



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00726**

(22) Data de depozit: **26/09/2017**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/08/2020** BOPI nr. **8/2020**

(41) Data publicării cererii:  
**28/06/2019** BOPI nr. **6/2019**

(73) Titular:  
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA  
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI  
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:  
• **PRODANA MARIANA, ALEEA CICEU  
NR.5, BL.5B, SC.1, AP.1, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **IONIȚĂ MIOARA DANIELA, STR. JIULUI  
NR. 6, BL. 6, SC. B, AP. 2, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **PIRVU VALERIU CRISTIAN,  
STR. CĂRĂBUȘULUI NR. 28, BL. 145,  
SC. C, AP. 107, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,  
RO;**

• **GOLGOVICI FLORENTINA,  
ȘOS.ALEXANDRIEI NR.22, BL.PC6, SC.A,  
AP.31, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **ANICĂI LIANA JEANINA,  
STR.BRAȘOVENI NR.3, BL.7, SC.2, AP.59,  
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **PETICĂ AURORA, STR.VALEA BUZĂULUI  
NR.5, BL.G 12, SC.D, AP.38, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **ENĂCHESCU MARIAN, STR. URANUS  
NR. 98, BL. U8, SC. D, ET. 4, AP. 79,  
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**JP 2002129375 (A); US 20020069943 (A);  
US 5993994 (A)**

(54) **PROCEDEU ELECTROCHIMIC DE OBȚINERE A ALIAJELOR  
SnNi DIN LICHIDE IONICE PE BAZĂ DE CLORURĂ  
DE COLINĂ, UTILIZABILE CA ANOZI POROȘI  
NANOSTRUCTURAȚI PENTRU BATERIILE  
CU INTERCALARE IONICĂ**



# RO 133427 B1

1           Invenția se referă la un procedeu electrochimic de obținere a unor aliaje nanostructurate  
2           poroase de aliaje Sn-Ni, având morfologii care permit inserția de ioni de Li sau Mg pentru  
3           utilizare ca anodi în bateriile de tip Li/Mg - ion, utilizând drept electrolit lichide ionice pe bază de  
4           clorură de colină, cu impact minim asupra mediului.

5           Este cunoscută, din cererea de brevet **JP 2002129375 (A)**, o metodă de obținere a unui  
6           film de aliaj staniu nichel care include precipitarea unui strat de staniu, urmată de precipitarea  
7           unui strat de nichel pentru a forma un film multistrat, urmată de încălzirea multistrat la  
8           temperatura predeterminată. Dezavantajul acestui procedeu constă în necesitatea utilizării mai  
9           multor etape pe parcursul sintezei.

10           De asemenea, sunt cunoscute, din brevetul **US 6136107**, depuneri electrochimice  
11           succesive de nichel și staniu, utilizând electroliți apoși de tip clorură, respectiv fluoborat, iar  
12           ulterior se aplică o etapă de iradiere laser pentru a forma faza stabilă Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> prin difuzia  
13           staniului în stratul de nichel.

14           Sunt cunoscute, din brevetul **US 5993994 (A)**, depuneri electrochimice succesive de  
15           nichel și staniu, utilizând electroliți apoși tip clorură, apoi se aplică o etapă de tratament termic  
16           în domeniul 300...600°C, timp de 6 h, pentru a forma faze stabile de NiSn și/ Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>.

17           Este cunoscut faptul că materialele metalice pe bază de Sn reprezintă, în ultimii ani,  
18           alternative atractive pentru fabricarea anozilor în cazul bateriilor fie de tip litiu-ion, fie de tip  
19           magneziu-ion, furnizând ulterior capacități de stocare superioare materialelor clasice utilizând  
20           electroliți convenționali. De asemenea, utilizarea materialelor pentru anod constituite dintr-un  
21           singur element conduc la extindere volumică în timpul încărcării sau a încorporării de cation,  
22           ceea ce are drept consecință o stabilitate scăzută în timpul ciclării.

23           Pentru eliminarea acestui dezavantaj, este recomandabilă construirea anozilor metalici  
24           utilizând aliaje binare ale staniului, de exemplu Sn-Ni, al doilea element fiind un element inert  
25           care formează o rețea stabilă, stabilizând structura electrodului și îmbunătățind capacitatea de  
26           retenție.

