: **Donet, Sébastien;**
Emieux, Fabrice;
Filhol, Lionel y
Thollon, Stéphanie

74 Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 357 360 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓNCAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a un procedimiento y un dispositivo de infiltración de una estructura de material poroso mediante depósito químico en fase vapor (CVD), para obtener en particular multicapas o heteroestructuras para sistemas catalíticos ("Washcoat" + metal).

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

Los sistemas catalíticos de tipo "wash coat" + metal se presentan en forma de películas delgadas continuas y homogéneas y/o de partículas de tamaño nanométrico (de 1 a 100 nm de diámetro), bien dispersadas en la superficie de una estructura densa o porosa. Sus campos de aplicación afectan, por ejemplo, a la catálisis del aire (tratamiento de contaminantes: compuestos orgánicos volátiles (COV), óxidos de nitrógeno (NOx)), a la generación de hidrógeno mediante reformado de hidrocarburos, o de biocombustibles, o al almacenamiento de hidrógeno por adsorción.

La técnica de realización convencional de tales catalizadores es la impregnación por vía líquida, por ejemplo mediante depósito de partículas de plata como se describe en el documento referenciado con [1] al final de la descripción, o mediante depósito de partículas de platino como se describe en el documento referenciado con [2]. Los inconvenientes principales de esta técnica son los siguientes:

- necesita una cantidad importante de materia depositada: de 5 a 10 veces más que el mediante depósito CVD;

- induce una falta de homogeneidad en el depósito debido al flujo de líquido en el seno de las estructuras porosas;

- debe ir seguida de una etapa de tratamiento térmico (secado y calcinación).

El depósito CVD se utiliza en general para recubrir superficies lisas. Para estructuras de material poroso, se prefiere un depósito en fase líquida de modo que penetre mejor estas estructuras. Pero un depósito de ese tipo en fase líquida, es difícilmente controlable y el espesor de depósito es grande. No es por tanto cuestión de utilizarlo para infiltrar materiales con poros muy pequeños.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento y un dispositivo de infiltración de una estructura de material poroso mediante depósito químico en fase vapor, que permita resolver los problemas técnicos existentes en las soluciones de la técnica anterior, como se ha definido en lo que antecede.

EXPOSICIÓN DE LA INVENCION

La invención se refiere a un procedimiento de infiltración de una estructura de material poroso, mediante depósito químico en fase vapor, que comprende dos caras opuestas, estando la primera cara expuesta a un flujo gaseoso, y estando la segunda cara, al menos en parte, libre de cualquier contacto, que se caracteriza porque se interpone un soporte perforado con canales paralelos y dotado de un cono de activación entre el flujo gaseoso y la estructura de material poroso, estando esta estructura apoyada sobre, o suspendida por encima de, este soporte.

Ventajosamente, el soporte es un soporte cilíndrico de Inconel.

Ventajosamente, se puede igualmente hacer que la estructura de material poroso bascule un ángulo α con relación a la normal del soporte, estando α comprendido entre 1° y 15° .

El procedimiento de la invención comprende las etapas siguientes:

- una primera etapa de síntesis de partículas o de película de óxidos,

- una segunda etapa de dispersión de al menos un metal noble o no noble mediante CVD,

- eventualmente, otra etapa de dispersión de otro metal noble o no noble mediante CVD, y

- una tercera etapa de estabilización de los depósitos catalíticos mediante tratamiento térmico.

En un ejemplo de realización, la primera etapa es una etapa de aplicación de un impregnador o "washcoat", que puede estar compuesto por varios óxidos mixtos de naturaleza diferente, tomados entre: Al_2O_3 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, BaO_2 , zeolita, $\text{TiO}_2\text{/V}_2\text{O}_5$. En la segunda etapa, el metal puede ser elegido entre: Pt, Pd, Rh, Au, Ag, Cu, Ru. La estructura de material poroso puede ser una estructura cerámica de tipo nido de abeja o una espuma cerámica.

La invención se refiere igualmente a un dispositivo de infiltración de una estructura de material poroso mediante depósito químico en fase vapor que comprende dos caras opuestas, estando la primera cara expuesta a un flujo gaseoso, y medios de mantenimiento de la segunda cara, al menos en parte, libre de cualquier contacto, que se caracteriza porque esos medios de mantenimiento comprenden un soporte perforado con canales paralelos, y dotado de un cono de activación del proceso.

