



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114787401 B

(45) 授权公告日 2023. 09. 12

(21) 申请号 202080062306.3

(22) 申请日 2020.09.07

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114787401 A

(43) 申请公布日 2022.07.22

(30) 优先权数据
2019-163326 2019.09.06 JP
2019-172247 2019.09.20 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2022.03.03

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/033824 2020.09.07

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/045230 JA 2021.03.11

(73) 专利权人 株式会社泰库诺瓦
地址 日本东京都

(72) 发明人 高桥亮人 蜂须贺让二 古山雄一

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
专利代理师 王洋

(51) Int.Cl.
C22C 16/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

(56) 对比文件
CN 1829567 A, 2006.09.06
JP H02179836 A, 1990.07.12
DE 68909590 D1, 1993.11.04
GB 2077487 A, 1981.12.16
US 2002088965 A1, 2002.07.11
US 2009186211 A1, 2009.07.23
US 5654246 A, 1997.08.05

审查员 单嘉立

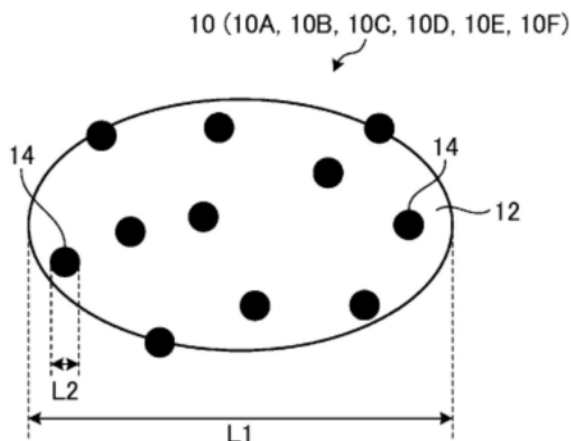
权利要求书2页 说明书20页 附图13页

(54) 发明名称

纳米复合金属材料 and 纳米复合金属材料的
制造方法

(57) 摘要

纳米复合金属材料 and 纳米复合金属材料的
制造方法。本发明的实施方式涉及纳米复合金属材料
和纳米复合金属材料的制造方法。纳米复合金属材料
由以Zr构成的载体和担载于载体的二元金属粒子构成。
二元金属14由Cu和Ni构成,载体的氧化度大于31%且
为100%以下。将上述纳米复合金属材料配置在热反应
装置的反应炉内,使上述反应炉内为真空状态后,向上
述反应炉内供给氢气和氖气中的至少任一种,并且利用
上述热反应装置所具备的加热机构将上述反应炉内加
热到250℃~350℃的温度范围,在此情况下,通过与
将氧化锆珠的不发热空白试样填装到上述反应炉而得
的热量校正试验数据进行比较而算出的上述纳米复合
金属材料的过剩热为100W/kg以上。



1. 一种纳米复合金属材料,由以Zr构成的载体和担载于所述载体且由Cu和Ni构成的二元金属粒子构成,

所述载体的氧化度大于31%且为100%以下,

将所述纳米复合金属材料配置在热反应装置的反应炉内,使所述反应炉内为真空状态后,向所述反应炉内供给氢气和氩气中的至少任一种,并且利用所述热反应装置所具备的加热机构将所述反应炉内加热到250℃~350℃的温度范围,在此情况下,通过与将氧化锆珠的不发热空白试样填装到所述反应炉而得的热量校正试验数据进行比较而算出的所述纳米复合金属材料的过剩热为100W/kg以上。

2. 根据权利要求1所述的纳米复合金属材料,其中,Cu与Ni的原子数比为1:7~1:15的范围,且Ni与Zr的原子数比为1:2~1:4的范围。

3. 一种纳米复合金属材料,由以Zr构成的载体和担载于所述载体且由Pd和Ni构成的二元金属粒子构成,

所述载体的氧化度为3%~100%,

将所述纳米复合金属材料配置在热反应装置的反应炉内,使所述反应炉内为真空状态后,向所述反应炉内供给氢气和氩气中的至少任一种,并且利用所述热反应装置所具备的加热机构将所述反应炉内加热到250℃~350℃的温度范围,在此情况下,通过与将氧化锆珠的不发热空白试样填装到所述反应炉而得的热量校正试验数据进行比较而算出的所述纳米复合金属材料的过剩热为40W/kg以上。

4. 根据权利要求3所述的纳米复合金属材料,其中,Pd与Ni的原子数比为1:7~1:15的范围,且Ni与Zr的原子数比为1:2~1:4的范围。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的纳米复合金属材料,其中,所述纳米复合金属材料的体积平均粒径为0.01mm~1mm的范围。

6. 一种纳米复合金属材料的制造方法,具有如下工序:

加热工序,将由Cu、Ni和Zr构成的非晶态金属经粉碎处理而得的微小金属粒子在200℃~450℃进行加热;

氢吸留工序,向所述微小金属粒子供给氢气和氩气中的至少任一种,使其吸留氢和氩中的至少任一种;

反应工序,将吸留有氢和氩中的至少任一种的所述微小金属粒子加热到200℃~450℃;以及

再煅烧工序,将所述微小金属粒子在300℃~600℃进行再煅烧。

7. 一种纳米复合金属材料的制造方法,具有如下工序:

加热工序,将由Pd、Ni和Zr构成的非晶态金属经粉碎处理而得的微小金属粒子在200℃~450℃进行加热;

氢吸留工序,向所述微小金属粒子供给氢气和氩气中的至少任一种,使其吸留氢和氩中的至少任一种;以及

反应工序,将吸留有氢和氩中的至少任一种的所述微小金属粒子加热到200℃~450℃;以及

再煅烧工序,将所述微小金属粒子在300℃~600℃进行再煅烧。

8. 根据权利要求6或7所述的纳米复合金属材料的制造方法,其中,将所述加热工序、所

述氢吸留工序和所述反应工序依次反复规定次数。

9. 根据权利要求8所述的纳米复合金属材料的制造方法, 其中, 在将所述加热工序、所述氢吸留工序和所述反应工序反复所述规定次数后, 具有所述再煅烧工序。

10. 根据权利要求9所述的纳米复合金属材料的制造方法, 其中, 将所述加热工序、所述氢吸留工序和所述反应工序反复所述规定次数后实施所述再煅烧工序的工序作为1个循环, 反复所述循环规定次数。

纳米复合金属材料 and 纳米复合金属材料的制造方法

[0001] 本申请是国际申请PCT/JP2020/033824(国际申请日:2020年9月7日)进入中国国家阶段的申请,通过参照的方式将上述国际申请援引于本说明书。此外,本申请以日本专利申请2019-163326(申请日:2019年9月6日)和日本专利申请2019-172247(申请日:2019年9月20日)为基础,享有该申请的优先权。本申请通过参照该申请而包含将该申请的全部内容。