27           Structura și morfologia aliajelor de staniu reprezintă alți factori cu influență asupra  
28           performanței electrochimice a electrodului, fiind de obicei recomandabile aliaje nanostructurate  
29           cu suprafață specifică/porozitate ridicată, realizabilă prin structuri compuse din nanoparticule  
30           sferice, filiforme sau conice [M. Lu, Y. Tian, Y. Li, W. Li, X. Zheng and B. Huang, *Synthesis  
31           and Characterization of Spherical - Like Tin - Nickel Alloy as Anode for Lithium Ion  
32           Batteries*, Int. J. Electrochem. Sci., 7 (2012) 760; D. Jiang, X. Ma and Y. Fu, *High-  
33           performance Sn-Ni alloy nanorod electrodes prepared by electrodeposition for lithium  
34           ion rechargeable batteries*, J. Appl. Electrochem., 42 (2012) 555; Z. Du, S. Zhang, Y. Xing  
35           and X. Wu, *Nanocone-arrays supported tin-based anode materials for lithium-ion battery*,  
36           J.Power Sources, 196 (2011) 9780].

37           Un nou sistem electrolitic este cel având la bază lichidele ionice cu o bună stabilitate sub  
38           acțiunea apei și a aerului, formate din amestecuri eutectice dintre o sare cuaternară de amoniu,  
39           respectiv clorura de 2-hidroxietil-trimetil-amoniu, cunoscută și drept clorura de colină, și un  
40           compus capabil de a conduce la formarea unor legături de hidrogen, din clasa amidelor (ureea),  
41           alcoolilor (etilenglicol), acizilor carboxilici sau a sărurilor metalice hidratate, cunoscut din **US  
42           2004/0097755 A1**. Aceste sisteme au un impact minim asupra mediului și prețuri accesibile,  
43           fiind în special utilizate pentru electrodepunerea metalelor cu structură nanocristalină.

44           Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea condițiilor optime de  
45           electrodepunere a aliajelor nanostructurate poroase de SnNi dintr-un electrolit pe bază de  
46           lichide ionice.

# RO 133427 B1

Procedeul, conform invenției, elimină dezavantajele procedeelor cunoscute de electrodepunere din electroliți apoși pe bază de cloruri/loruri sau fluoborați, în care procesul de electrodepunere este limitat de fereastra electrochimică îngustă și de degajarea hidrogenului, prin aceea că se utilizează lichidele ionice pe bază de amestecuri eutectice de săruri cuaternare de amoniu și specii donoare de legături de hidrogen, care sunt reciclabile, biodegradabile, nu afectează sănătatea umană și mediul, având o fereastră largă de potențial, stabilitate termică ridicată și presiune de vapori neglijabilă, și constă în aplicarea unui curent continuu constant într-o celulă cu doi electrozi, în care electrolitul este constituit din ILEG, la care se adaugă sărurile metalice hidratate de staniu și nichel cu concentrații în domeniul 0,25...1 M  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  și 0,25...2 M  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , catodul este reprezentat de o folie de Cu având o grosime de minim 0,1 mm, iar anodul este din titan platinat (Pt/Ti), la densități de curent în domeniul 5...20 mA/cm<sup>2</sup>, o temperatură de 60...80°C și o durată a procesului de 30...60 min, obținându-se depozite de aliaj cu minimum 60% Sn și maximum 40% Ni (procente de masă), cu un randament catodic de 90...97%), urmată de un atac anodic controlat, utilizând o soluție apoasă de 0,1M HCl și aplicând o densitate de curent de  $10 \pm 5$  mA/cm<sup>2</sup>, timp de 2...5 min, la temperatura camerei.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje: 17

- este ușor de aplicat, în condiții tehnologice accesibile, cu echipamente simple, fără necesitatea supravegherii permanente a procesului; 19

- este un procedeu cu impact minim asupra mediului, ce utilizează reactivi chimici care nu necesită măsuri speciale de manipulare; clorura de colină este un reactiv care aparține "chimiei verzi", fiind cunoscută și drept vitamina B4, utilizată ca adaos în hrana pasărilor; 21

- permite operarea în condiții atmosferice, deoarece aceste sisteme de lichide ionice nu sunt inflamabile, au o presiune de vapori foarte scăzută, sunt stabile sub acțiunea apei și a oxigenului atmosferic, au viscozități comparabile cu cea a apei și conductibilități ionice de până la 0,1 ( $\Omega \text{ cm}$ )<sup>-1</sup>, nu induc pericole asupra sănătății umane; 23  
25