Ventajosamente, el soporte es un soporte cilíndrico de Inconel.

En una variante de realización, el dispositivo de la invención comprende al menos dos sub-soportes superpuestos con reparticiones de aberturas diferentes.

El procedimiento de la invención permite adaptar la técnica CVD forzando el flujo gaseoso a penetrar la estructura de material poroso en todo su espesor. Se dirige así, de forma privilegiada, el flujo gaseoso hacia la primera cara de la estructura de material poroso y se libera al menos en parte la segunda cara de esta estructura con el fin de “aspirar” el flujo gaseoso. La segunda cara “abierta” puede estar adaptada: número de orificios en la estructura, altura D de suspensión de la estructura con relación al soporte, inclinación α de la estructura, etc., en función del tamaño de los canales y del espesor que se desee depositar.

El procedimiento de la invención permite obtener multicapas o heteroestructuras para sistemas catalíticos (capa de impregnador “WashCoat” + metal). Éste permite depositar compuestos del tipo de los óxidos (Al_2O_3 , CeO_2 , YSZ, V_2O_5 , BaO, TiO_2 ...) en forma de películas continuas o discontinuas (polvos o partículas) sobre un soporte (o substrato) de tipo poroso. Éste permite igualmente depositar compuestos metálicos de los grupos VIII (Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt) y I (Cu, Ag, Au) en forma de nanopartículas.

La geometría particular del soporte dotado de aberturas permite una impregnación eficaz de la estructura de material poroso de tipo soporte filtrante para la catálisis tal como una espuma o nido de abejas con porosidades de 2 a 600 cpsi (canales por pulgada cuadrada y/o 2 a 60 ppi (poros por pulgada cuadrada)). La misma conduce a un depósito de capa activa homogénea no solamente desde el punto de vista del espesor, sino también de la estructura. La impregnación de las paredes filtrantes en profundidad de un soporte filtrante de ese tipo favorece el intercambio en volumen y permite optimizar la superficie específica.

El control de las condiciones operativas permite, además, modular la morfología (tamaño) y la concentración (dispersión) de los catalizadores, y acceder de ese modo a la síntesis de partículas de tamaño nanométrico (<20 nm) muy finamente dispersadas (distancia inter-particular < 50 nm).

Gracias al procedimiento de la invención, resulta igualmente posible depositar sistemas catalíticos completos (“washcoat” + metal) en el seno de estructuras de material poroso complejas en superficie (2D) o en volumen (3D). Los catalizadores se presentan bajo la forma de películas delgadas continuas y homogéneas y/o de partículas de tamaño nanométrico (de 1 a 100 nm de diámetro), bien dispersadas en la superficie de un soporte denso o poroso.

El procedimiento de la invención permite, por último:

- realizar la síntesis de los sistemas catalíticos de manera selectiva sobre los soportes gracias a un horno tubular regulable;
- realizar la síntesis de piezas de dimensiones variadas por cambio de la platina de infiltración;
- realizar la estabilización del “washcoat” o de las capas catalíticas activas mediante tratamiento.

Los campos de aplicación del procedimiento y del dispositivo de la invención son, por ejemplo, la catálisis de aire (tratamiento de los COV, de los NOx), la generación de hidrógeno mediante reformado de hidrocarburos, o de biocarburantes, o el almacenaje de hidrógeno por adsorción.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Las figuras 1A, 1B y 1C ilustran tres modos de realización del dispositivo de la invención;

las figuras 2A y 2B ilustran un ejemplo de soporte, respectivamente mediante una vista desde arriba y una vista en corte;

la figura 3 ilustra el dispositivo de la invención utilizando el soporte ilustrado en la Figura 2;

las figuras 4A y 4B ilustran dos ejemplos de mediciones que proporcionan el tamaño de las partículas obtenidas en función del nivel de catalizador; y

las figuras 5 y 6 ilustran esquemáticamente variantes de realización del dispositivo de la invención.

EXPOSICIÓN DETALLADA DE MODOS DE REALIZACIÓN PARTICULARES

5 Según se ha ilustrado en las Figuras 1A, 1B y 1C, el procedimiento de infiltración de una estructura 10 de material poroso dotada de dos caras opuestas, mediante depósito químico en fase vapor según la invención, consiste en exponer la primera cara 11 a un flujo gaseoso 12, estando la segunda cara 13, al menos en parte, libre de cualquier contacto, lo que permite controlar el crecimiento, la densidad y el tamaño de las partículas en el seno de la estructura 10.