技术领域

[0002] 本发明的实施方式涉及纳米复合金属材料和纳米复合金属材料的制造方法。

背景技术

[0003] 公开了用于金属纳米粒子与氢的放热反应的技术。例如,公开了通过向表面形成有由氢吸留金属构成的多个金属纳米凸部的反应体供给氢气,从而使放热反应发生的技术。

发明内容

[0004] 然而,以往的技术中,很难实现基于与氢的放热反应的放热量增大。

[0005] 本发明鉴于上述而进行的,目的在于提供能够实现基于与氢的放热反应的放热量增大的、纳米复合金属材料和纳米复合金属材料的制造方法。

[0006] 实施方式的纳米复合金属材料由以Zr构成的载体和担载于上述载体且由Cu和Ni构成的二元金属粒子构成,上述载体的氧化度大于31%且为100%以下。此外,将上述纳米复合金属材料配置在热反应装置的反应炉内,使上述反应炉内为真空状态后,向上述反应炉内供给氢气和氩气中的至少任一种,并且利用上述热反应装置所具备的加热机构将上述反应炉内加热到250℃~350℃的温度范围,在此情况下,通过与将氧化锆珠的不发热空白试样填装到上述反应炉而得的热量校正试验数据进行比较而算出的上述纳米复合金属材料的过剩热为100W/kg以上。

[0007] 根据实施方式的纳米复合金属材料和纳米复合金属材料的制造方法,能够实现与氢的放热反应所致的放热量增大。

[0008] 实施方式的纳米复合金属材料由以Zr构成的载体和担载于上述载体且由Pd和Ni构成的二元金属粒子构成,上述载体的氧化度为3%~100%。此外,将上述纳米复合金属材料配置在热反应装置的反应炉内,使上述反应炉内为真空状态后,向上述反应炉内供给氢气和氩气中的至少任一种,并且利用上述热反应装置所具备的加热机构将上述反应炉内加热到250℃~350℃的温度范围,在此情况下,通过与将氧化锆珠的不发热空白试样填装到上述反应炉而得的热量校正试验数据进行比较而算出的上述纳米复合金属材料的过剩热为40W/kg以上。

[0009] 根据实施方式的纳米复合金属材料和纳米复合金属材料的制造方法,能够实现与氢的放热反应所致的放热量增大。

附图说明

- [0010] 图1是表示实施方式的纳米复合金属材料的一个例子的示意图。
- [0011] 图2是实施方式的纳米复合金属材料 and 纳米复合金属材料的煅烧工序的一个例子的说明图。
- [0012] 图3是表示实施方式的热反应装置的一个例子的示意图。
- [0013] 图4是表示实施方式的纳米复合金属材料的制造方法的顺序的一个例子的流程图。
- [0014] 图5是表示实施方式的纳米复合金属材料的制造方法的顺序的一个例子的流程图。
- [0015] 图6是实施例的CNZ7r的电子显微镜照片。
- [0016] 图7是表示显示实施例的微小金属粒子和纳米复合金属材料的放热量与氧化度的关系的测定结果的图。
- [0017] 图8是表示显示实施例的微小金属粒子和纳米复合金属材料的放热量的测定结果的图。
- [0018] 图9是表示实施例的CNZ7r#1-2的放热量的变化的图。
- [0019] 图10是表示实施例的CNZ7r#2-2的放热量的变化的图。
- [0020] 图11是表示实施例的CNZ7r#2-4的放热量的变化的图。
- [0021] 图12是表示实施例的PNZ10r#1-4的放热量的变化的图。
- [0022] 图13是表示实施例的PNZ10r#2-2的放热量的变化的图。
- [0023] 图14是表示显示实施例的CNZ7、CNZ7R、CNZ7RR、CNZ7RRR的放热量与煅烧次数的关系的测定结果的图。
- [0024] 图15是表示显示实施例的PNZ10、PNZ10R、PNZ10RR、PNZ10RRR的放热量与煅烧次数的关系的测定结果的图。

具体实施方式

- [0025] 以下,对本发明的实施方式进行说明。
- [0026] 本实施方式的纳米复合金属材料是由以陶瓷构成的载体和担载于载体且由镍(Ni)与Cu或钯(Pd)构成的二元金属粒子所构成的金属复合材料。
- [0027] 图1是表示本实施方式的纳米复合金属材料10的一个例子的示意图。
- [0028] 例如,纳米复合金属材料10是在载体12的内部和表面担载有二元金属粒子14的构成。应予说明,担载于载体12是指通过煅烧等化学处理,二元金属粒子14凝集或者熔合于载体12的内部和表面的状态。另外,担载于载体12的内部是指担载于载体12的细孔的表面。
- [0029] 载体12由陶瓷构成。详细而言,载体12是在内部和表面具有纳米尺寸的细孔(nano pore)的陶瓷。本实施方式中,纳米尺寸是指2nm~50nm的范围。
- [0030] 构成载体12的陶瓷例如为锆(Zr)、氧化锆(ZrO_2)、介孔二氧化硅、沸石、碳纳米管等。
- [0031] 载体12的外形的形状没有限定。载体12的外形的形状例如可以为球形、椭圆形、多边形等任意形状。
- [0032] 二元金属粒子14担载于载体12的内部和表面。具体而言,二元金属粒子14形成担

载于载体12的内部和表面的细孔的状态。

[0033] 二元金属粒子14是由Cu和Ni、或者Pd和Ni的两种元素构成的金属纳米粒子。详细而言,二元金属粒子14是以Ni为核、以Cu或者Pd为壳的核-壳结构的粒子。

[0034] 二元金属粒子14的外形的形状没有限定。二元金属粒子14的外形的形状例如可以为球形、椭圆形、多边形、直线形、至少一部分扭曲的状态的线绳形状等任意形状。

[0035] 纳米复合金属材料10的体积平均粒径至少包含0.01mm~1mm的范围。纳米复合金属材料10的体积平均粒径更优选至少包含0.05mm~0.3mm的范围。应予说明,纳米复合金属材料10的体积平均粒径还可以包含0.05mm~0.5mm的范围。

[0036] 详细而言,搭载了由Cu和Ni这2种元素构成的二元金属粒子14的由Zr构成的载体12所构成的纳米复合金属材料10的体积平均粒径优选至少包含0.1mm~1.0mm的范围。另外,搭载了由Pd和Ni这2种元素构成的二元金属粒子14的由Zr构成的载体12所构成的纳米复合金属材料10的体积平均粒径优选至少包含0.05mm~1.0mm的范围。