- permite obținerea unor aliaje nanostructurate poroase de SnNi cu un randament catodic de depunere de 90...97%, datorită minimizării reacției de degajare a hidrogenului; 27

- permite obținerea unor aliaje nanostructurate de SnNi cu morfologie poroasă, a căror compoziție este relativ constantă, independent de valoarea densității de curent aplicate; 29

- permite obținerea unor aliaje nanostructurate poroase de SnNi, având morfologii care permit inserția de ioni de Li sau Mg pentru utilizare ca anodi în bateriile de tip Li/Mg - ion. 31

Depunerile de aliaje nanostructurate poroase de SnNi astfel obținute au fost caracterizate din punct de vedere al structurii prin difracție de raze X, al morfologiei și compoziției prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) asociată cu analiza elementală EDX și al inserției/dezinsertiei ionilor de Mg prin voltametrie ciclică, înregistrând voltamogramele într-un electrolit pe bază de amestecuri eutectice de clorură de colină:uree cu un conținut de 0,5 M  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , la temperatura camerei în condiții staționare, față de un contraelectrod de Mg și un electrod de referință din Mg. 33  
35  
37  
39

Se prezintă, în continuare, două exemple nelimitative de realizare a procedurii conform invenției, în legătură cu fig. 1...6, care reprezintă: 41

- fig. 1, difractograma de raze X a aliajului de SnNi depus electrochimic dintr-un electrolit de tip ILEG conținând concentrații echimolare ale speciilor metalice, respectiv 0,5 M  $\text{SnCl}_2$  și 0,5 M  $\text{NiCl}_2$ , la 70°C, timp de 30 min la 10 mA/cm<sup>2</sup>; 43

- fig. 2, micrografii SEM pentru aliajele de SnNi electrodepușe din electroliți de tip ILEG având un conținut de săruri metalice de: (a) 0,5 M  $\text{NiCl}_2$  + 0,5 M  $\text{SnCl}_2$  și (b) 0,67 M  $\text{SnCl}_2$  + 0,33 M  $\text{NiCl}_2$ , la o temperatură de 70°C, timp de 30 min, aplicând o densitate de curent de 10 mA/cm<sup>2</sup>; 45  
47

# RO 133427 B1

1 - fig. 3, spectre EDX evidențind analiza elementală a depozitelor de aliaj SnNi  
electrodepuse din electroliți de tip ILEG având un conținut de săruri metalice de: (a) 0,5 M NiCl<sub>2</sub>  
3 + 0,5 M SnCl<sub>2</sub> și (b) 0,67 M SnCl<sub>2</sub> + 0,33 M NiCl<sub>2</sub>, la o temperatură de 70°C, timp de 30 min,  
aplicând o densitate de curent de 10 mA/cm<sup>2</sup>;

5 - fig. 4, (a) micrografii SEM pentru aliajele de SnNi electrodepuse din electroliți de tip  
ILEG conținând concentrații echimolare ale speciilor metalice de Ni și Sn, după aplicarea unui  
7 atac anodic controlat cu o densitate de curent de 10 ± 5 mA/cm<sup>2</sup>, într-o soluție apoasă de 0,1 M  
HCl timp de 2...5 min, la temperatura camerei; (b) analiza EDX a depozitului obținut;

9 - fig. 5, voltamograme ciclice în electrolit pe bază de eutectic clorură de colină:uree în  
raport molar 1:2 cu un conținut de 0,5 M MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O pentru depozitul de aliaj SnNi: (a) supus  
11 etapei de atac anodic controlat conform exemplului 2 și (b) voltamograme comparative între  
depozitul de aliaj SnNi conform exemplului 1 și exemplului 2 (suprafața electrodului: 0,38 cm<sup>2</sup>);

13 - fig. 6, micrografie SEM și spectru EDX evidențind morfologia și analiza elementală a  
depozitului de aliaj SnNi după ciclare în electrolit pe bază de amestecuri eutectice de clorură  
15 de colină:uree cu un conținut de 0,5 M MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, evidențind prezența încorporării ionilor  
de Mg.