10 En un primer modo de realización, ilustrado en la Figura 1A, la estructura 10 está apoyada sobre un soporte 15 que presenta aberturas, por ejemplo canales 17 paralelos. En este primer modo de realización, las películas obtenidas permiten una infiltración selectiva de estos canales 17.

15 En un segundo modo de realización, ilustrado en la Figura 1B, la estructura 10 está suspendida por encima del soporte 15 a una distancia D de éste, pudiendo esta distancia D ser regulable. Este segundo modo de realización permite efectuar un gradiente de depósito entre la entrada (primera cara 11) y la salida (segunda cara 13) de la estructura 10 de material poroso.

20 Un tercer modo de realización corresponde al segundo modo de realización con la utilización de un cono de activación de proceso 16 dispuesto por encima del soporte 15. La estructura 10 está en ese caso completamente atravesada por el flujo gaseoso 12, lo que permite obtener un depósito homogéneo sobre toda la altura de la estructura 10.

El procedimiento de la invención comprende las siguientes etapas:

- una primera etapa de depósito de una pre-capa compuesta por uno o varios óxidos o "washcoat" en forma de una película continua o discontinua de espesor generalmente superior a 20, 50 nm, e incluso 300 nm;

25 - una segunda etapa de dispersión de metal noble o no noble, en forma de nanopartículas de diámetro generalmente inferior a 20 nm, sobre el "washcoat" previamente depositado, con una dispersión del orden de 50 partículas por μm^2 ;

- eventualmente, una tercera etapa de estabilización de los depósitos catalíticos mediante tratamiento térmico, por ejemplo bajo atmósfera controlada (vacío o presión parcial de un gas como O_2 , H_2 , Ar).

30 En la primera etapa, la superficie de reacción puede ser aumentada considerablemente mediante la aplicación de un "washcoat" homogéneo de gran superficie específica. Este "washcoat" puede estar compuesto por uno o varios óxidos mixtos de naturaleza diferente (Al_2O_3 , CeO_2 - ZrO_2 , BaO_2 , zeolita, TiO_2 / V_2O_5 , etc.).

35 En la segunda etapa, el metal noble o no noble es el componente principal del catalizador depositado sobre el "washcoat", lo que permite en particular disminuir las energías de activación de las reacciones. Este componente es, por lo general, platino (Pt) o paladio (Pd); además, estos materiales presentan una buena estabilidad. Otros metales nobles pueden ser utilizados dependiendo de las aplicaciones previstas (Rh (rodio), Au (oro) o no nobles (Ag, Cu...)). La técnica de depósito en fase vapor permite el depósito de capas delgadas a partir de precursores órgano-metálicos o de sales metálicas. De ese modo es posible elaborar una capa activa homogénea ("washcoat") compuesta por óxidos mixtos, o bien depositar de manera densa o dispersada metales nobles sobre soportes macroporosos (CVD) en un mismo reactor adaptado al medio de reacción en lo que se refiere a los materiales de fabricación.

45 El procedimiento de la invención permite sintetizar sistemas catalíticos compuestos por capas delgadas continuas y discontinuas depositadas en el seno de una estructura de material poroso. Éste permite una mejora real desde el punto de vista de la infiltración de substratos catalíticos y de su estabilización (tratamiento térmico *in situ*) con vistas a su integración.

50 Un procedimiento de ese tipo es "apropiado" puesto que utiliza muy pocos solventes orgánicos y permite recuperar productos puros y secos que eventualmente pueden ser reciclados a continuación. Además, resulta poco apremiante en términos de recubrimiento de geometrías complejas tales como los soportes utilizados en el sector del tratamiento de los efluentes gaseosos (espumas o nidos de abeja cerámicos...).

En relación con los procedimientos convencionales de depósito CVD de catalizadores, el procedimiento de la invención permite la elaboración de un impregnador o "washcoat" a continuación de la dispersión de metales nobles o no nobles en un mismo reactor, en el seno de una estructura 3D de

material poroso. Este procedimiento permite igualmente una fabricación en un solo recinto de sistemas catalíticos completos que encuentran aplicaciones directas en el sector del tratamiento del aire (por ejemplo, tratamiento de los COV, NOx, para los recipientes catalíticos) para la generación de hidrógeno mediante reformado, o para los materiales de almacenaje del hidrógeno.