[0037] 在纳米复合金属材料10的结构为图1所示的结构的情况下,纳米复合金属材料10的体积平均粒径表示载体12的体积平均粒径(参照粒径L1)。

[0038] 二元金属粒子14的体积平均粒径例如优选为2nm~50nm的范围,更优选为2nm~20nm的范围,特别优选为2nm~10nm的范围。

[0039] 纳米复合金属材料10和二元金属粒子14的体积平均粒径例如通过以下方法测定。

[0040] 具体而言,使用NEC公司制的产品名:STEM/EDS作为测定装置,通过在200keV电子束扫描的条件下测定元素分布图,以1nm以下的分辨率对纳米复合金属材料10和二元金属粒子14各自的体积平均粒径和形态进行图像解析,由此测定体积平均粒径。

[0041] 本实施方式的纳米复合金属材料10通过后述的制造方法分类为纳米复合金属材料10A、纳米复合金属材料10B、纳米复合金属材料10C、纳米复合金属材料10D、纳米复合金属材料10E、纳米复合金属材料10F、纳米复合金属材料10G、以及纳米复合金属材料10H这8种。这些纳米复合金属材料10A、纳米复合金属材料10B、纳米复合金属材料10C、纳米复合金属材料10D、纳米复合金属材料10E、纳米复合金属材料10F、纳米复合金属材料10G、以及纳米复合金属材料10H的制造方法彼此不同。应予说明,在本实施方式中,将纳米复合金属材料10A、纳米复合金属材料10B、纳米复合金属材料10C、纳米复合金属材料10D、纳米复合金属材料10E、纳米复合金属材料10F、纳米复合金属材料10G、以及纳米复合金属材料10H通称进行说明时,简称为纳米复合金属材料10进行说明。

[0042] 本实施方式的纳米复合金属材料10通过用于与氢的放热反应,能够实现放热量增大。以下,对纳米复合金属材料10A、纳米复合金属材料10B、纳米复合金属材料10C、纳米复合金属材料10D、纳米复合金属材料10E、纳米复合金属材料10F、纳米复合金属材料10G以及纳米复合金属材料10H分别进行详细说明。

[0043] <纳米复合金属材料10A>

[0044] 首先,对纳米复合金属材料10A和纳米复合金属材料10A的制造方法进行说明。

[0045] 纳米复合金属材料10A是由以Zr构成的载体12和搭载于载体12且由Cu和Ni构成的二元金属粒子14构成,并且由Zr构成的载体12的氧化度大于31%且为100%以下的纳米复合金属材料10。应予说明,以下,有时将由Zr构成的载体12简称为载体12进行说明。

[0046] 纳米复合金属材料10A的载体12的氧化度必须大于31%且为100%以下,优选50%

~100%，更优选80%~100%，特别优选90%~100%。

[0047] 纳米复合金属材料10A的氧化度的测定方法后述。

[0048] 纳米复合金属材料10A具有将由Cu、Ni和Zr构成的非晶态金属经粉碎处理而得的微小金属粒子在300℃~600℃进行煅烧，得到纳米复合金属材料10A的煅烧工序。

[0049] 图2是纳米复合金属材料10A和后述的纳米复合金属材料10B的煅烧工序的一个例子的说明图。

[0050] 将使用Zr作为载体12的情况作为一个例子进行说明。应予说明，使用Zr以外的陶瓷作为载体12的情况也可以进行同样的煅烧工序。

[0051] 首先，通过将Cu-Ni-Zr合金利用熔纺法（熔融快速冷却法）进行熔融和快速冷却，制作非晶态金属18。熔纺法是通过将在高温下熔融的合金吹到高速旋转的辊状部件表面，从而以比结晶化时间更短的时间进行快速冷却而得到非晶态（非晶）金属的方法。

[0052] 详细而言，将Cu-Ni-Zr合金用加热炉22A加热而熔融，将熔融的液体供给到旋转的冷却辊22B。熔融的液体通过与旋转的冷却辊22B接触而凝固，制成带状的非晶态金属18。带状的非晶态金属18的厚度通过调整对冷却辊22B的供给量和冷却辊22的旋转速度等，从而调整为例如5μm~50μm的厚度的范围。

[0053] 接着，将非晶态金属18在大气中进行氧化处理。例如，将非晶态金属18投入坩埚24内，在400℃~600℃的温度加热100小时~200小时，从而对非晶态金属18进行氧化处理。通过该氧化处理，得到Zr氧化而成的ZrO₂。

[0054] 接着，进行将氧化处理后的非晶态金属18粉碎的粉碎处理，从而得到微小金属粒子20A。粉碎处理通过自动研钵处理来进行。微小金属粒子20A的体积平均粒径优选至少包含0.05mm~0.3mm的范围。

[0055] 接下来，将微小金属粒子20A在300℃~600℃煅烧，得到纳米复合金属材料10A。应予说明，该煅烧工序的煅烧温度必须为300℃~600℃的范围，优选400℃~500℃的范围，更优选450℃~500℃的范围，特别优选450℃。该煅烧时间优选120小时~180小时的范围。

[0056] 如上所述，通过上述制造方法制造的纳米复合金属材料10A的载体12的氧化度大于31%且为100%以下。

[0057] 纳米复合金属材料10A的氧化度可以通过调整煅烧工序的煅烧温度和煅烧时间来进行调整。

[0058] 在本实施方式中，使用煅烧后的微小金属粒子20A即纳米复合金属材料10A的重量与煅烧前的微小金属粒子20A的重量的比作为纳米复合金属材料10A的载体12的氧化度。具体而言，以在450℃煅烧120小时~180小时的煅烧条件进行煅烧，测定煅烧后的纳米复合金属材料10A相对于煅烧前的重量增加率。算出该重量增加率作为煅烧所致的氧附加量的增加率即氧化度。

[0059] 在载体12由作为陶瓷的Zr构成的情况下，通过上述制造方法制造的纳米复合金属材料10A的组成是：Cu与Ni的原子数比（Cu：Ni）为1：7~1：15的范围，且Ni与Zr的原子数比为1：2~1：4的范围。

[0060] 应予说明，优选纳米复合金属材料10A的组成为上述范围，Cu与Ni的原子数比（Cu：Ni）优选1：7~1：12的范围。另外，Ni与Zr的原子数比可以为1：2~1：4的范围或者1：2~1：3的范围。

[0061] 纳米复合金属材料10A的组成通过调整制作微小金属粒子20A时的装入量即Cu—Ni—Zr合金的原子比(质量比)来调整。

[0062] <纳米复合金属材料10B>

[0063] 对纳米复合金属材料10B和纳米复合金属材料10B的制造方法进行说明。

[0064] 纳米复合金属材料10B是由以Zr构成的载体12和担载于载体12且由Pd和Ni构成的二元金属粒子14所构成,并且由Zr构成的载体12的氧化度为3%~100%的纳米复合金属材料10。

[0065] 纳米复合金属材料10B的由Zr构成的载体12的氧化度必须为3%~100%以下,优选20%~100%,更优选25%~100%。

[0066] 纳米复合金属材料10B具有将由Pd、Ni和Zr构成的非晶态金属经粉碎处理而得的微小金属粒子在300℃~600℃煅烧,得到纳米复合金属材料10B的煅烧工序。