## 17 Exemplul 1

19 Într-o celulă electrochimică de sticlă cu o capacitate de 250 cm<sup>3</sup> se introduc 200 ml de lichid  
ionic format din eutecticul clorură de colină-etilenglicol (1:2 raport molar, notat ILEG), la care  
se adaugă sărurile metalice hidratate, respectiv NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O și SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, având concen-  
21 trațiile conform tabelului. În celula cu amestecul astfel obținut, se introduce un catod sub formă  
rectangulară din folie de cupru având o grosime de 0,1 mm și dimensiuni 70 x 30 mm, astfel  
23 încât, în electrolit, este imersată o suprafață de 18 cm<sup>2</sup>, care a fost pregătit anterior prin degre-  
sare în acetonă, spălare cu apă deionizată, decapare în soluție apoasă HNO<sub>3</sub> 10%, spălare cu  
25 apă deionizată și uscare. Drept contraelectrod (anod), se introduce un electrod din titan platinat,  
poziționat paralel cu electrodul de cupru, iar raportul suprafețelor anod:catod este de minimum  
27 1:1. Se aplică diferite valori ale densității de curent în domeniul 5...20 mA/cm<sup>2</sup> pentru durate de  
depunere între 30...60 min, așa cum este detaliat în tabel.

29 După terminarea procesului electrochimic, electrodul de cupru cu depunerea de aliaj  
SnNi este supus operațiilor de spălare cu apă caldă și etanol, după care se aplică o uscare cu  
31 aer cald. Grosimea de strat a aliajului SnNi electrodepus se determină prin metoda gravimetrică,  
cântărind electrodul de cupru înainte și după terminarea procesului electrochimic.

33 Din tabel se observă că:

35 - la o concentrație totală a sărurilor metalice de 1 M și un raport molar al speciilor meta-  
lice Sn:Ni de 1:1, s-au obținut depuneri metalice, lucioase, aderente și uniforme, la densități de  
curent cuprinse între 5...20 mA/cm<sup>2</sup>. Grosimea straturilor de aliaj este direct proporțională cu  
37 densitatea de curent aplicată și cu durata procesului;

39 - pentru o concentrație totală a sărurilor metalice de 1 M și un raport molar al speciilor  
metalice Sn:Ni de 2:1, s-au obținut depuneri metalice, lucioase, aderente, pentru tot domeniul  
de densități de curent aplicat. Grosimea straturilor de aliaj este direct proporțională cu densita-  
41 tea de curent aplicată și cu durata procesului, iar creșterea concentrației de Sn nu influențează  
semnificativ compoziția aliajului electrodepus.

43 Rezultatele sunt reproductibile pentru probele realizate în condiții similare.

# RO 133427 B1

Compoziția electroliților, parametrii de depunere și caracteristicile finale ale aliajelor SnNi depuse electrochimic, din lichide ionice tip ILEG

Denumire probă	Compoziție electrolit [moli]		Temp [°C]	Densitate de curent [mA/cm <sup>2</sup> ]	Timp electroliză [min]	Grosime de strat [μm]	Compoziție aliaj [% masă]	
	SnCl <sub>2</sub> x 2H <sub>2</sub> O	NiCl <sub>2</sub> x 6H <sub>2</sub> O					Sn	Ni
SnNi 13	0,5	0,5	70 ± 2	9,3	30	10,1	67,78	32,22
SnNi 15	0,5	0,5	70 ± 2	5,1	30	5,7	66,68	33,32
2SnNi 4	0,67	0,33	70 ± 2	10,2	60	19,8	66,97	33,03
2SnNi 5	0,67	0,33	70 ± 2	5,85	60	13,5	66,5	33,5
2SnNi 9	0,67	0,33	70 ± 2	17,3	60	34,5	69,01	30,99

Analiza prin difracție de raze X a depunerii electrochimice de aliaj SnNi rezultate (fig. 1) evidențiază obținerea unui depozit cu un înalt grad de cristalinitate în care a fost identificată prezența fazei Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>. Aplicând formula lui Scherer ( $d = 0,9\lambda/W(\beta\cos\theta)$ ), unde  $\lambda$  este lungimea de undă a radiației X,  $\theta$  este unghiul de difracție și  $\beta$  este lățimea integrală a peak-ului) s-a determinat o dimensiune a particulelor de 11...14,5 nm, confirmând formarea unui material metalic nanocristalin. Analiza prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) a evidențiat prezența unor particule circulare relativ ordonate, având 300...500 nm diametru care acoperă integral suprafața substratului metalic de cupru, la care se pot identifica ușor limitele de grăunți, ca și a unor pori având un diametru de circa 70 nm (fig. 2). A fost determinată compoziția depozitului de aliaj SnNi, utilizând analiza EDX (fig. 3), evidențiindu-se un conținut de 66...69% Sn (procente de masă).