5 El reactor CVD utilizado en tal caso puede tener una geometría específica con una llegada de los gases reactivos por la parte inferior del reactor, como se describe en el documento referenciado con [3], y como se ha ilustrado en la Figura 3. Las estructuras a revestir se encuentran así suspendidas por encima del flujo de gas, lo que permite evitar cualquier contaminación por parte de las partículas que, en esta configuración, vuelven a caer por gravedad. Además, un horno tubular montado sobre corredera, 10 permite regular el gradiente térmico, lo que permite hacer el depósito, de manera selectiva, sobre una parte o toda la altura de un soporte microporoso, calentar de manera homogénea el soporte o crear un gradiente térmico.

15 Las Figuras 2A, 2B y 3 ilustran un ejemplo de soporte circular 15 de Inconel, por ejemplo de 80 mm de diámetro y de 10 mm de altura. Este soporte 15 está perforado con aberturas, por ejemplo canales cilíndricos 17 de 2 mm de diámetro, cuyos centros están separados 5 mm, y una abertura 18 en forma de canal que termina en un cono en su centro. Un soporte de ese tipo permite, por una parte, una infiltración mejorada de las estructuras porosas y, por otra parte, una buena inercia térmica. El cono de activación de flujo 16, tal como el que se ha ilustrado en la Figura 1C, permite que la totalidad del flujo gaseoso 12 20 atraviese la estructura 10 de material poroso. La expansión del gas en el seno de esta estructura 10 puede ser ajustada modificando la distancia D (de 1 a 20 mm) entre el soporte 15 y la estructura 10. La referencia 20 designa las paredes del reactor CVD.

25 En el caso de una aplicación, por ejemplo en los recipientes cilíndricos, la estructura porosa puede tener dimensiones más importantes (típicamente, diámetro de 145 mm, altura de 100 mm). Al ser la porosidad del material la misma que para las estructuras más pequeñas, el tamaño de las aberturas del soporte es también del mismo orden de magnitud que las del soporte de las estructuras pequeñas.

30 En variantes de realización ventajosas, el soporte 15 puede comprender dos sub-soportes 30 y 31 superpuestos, en los que las reparticiones de las aberturas son diferentes. Uno de los sub-soportes, por ejemplo el sub-soporte 31, puede ser amovible e intercambiable, lo que permite adaptar la repartición total del soporte a la aplicación prevista. En efecto, se puede desear la selección de ciertas aberturas ya sea para impedir el depósito en ciertos poros, o ya sea para depositar tipos de partículas diferentes según los poros.

35 De esa manera, en un primer modo de realización ilustrado en la Figura 5, en una primera etapa, los sub-soportes 30 y 31 están superpuestos, lo que permite realizar el rellenado de los poros de la estructura 10, en la vertical de primeros canales A, para un primer material. En una segunda etapa, se sustituye el sub-soporte 31 por el sub-soporte 31', lo que permite realizar el rellenado de los poros de la estructura 10, en la vertical de segundos canales B, mediante un segundo material. En un segundo modo de realización ilustrado en la Figura 6, en una primera etapa, se realiza un depósito con los dos sub-soportes 30 y 31, lo que permite un rellenado de los poros de la estructura 10 en la vertical de los primeros canales A por medio de un primer material. En una segunda etapa, al ser quitado el sub-soporte 40 31, se realiza el rellenado de los poros de la estructura 10 en la vertical de los primeros y segundos canales A y B mediante un segundo material.

Se puede considerar igualmente un mismo soporte 15, desplazando la estructura 10 con relación a la repartición de las aberturas de este soporte (por ejemplo, por rotación).

45 Por último, colocando la estructura 10 a una altura D ajustable por encima del soporte 15 que presenta las aberturas, la repartición del depósito en los poros puede ser fácilmente modulable por ajuste de esta altura (como en el caso en que el soporte no está perforado), sin cambiar de soporte.

50 La estructura 10 permite igualmente ser inclinable según un ángulo α (por ejemplo de 1° a 15°) con relación a la normal a la superficie del soporte 15. Una inclinación tal de la estructura 10 permite generar turbulencias en el seno de los canales 17 que conducen a un depósito en gradiente o localizado (únicamente en el centro de la estructura 10). Tales depósitos permiten mejorar los rendimientos teóricos de los catalizadores como se describe en el documento referenciado con [4].