[0067] 使用图2进行说明。应予说明,将使用Zr作为载体12的情况作为一个例子进行说明。应予说明,使用Zr以外的陶瓷作为载体12的情况也可以进行同样的煅烧工序。

[0068] 纳米复合金属材料10B使用Pd—Ni—Zr合金代替Cu—Ni—Zr合金,除此以外,通过与纳米复合金属材料10A同样的煅烧工序制造。

[0069] 首先,利用熔纺法将Pd—Ni—Zr合金熔融并进行快速冷却,由此制作非晶态金属18。

[0070] 详细而言,将Pd—Ni—Zr合金用加热炉22A加热而熔融,将熔融的液体供给到旋转的冷却辊22B。熔融的液体与旋转的冷却辊22B接触而凝固,制成带状的非晶态金属18。带状的非晶态金属18的厚度通过调整向冷却辊22B的供给量和冷却辊22的旋转速度等,从而调整为例如2μm~50μm的厚度范围。

[0071] 接着,将非晶态金属18在大气中进行氧化处理。例如,将非晶态金属18投入坩埚24内,在400℃~600℃的温度加热100小时~200小时,从而对非晶态金属18进行氧化处理。通过该氧化处理,得到Zr氧化而成的ZrO₂。

[0072] 接着,通过进行将氧化处理后的非晶态金属18粉碎的粉碎处理,得到微小金属粒子20B。粉碎处理通过自动研钵处理来进行。微小金属粒子20B的体积平均粒径优选至少包含0.05mm~0.5mm的范围。

[0073] 接下来,将微小金属粒子20B在300℃~600℃煅烧,得到纳米复合金属材料10B。应予说明,该煅烧工序的煅烧温度必须为300℃~600℃的范围,优选450℃~600℃的范围,更优选450℃~500℃的范围,特别优选450℃。该煅烧时间优选120小时~180小时的范围。

[0074] 如上所述,通过上述制造方法制造的纳米复合金属材料10B的氧化度为3%以上~100%。

[0075] 纳米复合金属材料10B的氧化度可以通过调整煅烧工序的煅烧温度和煅烧时间来进行调整。

[0076] 在本实施方式中,与纳米复合金属材料10A的氧化度同样,将煅烧后的微小金属粒子20B即纳米复合金属材料10B的重量与煅烧前的微小金属粒子20B的重量的比作为纳米复合金属材料10B的由Zr构成的载体12的氧化度使用。纳米复合金属材料10B的由Zr构成的载体12的氧化度的测定可以与纳米复合金属材料10A的氧化度的测定同样地进行。

[0077] 在载体12由作为陶瓷的Zr构成的情况下,纳米复合金属材料10B的组成是: Pd与Ni

的原子数比(Pd:Ni)为1:7~1:15的范围,且Ni与Zr的原子数比为1:2~1:4的范围。

[0078] 应予说明,纳米复合金属材料10B的组成优选为上述范围,Pd与Ni的原子数比(Pd:Ni)更优选为1:7~1:12的范围。另外,Ni与Zr的原子数比也可以为1:2~1:3的范围。

[0079] 纳米复合金属材料10B的组成通过调整制作微小金属粒子20B时的装入量即Pd—Ni—Zr合金的原子比(质量比)来调整。

[0080] <纳米复合金属材料10C>

[0081] 接下来,对纳米复合金属材料10C和纳米复合金属材料10C的制造方法进行说明。

[0082] 纳米复合金属材料10C是由以Zr构成的载体12和担载于载体12且由Cu和Ni构成的二元金属粒子14所构成,并且通过与含有Cu的纳米复合金属材料10即纳米复合金属材料10A不同的制造方法制造的纳米复合金属材料10。

[0083] 纳米复合金属材料10C的制造方法具有氢吸留工序和加热工序。

[0084] 纳米复合金属材料10C的制造方法中的氢吸留工序是向微小金属粒子20A供给氢气,使微小金属粒子20A吸留氢的工序。微小金属粒子20A与上述同样。氢向微小金属粒子20A的吸留通过向配置在成为真空状态的反应炉中的微小金属粒子20A供给氢气来实现。供给的氢气可以是氘气、轻氢气中的任一种。

[0085] 纳米复合金属材料10C的制造方法中的加热工序是通过将吸留有氢的微小金属粒子20A在真空状态下加热到200℃~300℃而得到纳米复合金属材料10C的工序。该加热工序有时被称为焙烧。

[0086] 该加热工序的温度范围优选200℃~450℃的范围,也可以为200℃~500℃的范围或者250℃~400℃的范围。温度范围的选择可以根据材料组成和氧化度适当地选择。对于该加热工序(焙烧)的温度范围,具体而言,加热时的材料温度分布可以在最低200℃~250℃、最高350℃~450℃的范围内。应予说明,从开始时到结束时的期间维持在从作为最低温度的200℃~250℃的温度到作为最高温度的350℃~450℃的温度为止的温度范围。

[0087] 另外,该加热工序的加热时间可以根据加热温度、释放气体压力等调整。例如,加热时间优选10小时~72小时的范围,更优选24小时~72小时的范围。

[0088] 应予说明,该加热工序(焙烧)优选执行多次。应予说明,多次的加热工序是将在真空状态下开始200℃~300℃的加热到真空度达到1Pa以下为止的一系列工序计为1次,表示该一系列的工序的次数的重复数。加热工序的温度可以根据开始时的气体压力、焙烧中的气体释放量在上述范围变化。

[0089] 在第一次的加热工序中,认为会产生吸留有氢的微小金属粒子20A中的水分的蒸发以及从微小金属粒子20A产生杂质气体(氮等)等现象。因此,优选使用通过执行2次以上加热工序而制造的纳米复合金属材料10作为纳米复合金属材料10C。

[0090] 加热工序(焙烧)对形成真空状态的反应炉内在200℃~450℃的范围内进行加热。接下来,作为氢吸留工序,在室温下使氢气为0.5MPa—1MPa进行氢吸留。第二次的加热工序(焙烧)将反应炉内存在的氢气排气并升温到200℃~450℃而进行。应予说明,进行3次以上焙烧的情况下也可以同样地重复。

[0091] 认为通过这些氢吸留工序和加热工序会产生以下的现象。

[0092] 详细而言,认为在氢吸留工序中使用的微小金属粒子20A通过制作微小金属粒子20A时的非晶态金属18的氧化处理而成为Cu的至少一部分氧化的状态。应予说明,对于Ni,

认为几乎不氧化。认为通过使该微小金属粒子20A吸留氢,从而氧化铜的氧原子与氢气反应,氧以水或者重水的形式被排出。因此,认为成为在载体12的表面因氧原子的脱离而形成空穴的状态。