## Exemplul 2

Într-o celulă electrolitică de sticlă cu o capacitate de 250 cm<sup>3</sup> se introduc 200 ml de lichid ionic format din eutecticul clorură de colină-etilenglicol (1:2 raport molar, notat ILEG), la care se adaugă sărurile metalice hidratate, respectiv NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O și SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, în concentrații echimolare de 0,5 M. În celula cu amestecul astfel obținut se introduce un catod sub formă rectangulară din folie de cupru având o grosime de 0,1 mm și dimensiuni 70 x 30 mm, astfel încât, în electrolit, este imersată o suprafață de 18 cm<sup>2</sup>, care a fost pregătit anterior așa cum a fost precizat în exemplul 1. Drept contraelectrod (anod), se introduce un electrod din titan platinat, poziționat paralel cu electrodul de cupru, iar raportul suprafețelor anod:catod este de minimum 1:1. Se aplică o densitate de curent de 10 mA/cm<sup>2</sup> timp de 30 min.

După terminarea procesului electrochimic, electrodul de cupru cu depunerea de aliaj SnNi se spală cu apă caldă și etanol, se aplică o uscare cu aer cald, după care electrodul astfel pregătit se supune unei etape suplimentare de atac anodic controlat într-o soluție de HCl 0,1 M, timp de 2...5 min la temperatura camerei, în condiții staționare. Depozitul de aliaj SnNi astfel obținut evidențiază în micrografia SEM prezența unor pori mai largi, cu un diametru de circa 200...250 nm (fig. 4) și un conținut de Sn mai mic cu 1...2% (procente de masă), ceea ce se

# RO 133427 B1

1 materializează printr-o porozitate suplimentară. Electrocul de aliaj SnNi astfel obținut se  
utilizează pentru determinarea procesului electrochimic de inserție/dezinscriție a ionilor de Mg  
3 prin voltametrie ciclică, înregistrând voltamogramele într-un electrolit pe bază de amestecuri  
eutectice de clorură de colină:uree cu un conținut de 0,5 M  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , la temperatura  
5 camerei în condiții staționare, față de un contraelectrod de Mg și un electrod de referință din Mg  
(fig. 5). Pentru comparație, a fost înregistrată și voltamograma ciclică în cazul unui electrod de  
7 aliaj SnNi pregătit în condiții similare, însă fără aplicarea etapei de atac anodic. Electrocul de  
cupru cu depunerea poroasă de aliaj SnNi obținută prin atac anodic prezintă valori ale curentului  
9 catodic atribuit procesului de inserție al ionului de Mg, de 190...250  $\mu A/cm^2$ , mai mari față de  
electrodul de cupru cu depunere de aliaj SnNi realizată conform exemplului 1, pentru care  
11 valorile sunt în domeniul 38...55  $\mu A/cm^2$ . Creșterea numărului de cicluri determină o creștere  
a curentului catodic datorat inserției de ioni Mg.

13 Electrocul de aliaj SnNi preparat conform exemplului 2 se supune la 5 cicluri de  
încărcare-descărcare la 0,5 mA, 30 min într-un electrolit pe bază de eutectic clorură de  
15 colină:uree cu un conținut de 0,5 M  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , după care se verifică integritatea și capacita-  
tea de intercalare a ionului de Mg prin microscopie SEM și analiza EDX (fig. 6). Din determina-  
17 rile EDX se constată inserția ionilor de Mg în structura electrodului într-o proporție de  
0,51...0,98% Mg (procente de masă).

# RO 133427 B1

## Revendicări

1. Procedeu electrochimic de obținere a anozilor poroși nanostructurați de aliaj SnNi, **caracterizat prin aceea că**, prin aplicarea unui curent constant, la densități de curent în domeniul 5...20 mA/cm<sup>2</sup>, la o temperatură de 60...80°C și o durată a procesului de 30...60 min, într-un mediu electrolitic cu impact minim asupra mediului, pe bază de amestecuri eutectice clorură de colină-etilenglicol cu raport molar de 1:2, la care se adaugă 0,25...1 M NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O și 0,25...2 M SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, se obține la catod un depozit de aliaj SnNi cu un randament catodic de 95...97%, care, prin aplicarea unui atac anodic controlat în 0,1 M HCl, la 10 ± 5 mA/cm<sup>2</sup>, timp de 2...5 min, formează o nanostructură poroasă. 1
2. Anozii poroși nanostructurați de aliaj SnNi, obținuți conform procedurii de la revendicarea 1, **caracterizați prin aceea că** au o compoziție este cuprinsă între 60...68% Sn și 32...40% Ni în procente de masă, având pori cu diametrul de 200...250 nm, care asigură inserția/dezinsertia ionilor de Mg, cu păstrarea integrității depozitului și se prezintă sub formă de depuneri metalice aderente și uniforme, a căror grosime crește odată cu creșterea densității de curent și a duratei procesului. 3

(51) Int.Cl.