Ejemplo de modo de realización

En un ejemplo de realización, la estructura 10 de material poroso es una estructura cerámica de tipo nido de abejas, espuma cerámica, o cualquier otra estructura geométrica compleja.

55 Esta estructura densa o macroporosa puede ser de cordierita ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 5\text{MgO}$), de carburo de silicio (SiC), de alúmina de titanio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$), de alúmina zircona ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$)...

Se tiene entonces las etapas siguientes:

- depósito de una capa delgada homogénea de “washcoat” que puede estar compuesta de óxidos mixtos de naturaleza diferente (Al_2O_3 , CeO_2 - ZrO_2 , BaO_2 , zeolita, $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$, etc.),

5 - depósito químico en fase vapor, que consiste en dispersar metales nobles o no nobles (catalizadores) sobre el “washcoat”, pudiendo los metales nobles ser de naturaleza diferente según el tipo de catálisis prevista (Pt, Pt/Rh, Ag/Pt/Rh, Ag, Au...).

El tamaño de las partículas obtenidas oscila entre 3 y 200 nm, según se ha ilustrado en las Figuras 4A y 4B, en función del índice de carga (contenido) de Ag entre 20 y 4000 ppm.

10 Resulta interesante constatar que para cada índice de Ag, el valor del tamaño de las partículas a mitad de la altura de las aberturas del soporte (Figura 4A), es sensiblemente igual al valor medio calculado en toda la altura de las aberturas (Figura 4B): el depósito es por tanto homogéneo en toda la altura de las aberturas.

REFERENCIAS

15 [1] “Promotional effect of SO_2 on the selective catalytic reduction of NO_x with propane/ propene over $\text{Ag}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ” de T.N. Angelidis y N. Kruse (Applied Catalysis B: Environmental 34, 2001, páginas 201-212).

20 [2] “Preparation of beta-coated cordierite honeycomb monoliths by in situ synthesis Utilisation as Pt support for NO_x abatement in diesel exhaust” de A. Bueno Lopez, D. Lozano-Castello, I. Such-Basanez, J.M. Garcia-Cortes, M.J. Illan-Gomez, C. Salinas-Martinez de Lecea (Applied Catalysis B: environmental 58, 2005, páginas 1-7).

[3] “Synthesis and characterization of YBCO thin films grown by injection- MOCVD” de J.P. Sénateur, F. Felten, S. Pignard, F. Weiss, A. Abrutis, V. Bigelyte, A. Teiserskis, Z. Saltyte y B. Vengalis (Journal of Alloys and Compounds 251, 1997, páginas 288-291).

25 [4] “Preparation of axially non-uniform Pd catalytic monoliths by chemical vapour deposition” de Vania Cominos y Asterios Gavriilidis (Applied Catalysis A: General 210 (2001), páginas 381-390).

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento de infiltración de una estructura (10) de material poroso, mediante depósito químico en fase vapor, que comprende dos caras opuestas, estando la primera cara (11) expuesta a un flujo gaseoso (12), estando la segunda cara (12), al menos en parte, libre de cualquier contacto, que se caracteriza porque se dispone un soporte (15) perforado con canales paralelos y dotado de un cono (16) de activación de proceso a la salida de estructura de material poroso con relación al flujo gaseoso, estando esta estructura apoyada sobre, o suspendida por encima de, este soporte.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el soporte (15) es un soporte cilíndrico de Inconel.
- 10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se bascula un ángulo α la estructura (10) de material poroso con relación a la normal del soporte (15), estando α comprendido entre 1° y 15° .
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende las siguientes etapas:
- una primera etapa de síntesis de partículas o de película de óxidos,
 - una segunda etapa de dispersión de al menos un metal noble o no noble, mediante CVD.
- 15 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, en el que el procedimiento va seguido de otra etapa de dispersión de otro metal noble o no noble, mediante CVD.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 4, que comprende una tercera etapa de estabilización de los depósitos mediante tratamiento térmico.
- 20 7.- Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la primera etapa es una etapa de aplicación de una capa de impregnador ("washcoat").
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, en el que el impregnador está compuesto por varios óxidos mixtos de naturaleza diferente, elegidos entre: Al_2O_3 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, BaO_2 , zeolita, $\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 4, en el que, en la segunda etapa, el metal se elige entre: Pt, Pd, Rh, Au, Ag, Cu, Ru.
- 25 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la estructura de material poroso es una estructura cerámica de tipo nido de abejas o espuma cerámica.
- 11.- Dispositivo de infiltración de una estructura (10) de material poroso mediante depósito químico en fase vapor, que comprende dos caras opuestas, estando la primera cara expuesta a un flujo gaseoso (12), y medios de mantenimiento de la segunda cara (12), al menos en parte, libre de cualquier contacto, que se caracteriza porque estos medios de mantenimiento comprenden un soporte (15) perforado con canales paralelos, y dotado de un cono (16) de activación de proceso.
- 30 12.- Dispositivo según la reivindicación 11, en el que el soporte (15) es un soporte cilíndrico de Inconel.
- 35 13.- Dispositivo según la reivindicación 11, que comprende al menos dos sub-soportes (30, 31) superpuestos con reparticiones de aberturas diferentes.