[0093] 而且,认为通过加热工序加热该微小金属粒子20A,从而被吸留的氢的至少一部分解吸。认为该氢解吸时,成为如下的状态,即,Ni为核且Cu为不完全覆盖的壳的核-壳结构的二元金属粒子14以微粉化的状态担载于载体12上,得到纳米复合金属材料10C。理论上推测在完全壳和Ni核的表面上因氢簇而形成放热位点。推定纳米复合金属材料的焙烧和再煅烧导致放热位点数量的增加,使过剩放热功率增加。再煅烧相当于将上述的微小金属粒子20A或者微小金属粒子20B在300℃~600℃煅烧而得到纳米复合金属材料10A的煅烧工序。

[0094] 纳米复合金属材料10C例如使用热反应装置经过上述氢吸留工序和上述加热工序来制造。

[0095] 图3是表示热反应装置30的一个例子的示意图。

[0096] 热反应装置30具备用于将微小金属粒子20A等试料保持在内部的反应炉32。反应炉32配置在筐体33内。反应炉32和筐体33例如由不锈钢(SUS306、SUS316)等构成。

[0097] 反应炉32是中空状封锁的形状,例如是长度方向的两端面被密封的圆筒状的部件。

[0098] 气体供给部34和真空机构36经由管34B与反应炉32连通。

[0099] 气体供给部34具备气瓶34A、管34B、阀34C、阀34D、罐34E以及压力测量部34F。气瓶34A储存氖气或者轻氢气等氢气。储存于气瓶34A的氢气经由管34B被供给到反应炉32内。阀34C和阀34D设置于管34B,用于氢气的供给、压力调整。罐34E经由管34B与反应炉32连通。罐34E是用于调整反应炉32内的压力的机构。压力测量部34F测量反应炉32的压力。

[0100] 真空机构36是用于使反应炉32内为真空的机构。真空机构36具备真空泵36A、阀36B、管36C以及压力测量部36D。管36C的一端经由管34B与反应炉32连通,另一端经由阀36B与真空泵36A连通。通过真空泵36A动作,反应炉32内被调整为真空状态。压力测量部36D测量反应炉32内的压力。

[0101] 在反应炉32设置有加热机构38。在本实施方式中,热反应装置30具备加热部38A和加热部38B作为加热机构38。加热部38A从外部加热反应炉32。加热部38B设置于反应炉32内,直接加热反应炉32内。

[0102] 另外,在反应炉32设置有温度传感器40。温度传感器40是测定反应炉32内的温度的传感器。在本实施方式中,在反应炉32内设置有温度传感器40A、温度传感器40B、温度传感器40C以及温度传感器40D这4个温度传感器40。应予说明,温度传感器40的数量不限于4个。这些多个温度传感器40(温度传感器40A~温度传感器40D)配置在反应炉32的底部的相互不同的位置。另外,这些多个温度传感器40(温度传感器40A~温度传感器40D)配置在能够测定反应炉32内的反应炉32的长度方向的相互不同位置的温度的位置。

[0103] 另外,热反应装置30具备循环机构42。循环机构42是用于通过与流体之间热交换反应炉32内产生的热而传递给该流体,用于供热水、供热、发电等的机构。

[0104] 在本实施方式中,循环机构42具备水循环温度控制器42A、油循环温度控制器42B、流体42C、管42D、调整部42E、水浴42F、管42H、泵42I、管42J、管42K、阀42L、储存部42M、泵42P、管42Q以及阀42R。

[0105] 传热管42X是管状的部件,沿反应炉32的外壁卷绕成螺旋状。传热管42X内流过流体42C。传热管42X的长度方向一端部经由管42K与水循环温度控制器42A和油循环温度控制器42B连通。水循环温度控制器42A和油循环温度控制器42B是使循环流体的油(以下,称为流体42C)循环的装置。流体42C被供给到流量计测器420后,经由管42D和调整部42E流向水浴42F。流量计测器420是基于液滴数测定流体42C的流量的公知的机器。

[0106] 供给到水浴42F的流体42C被储存于水浴42F的液体42G冷却后,经由管42H、泵42I和管42J再次向卷绕于反应炉32的管42X供给,回收热量后,向管42K供给。

[0107] 储存部42M是储存流体42C的机构,经由阀42L与流量计测器420连通。泵42P经由管42Q和阀42R与热反应装置30的主体连接。

[0108] 在热反应装置30设置有控制热反应装置30的电子设备的控制部50,通过控制部50的控制来控制热反应装置30。

[0109] 使用热反应装置30制造纳米复合金属材料10C的情况下,例如使用以下的方法。

[0110] 例如,首先,执行氢吸留工序。在氢吸留工序中,首先,将微小金属粒子20A供给到反应炉32内后,通过控制部50的控制来驱动真空机构36而使反应炉32内为真空状态。接着,在维持真空状态的状态下,向反应炉32内供给氢气。氢气的供给通过控制部50的控制来进行。

[0111] 通过向该反应炉32内供给氢气,成为微小金属粒子20A吸留有氢的状态。

[0112] 接下来,执行加热工序。在加热工序中,停止向反应炉32内供给氢气。接着,在维持反应炉32内的氢气状态的状态下控制加热机构38,从而将反应炉32内加热成例如加热时的材料温度分布最低为200℃~250℃、最高为350℃~450℃。加热机构38的控制可以通过控制部50来进行。通过该加热工序制造纳米复合金属材料10C。

[0113] 纳米复合金属材料10C的组成是:Cu与Ni的原子数比(Cu:Ni)为1:7~1:15的范围,且Ni与Zr的原子数比为1:2~1:4的范围。

[0114] 应予说明,纳米复合金属材料10C的组成优选为上述范围,Cu与Ni的原子数比(Cu:Ni)优选1:7~1:12的范围。另外,Ni与Zr的原子数比也可以为1:2~1:35的范围或者1:2~1:2.5的范围。

[0115] 纳米复合金属材料10C的组成通过调整制作微小金属粒子20A时的装入量即Cu—Ni—Zr合金的原子比(质量比)来调整。

[0116] <纳米复合金属材料10D>

[0117] 接下来,对纳米复合金属材料10D和纳米复合金属材料10D的制造方法进行说明。

[0118] 纳米复合金属材料10D是由陶瓷构成的载体12和担载于载体12的由Pd和Ni构成的二元金属粒子14所构成,且利用与含有Pd的纳米复合金属材料10即纳米复合金属材料10B不同的制造方法制造的纳米复合金属材料10。

[0119] 纳米复合金属材料10D的制造方法具有氢吸留工序和加热工序。

[0120] 纳米复合金属材料10D的制造方法中的氢吸留工序是在室温下向微小金属粒子20B供给氢气的工序。使微小金属粒子20B吸留氢在250℃~350℃的升温条件下进行3天~7天的放热处理后,在真空下进行加热。微小金属粒子20B与上述相同。氢向微小金属粒子20B的吸留是通过室温下向配置在真空状态的反应炉中的微小金属粒子20B供给氢气来实现的。供给的氢气可以为氘气、轻氢气中的任一种。