*C25D 3/56* (2006.01);

*H01M 2/20* (2006.01)

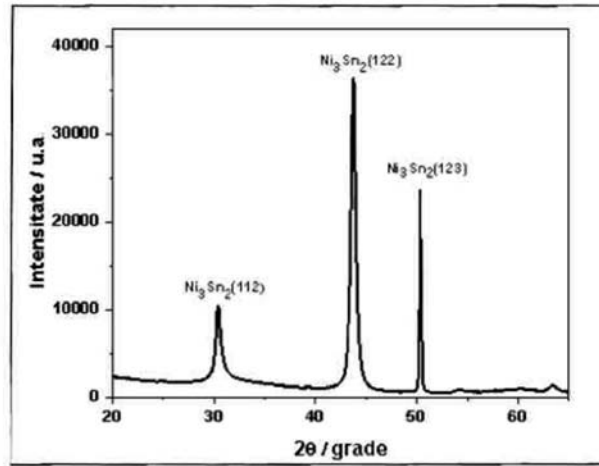
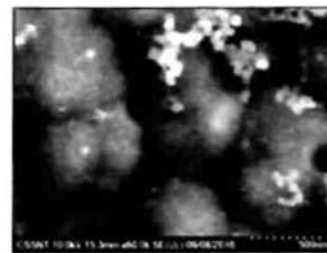
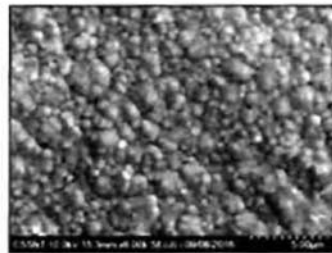
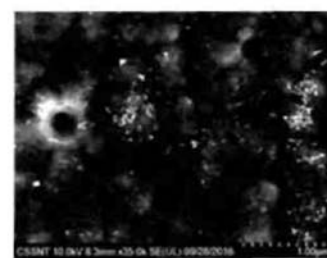
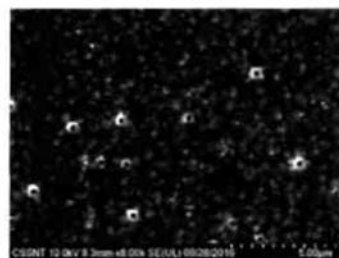


Fig. 1



(a)



(b)