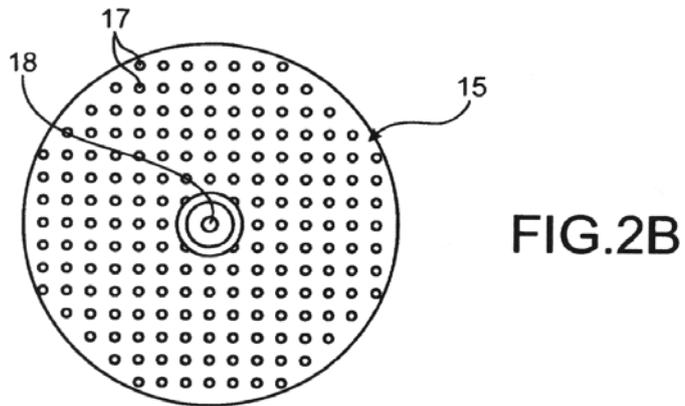
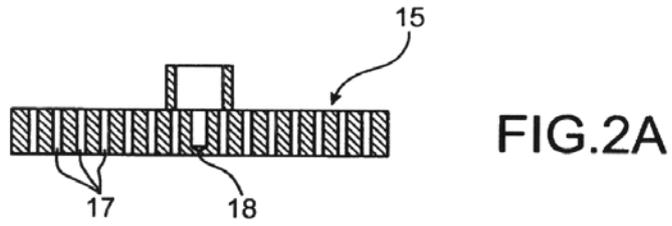
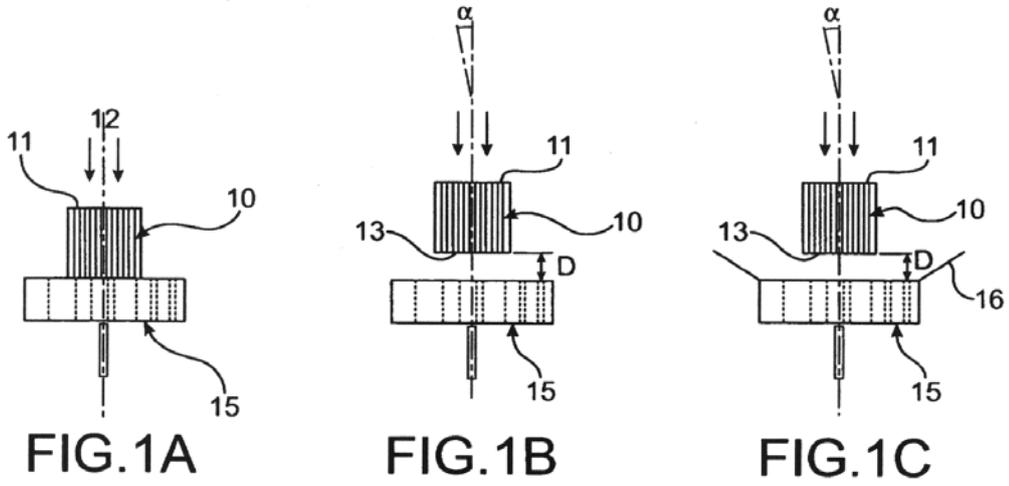