[0121] 纳米复合金属材料10D的制造方法中的加热工序是通过将吸留有氢的微小金属粒子20B在真空状态下加热到200℃~450℃而得到纳米复合金属材料10D的工序。

[0122] 该加热工序的温度范围优选200℃~450℃的范围,也可以为300℃~450℃的范围或者350℃~450℃的范围。对于该加热工序(焙烧)的温度范围,具体而言加热时的材料温度分布在最低200℃~250℃、最高350℃~450℃的范围内。

[0123] 另外,该加热工序的加热时间可以根据加热温度(250℃~450℃)等进行调整。例如,300℃条件的情况下,加热时间优选24小时~64小时的范围,最优选48小时~64小时的范围。

[0124] 认为通过这些氢吸留工序和加热工序会产生以下的现象。

[0125] 认为通过加热工序加热该微小金属粒子20B,从而被吸留的氢的至少一部分解吸的过程与从外部吸收的过程在Ni核的表面发生竞争。认为通过加热工序加热该微小金属粒子20B,从而被吸留的氢的至少一部分解吸。理论上推测在Pd完全壳与Ni核的表面上因氢簇而形成放热位点。推定因纳米复合金属材料的焙烧和再煅烧导致放热位点数量的增加,使由氢簇引起的过剩放热功率增加。

[0126] 应予说明,与纳米复合金属材料10C同样,制造纳米复合金属材料10D的加热工序优选执行多次。应予说明,多次加热工序的定义与上述相同。

[0127] 在第一次加热工序中,认为会产生如下现象:吸留有氢的微小金属粒子20B中的水分的蒸发以及从微小金属粒子20B产生杂质气体(氮等)等。因此,优选使用执行2次以上加热工序而制造的纳米复合金属材料10作为纳米复合金属材料10D。

[0128] 例如,纳米复合金属材料10D是使用热反应装置经过上述氢吸留工序和上述加热工序而制造的。例如,在纳米复合金属材料10D的制造中使用热反应装置30(参照图3)。

[0129] 使用热反应装置30制造纳米复合金属材料10D的情况下,例如使用以下的方法。

[0130] 例如,首先,执行氢吸留工序。在氢吸留工序中,首先,向反应炉32内供给微小金属粒子20B后,通过控制部50的控制来驱动真空机构36而使反应炉32内为真空状态。接着,在维持真空状态的状态下,向反应炉32内供给氢气。氢气的供给通过控制部50的控制来进行。

[0131] 通过向该反应炉32内供给氢气,成为微小金属粒子20B吸留有氢的状态。

[0132] 接下来,执行加热工序。在加热工序中,停止向反应炉32内供给氢气。接着,在维持反应炉32内的氢气状态的状态下控制加热机构38,从而将反应炉32内加热到200℃~300℃。加热机构38的控制可以通过控制部50进行。通过该加热工序制造出纳米复合金属材料10D。

[0133] 纳米复合金属材料10D的组成是: Pd与Ni的原子数比(Pd: Ni)为1: 7~1: 15的范围,且Ni与Zr的原子数比为1: 2~1: 4的范围。

[0134] 应予说明,纳米复合金属材料10D的组成优选为上述范围, Pd与Ni的原子数比(Pd: Ni)更优选1: 7~1: 12的范围。另外, Ni与Zr的原子数比也可以为1: 2~1: 3的范围或者1: 2~1: 2.5的范围。

[0135] 纳米复合金属材料10D的组成通过调整制作微小金属粒子20B时的装入量即Pd—Ni—Zr合金的原子比(质量比)来调整。

[0136] <纳米复合金属材料10E>

[0137] 接下来,对纳米复合金属材料10E和纳米复合金属材料10E的制造方法进行说明。

[0138] 纳米复合金属材料10E是由以陶瓷构成的载体12和担载于载体12的由Cu和Ni构成的二元金属粒子14所构成,且通过与含有Cu的纳米复合金属材料10即纳米复合金属材料10A和纳米复合金属材料10C不同的制造方法制造的纳米复合金属材料10。

[0139] 纳米复合金属材料10E的制造方法具有如下工序:将由Cu、Ni和陶瓷构成的非晶态金属18经粉碎处理而得的微小金属粒子20A在300℃~600℃进行煅烧的煅烧工序;向煅烧后的微小金属粒子20A供给氢气而使其氢吸留的氢吸留工序;将吸留有氢的微小金属粒子20A在真空状态下加热到200℃~300℃,得到纳米复合金属材料10E的加热工序。

[0140] 即,纳米复合金属材料10E的制造方法相当于将通过纳米复合金属材料10A的制造方法得到的纳米复合金属材料10A作为微小金属粒子20A使用的纳米复合金属材料10C的制造方法。

[0141] 因此,纳米复合金属材料10E的制造方法中的煅烧工序与纳米复合金属材料10A的制造方法中的煅烧工序相同。

[0142] 另外,纳米复合金属材料10E的制造方法中的氢吸留工序和加热工序除了在氢吸留工序中使用通过该煅烧工序得到的纳米复合金属材料10A代替微小金属粒子20A这点以外,与纳米复合金属材料10C的制造方法中的氢吸留工序和加热工序相同。

[0143] 在载体12由作为陶瓷的Zr构成的情况下,纳米复合金属材料10E的组成是:Cu与Ni的原子数比(Cu:Ni)为1:7~1:15的范围且Ni与Zr的原子数比为1:2~1:4的范围。

[0144] 应予说明,纳米复合金属材料10E的组成优选为上述范围,Cu与Ni的原子数比(Cu:Ni)更优选为1:7~1:12的范围。另外,Ni与Zr的原子数比可以为1:2~1:3的范围或者1:2~1:2.5的范围。

[0145] 纳米复合金属材料10E的组成通过调整制作微小金属粒子20A时的装入量即Cu—Ni—Zr合金的原子比(质量比)来调整。

[0146] <纳米复合金属材料10F>

[0147] 接下来,对纳米复合金属材料10F和纳米复合金属材料10F的制造方法进行说明。

[0148] 纳米复合金属材料10F是由以陶瓷构成的载体12和担载于载体12的由Pd和Ni构成的二元金属粒子14所构成,且通过与含有Pd的纳米复合金属材料10即纳米复合金属材料10B和纳米复合金属材料10D不同的制造方法制造的纳米复合金属材料10。