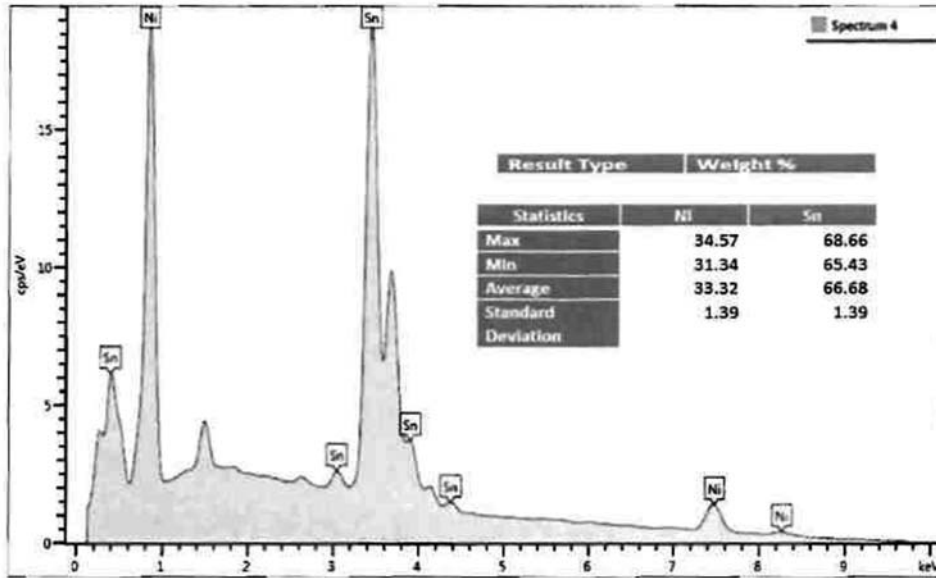
Fig. 2



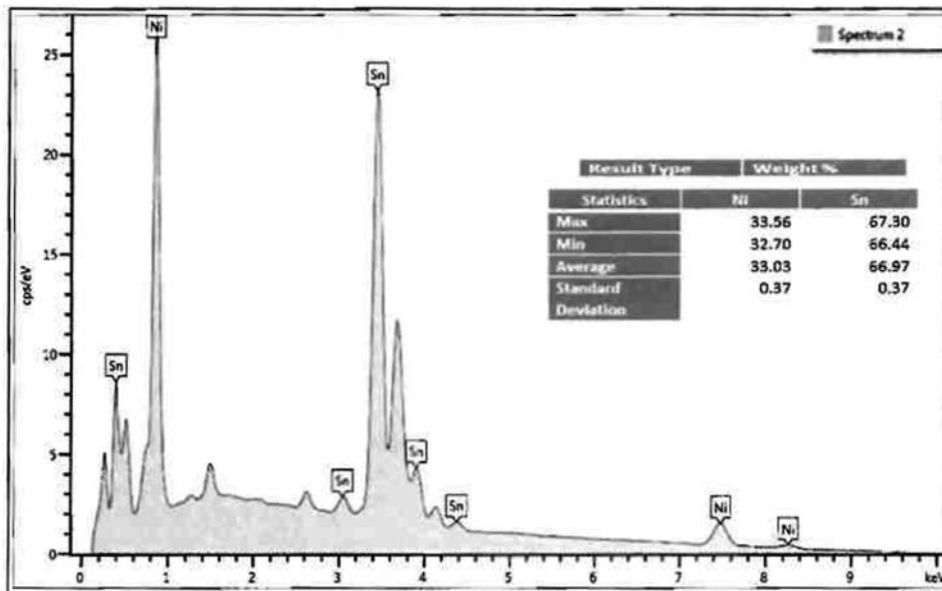
(51) Int.Cl.

C25D 3/56 (2006.01);

H01M 2/20 (2006.01)



(a)



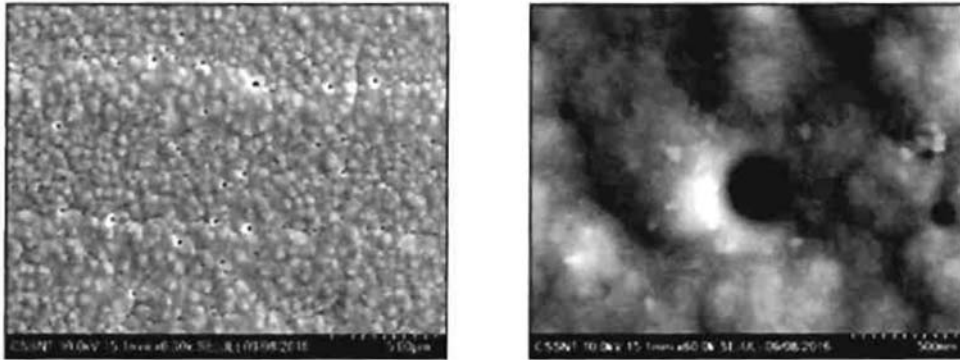
(b)

Fig. 3

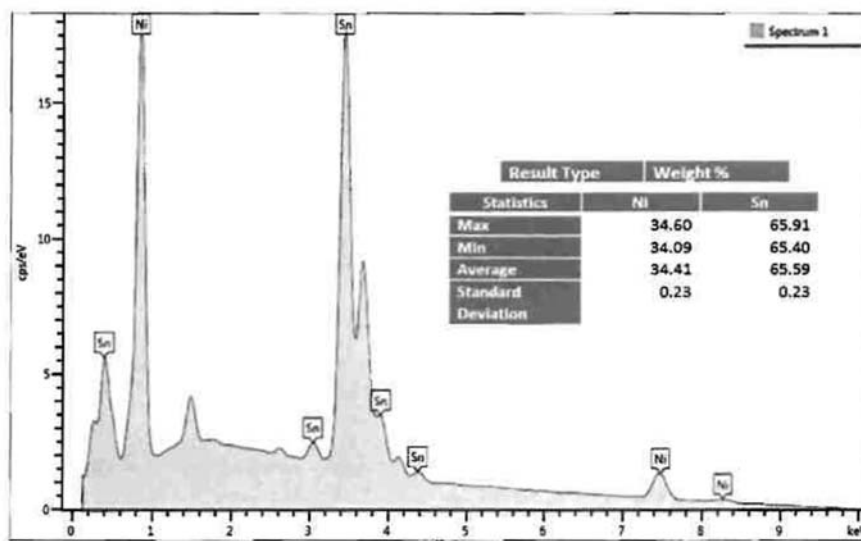
(51) Int.Cl.