FIG.3

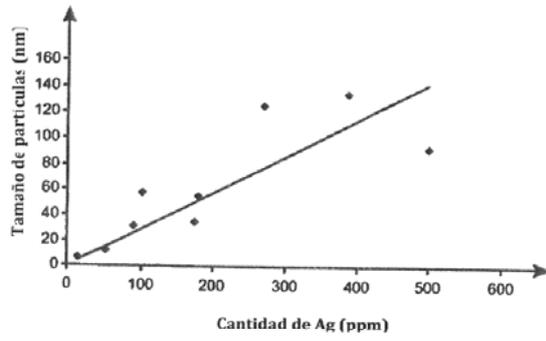
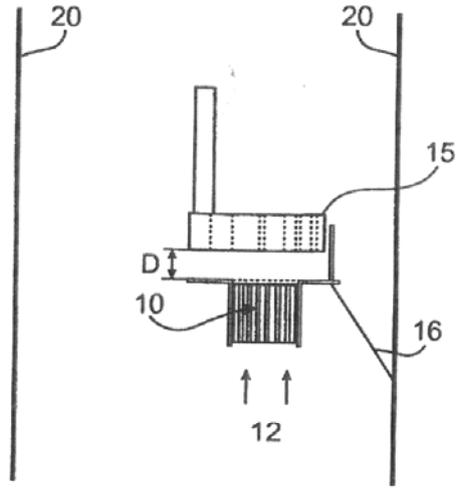


FIG.4A

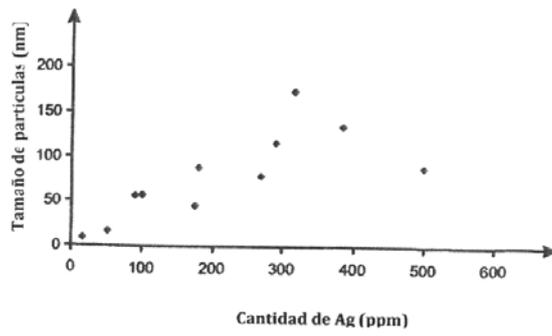


FIG.4B

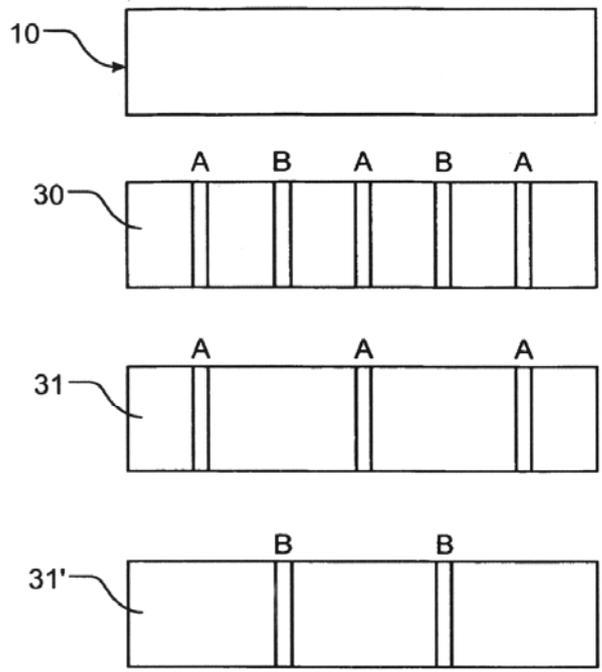


FIG.5

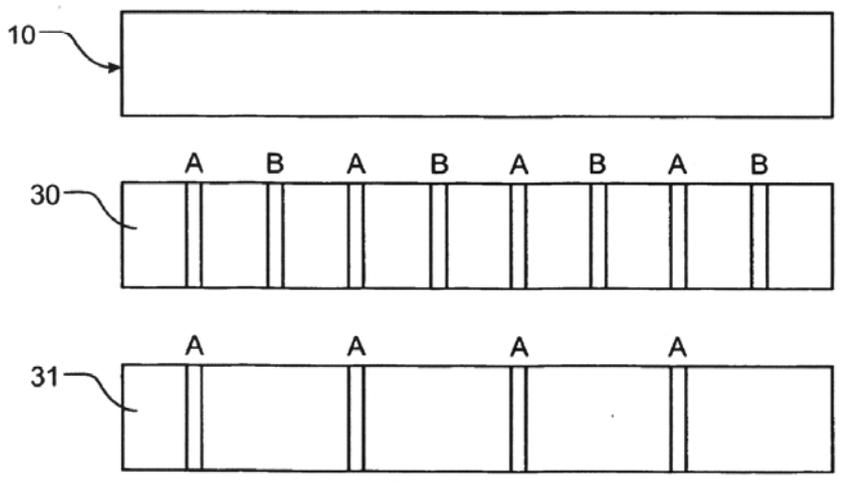


FIG.6