[0149] 纳米复合金属材料10F的制造方法具有如下工序:将由Pd、Ni和陶瓷构成的非晶态金属18经粉碎处理而得的微小金属粒子20B在300℃~600℃进行煅烧的煅烧工序;向煅烧后的微小金属粒子20B供给氢气,使其吸留氢的氢吸留工序;将吸留有氢的微小金属粒子20B在真空状态下加热到200℃~300℃,得到纳米复合金属材料10F的加热工序。

[0150] 即,纳米复合金属材料10F的制造方法相当于将通过纳米复合金属材料10B的制造方法得到的纳米复合金属材料10B作为微小金属粒子20B使用的纳米复合金属材料10D的制造方法。

[0151] 因此,纳米复合金属材料10F的制造方法中的煅烧工序与纳米复合金属材料10B的制造方法中的煅烧工序相同。

[0152] 另外,纳米复合金属材料10F的制造方法中的氢吸留工序和加热工序除了在氢吸留工序中使用通过该煅烧工序得到纳米复合金属材料10B代替微小金属粒子20B这点以外,与纳米复合金属材料10D的制造方法中的氢吸留工序和加热工序相同。

[0153] 在载体12由作为陶瓷的Zr构成的情况下,纳米复合金属材料10F的组成是: Pd与Ni的原子数比(Pd:Ni)为1:7~1:15的范围,且Ni与Zr的原子数比为1:2~1:4的范围。

[0154] 应予说明,纳米复合金属材料10F的组成优选为上述范围, Pd与Ni的原子数比(Pd:Ni)更优选1:7~1:12的范围。另外, Ni与Zr的原子数比可以为1:2~1:3的范围或者1:2~1:2.5的范围。

[0155] 纳米复合金属材料10F的组成通过调整制作微小金属粒子20A时的装入量即Pd—Ni—Zr合金的原子比(质量比)来调整。

[0156] <反应工序>

[0157] 接下来,对上述制备的纳米复合金属材料10(纳米复合金属材料10A~纳米复合金属材料10F)与氢的放热反应进行说明。

[0158] 将纳米复合金属材料10配置在反应炉中,使该反应炉内为真空状态后,向该反应炉内供给氢气。供给的氢气可以为氘气、轻氢气中的任一种。接着,将反应炉内加热到250℃~450℃的范围内,具体而言,加热时的材料温度分布最低为200—250℃,最高为350—450℃。这样,利用纳米复合金属材料10与氢的热反应,产生基于该热反应的放热现象。该放热现象有时被称为异常放热现象。

[0159] 明确了本实施方式的纳米复合金属材料10与通过上述的制造方法以外的制造方法制造的现有的复合金属材料相比,能够实现上述放热现象的放热量增大。

[0160] 起到上述效果的理由尚不明确,推测如下。然而本发明不受下述推测限定。推断在Cu—Ni、Pd—Ni的不完全壳—Ni核的Ni核表面出现的纳米催化剂凹陷结构(理论模型中称为亚纳米孔)位点数因本发明的组合了再煅烧和焙烧的处理而显著增大,在位点形成的氢簇所引起的放热反应在氢的解吸和吸留的升温下的动态平衡下显著增大。认为通过这样的机理能够实现放热量增大。

[0161] <纳米复合金属材料10G>

[0162] 接下来,对纳米复合金属材料10G和纳米复合金属材料10G的制造方法进行说明。

[0163] 纳米复合金属材料10G是由以陶瓷构成的载体12和担载于载体12的由Cu和Ni构成的二元金属粒子14所构成,且通过与含有Cu的纳米复合金属材料10即纳米复合金属材料10A、纳米复合金属材料10C以及纳米复合金属材料10E不同的制造方法制造的纳米复合金属材料10。

[0164] 纳米复合金属材料10G的制造方法以微小金属粒子20A为起始物质,具有加热工序、氢吸留工序、反应工序和再煅烧工序。

[0165] 纳米复合金属材料10G的制造方法所具有的加热工序是与上述的纳米复合金属材料10C和纳米复合金属材料10E的制造方法中使用的加热工序同样的工序,可以从上述列举的加热工序的条件中选择任意的条件。

[0166] 纳米复合金属材料10G的制造方法所具有的氢吸留工序是与上述的纳米复合金属材料10C和纳米复合金属材料10E的制造方法中使用的氢吸留工序同样的工序,可以从上述列举的氢吸留工序条件中选择任意的条件。

[0167] 纳米复合金属材料10G的制造方法所具有的反应工序是与上述的作为纳米复合金属材料10A~纳米复合金属材料10F与氢的放热反应的反应工序同样的工序,可以从上述列举的反应工序的条件中选择任意的条件。

[0168] 纳米复合金属材料10G的制造方法所具有的再煅烧工序是与上述的纳米复合金属材料10A的制造方法中使用的煅烧工序同样的工序,可以从上述列举的煅烧工序的条件中选择任意的条件。但是,纳米复合金属材料10G的再煅烧工序是在上述的氢吸留工序、加热工序以及反应工序之后进行的煅烧工序,与用于由上述的微小金属粒子20A制造纳米复合金属材料10A的煅烧工序不同。

[0169] 对于纳米复合金属材料10G的制造方法,使用图4进行说明。图4是表示实施方式的纳米复合金属材料10G的制造方法的顺序的一个例子的流程图。

[0170] 如图4所示,使用上述的方法由Cu-Ni-Zr合金制作微小金属粒子20A(步骤S110)。

[0171] 接下来,对微小金属粒子20A依次反复进行加热工序(焙烧)(步骤S121₁)、氢吸留工序(步骤S122₁)和反应工序(步骤S123₁)直到达到规定次数(步骤S120₁)。这些工序的实施次数可以为1次或者多次。

[0172] 接下来,对微小金属粒子20A实施再煅烧工序(步骤S130₁)。此时,从上述工序中使用的反应炉取出微小金属粒子20A,在另一个体系内进行再煅烧。由此,由纳米复合金属材料10G得到的放热量飞跃性提高。

[0173] 以上,通过到步骤S130₁为止的处理制造纳米复合金属材料10G₁。将应予说明,步骤S120(步骤S121~S123)和步骤S130的处理作为1个循环,可以将这些处理反复多次。

[0174] 将进行1次步骤S120和步骤S130的处理而得到的纳米复合金属材料10如上述那样称为纳米复合金属材料10G₁。将进行2次步骤S120和步骤S130的处理而得到的纳米复合金属材料10称为纳米复合金属材料10G₂。如图4所示,将经过了第n次步骤S120_n(步骤S121_n~S123_n)和步骤S130_n的处理的材料称为纳米复合金属材料10G_n。随着纳米复合金属材料10G_n的n数增加,即,随着氢吸留工序、加热工序和反应工序后的再煅烧工序的次数增加,由纳米复合金属材料10G_n得到的放热量有增大的趋势。