**C25D 3/56** (2006.01);

**H01M 2/20** (2006.01)



(a)



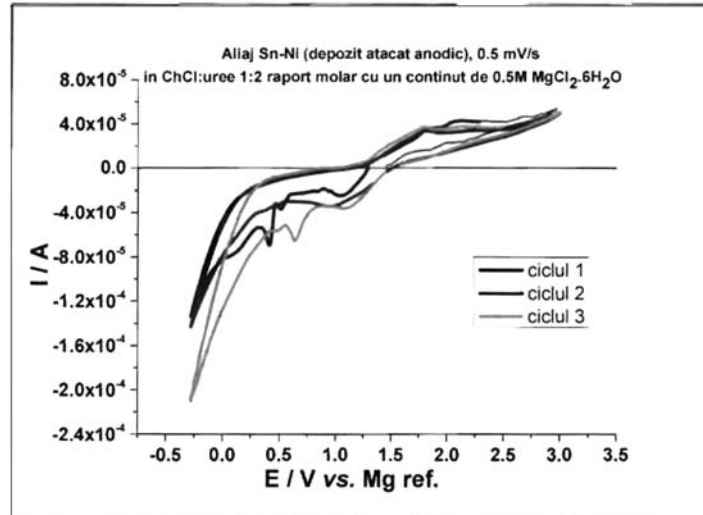
(b)

**Fig. 4**

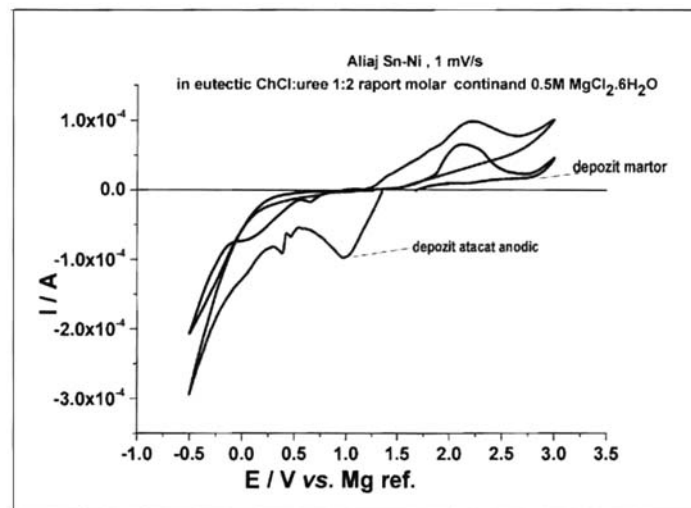
(51) Int.Cl.

**C25D 3/56** (2006.01);

**H01M 2/20** (2006.01)



(a)



(b)

Fig. 5

(51) Int.Cl.

**C25D 3/56** (2006.01);

**H01M 2/20** (2006.01)

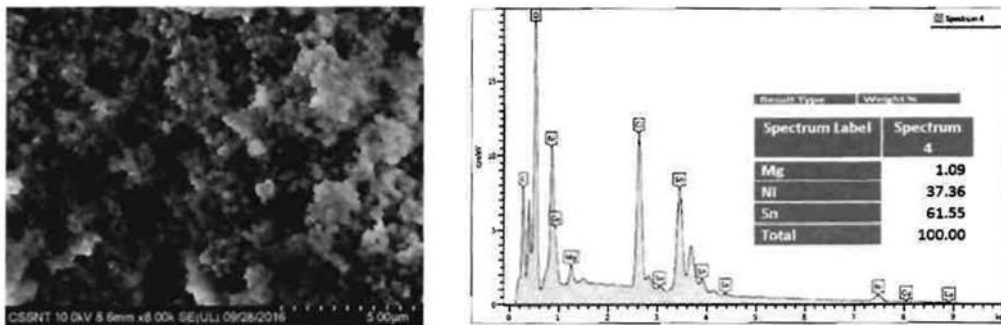


Fig. 6