[0175] <纳米复合金属材料10H>

[0176] 接下来,对纳米复合金属材料10H和纳米复合金属材料10H的制造方法进行说明。

[0177] 纳米复合金属材料10H是由以陶瓷构成的载体12和担载于载体12的由Pd和Ni构成的二元金属粒子14所构成,且通过与含有Pd的纳米复合金属材料10即纳米复合金属材料10B、纳米复合金属材料10D和纳米复合金属材料10F不同的制造方法制造的纳米复合金属材料10。

[0178] 纳米复合金属材料10H的制造方法以微小金属粒子20B为起始物质,具有加热工序、氢吸留工序、反应工序和再煅烧工序。

[0179] 纳米复合金属材料10H的制造方法所具有的加热工序是与上述的纳米复合金属材料10D和纳米复合金属材料10F的制造方法中使用的加热工序同样的工序,可以从上述举出的加热工序的条件中选择任意的条件。

[0180] 纳米复合金属材料10H的制造方法所具有的氢吸留工序是与上述的纳米复合金属材料10D和纳米复合金属材料10F的制造方法中使用的氢吸留工序同样的工序,可以从上述举出的氢吸留工序条件中选择任意的条件。

[0181] 纳米复合金属材料10H的制造方法所具有的反应工序是与上述的作为纳米复合金属材料10A~纳米复合金属材料10F与氢的放热反应的反应工序同样的工序,可以从上述举

出的反应工序的条件中选择任意的条件。

[0182] 纳米复合金属材料10H的制造方法所具有的再煅烧工序是与上述的纳米复合金属材料10B的制造方法中使用的煅烧工序同样的工序,可以从上述举出的煅烧工序的条件中选择任意的条件。但是,纳米复合金属材料10H的再煅烧工序是在上述的氢吸留工序、加热工序以及反应工序之后进行的煅烧工序,与用于由上述的微小金属粒子20B制造纳米复合金属材料10B的煅烧工序不同。

[0183] 对于纳米复合金属材料10H的制造方法,使用图5进行说明。图5表示是实施方式的纳米复合金属材料10H的制造方法的顺序的一个例子的流程图。

[0184] 如图5所示,使用上述的方法由Pd-Ni-Zr合金制作微小金属粒子20B(步骤S210)。

[0185] 接下来,对微小金属粒子20B依次反复进行加热工序(焙烧)(步骤S221₁)、氢吸留工序(步骤S222₁)和反应工序(步骤S223₁)直到达到规定次数(步骤S220₁)。这些工序的实施次数可以为1次或者多次。

[0186] 接下来,对微小金属粒子20B实施再煅烧工序(步骤S230₁)。此时,从上述工序中使用的反应炉取出微小金属粒子20B,在另一个体系中进行再煅烧。由此,由纳米复合金属材料10H得到的放热量飞跃性提高。

[0187] 以上,通过到步骤S230₁为止的处理制造纳米复合金属材料10H₁。应予说明,将步骤S220(步骤S221~S223)和步骤S230的处理作为1个循环,可以将这些处理反复多次。

[0188] 将进行1次步骤S220和步骤S230的处理而得到的纳米复合金属材料10如上那样称为纳米复合金属材料10H₁。将进行2次步骤S220和步骤S230的处理而得到的纳米复合金属材料10称为纳米复合金属材料10H₂。如图5所示,将经过了第n次步骤S220n(步骤S221n~S223n)和步骤S230n的处理的材料称为纳米复合金属材料10Hn。随着纳米复合金属材料10Hn的n数增加,即,随着氢吸留工序、加热工序以及反应工序后的再煅烧工序的次数增加,由纳米复合金属材料10Hn得到的放热量有增大的趋势。

[0189] 实施例

[0190] 以下举出实施例对本发明进行具体说明,但本发明不限于这些实施例。

[0191] <微小金属粒子20的制备>

[0192] 制备以下的微小金属粒子20(微小金属粒子20A,微小金属粒子20B)。

[0193] • 微小金属粒子20A:CNZ7

[0194] • 微小金属粒子20B:PNZ10

[0195] (微小金属粒子20A:CNZ7)

[0196] CNZ7是上述的使用Cu-Ni-Zr合金制成的微小金属粒子20A的一个例子。CNZ7的原子数比为Cu:Ni:Zr=1:7:14。

[0197] CNZ7如下制作。

[0198] 将原子数比Cu:Ni:Zr=1:7:14的Cu-Ni-Zr合金在加热炉22A(图2参照)中进行加热而熔融,将熔融的液体供给到旋转的冷却辊22B。熔融的液体通过与旋转的冷却辊22B接触而凝固,制成带状的非晶态金属18。带状的非晶态金属18的厚度为10μm~20μm。

[0199] 接着,将1000g该非晶态金属18投入坩埚24内,在大气中,在450℃的温度下加热120小时。接着,使用自动研钵将加热后的非晶态金属18粉碎,由此制成作为微小金属粒子

20A的一个例子的CNZ7。通过光学显微镜以0.01mm的分辨率测定该CNZ7的体积平均粒径,结果体积平均粒径为0.1mm~0.2mm。另外,测定CNZ7的氧化度、即煅烧后的重量增加率,结果为31%。

[0200] (微小金属粒子20B:PNZ10)

[0201] PNZ10是上述的使用Pd-Ni-Zr合金制成的微小金属粒子20B的一个例子。PNZ10的原子数比为Pd:Ni:Zr=1:10:20。

[0202] PNZ10如下制作。

[0203] 将原子数比Pd:Ni:Zr=1:10:20的Pd-Ni-Zr合金在加热炉22A(参照图2)中进行加热而熔融,将熔融的液体供给到旋转的冷却辊22B。熔融的液体通过与旋转的冷却辊22B接触而凝固,制成带状的非晶态金属18。带状的非晶态金属18的厚度为10 μ m~50 μ m。

[0204] 接着,将1000g该非晶态金属18投入坩埚24内,在大气中,在450 $^{\circ}$ C的温度下加热80小时。接着,使用自动研钵将加热后的非晶态金属18粉碎,由此制成作为微小金属粒子20B的一个例子的PNZ10。通过光学显微镜在0.01mm分辨率的条件下测定该PNZ10的体积平均粒径,结果为0.05mm~0.1mm。另外,以煅烧后的重量增加率测定PNZ10的氧化度,结果为2.44%。

[0205] <纳米复合金属材料10的制备>

[0206] 作为纳米复合金属材料10A~纳米复合金属材料10H,制备以下的纳米复合金属材料10。

[0207] • 纳米复合金属材料10A:CNZ7r

[0208] • 纳米复合金属材料10B:PNZ10r

[0209] • 纳米复合金属材料10C:CNZ7#1-1,CNZ7#2-1

[0210] • 纳米复合金属材料10D:PNZ10#1-1,PNZ10#2-1

[0211] • 纳米复合金属材料10E:CNZ7r#1-1,CNZ7r#1-2,CNZ7r#2-1,CNZ7r#2-2,CNZ7r#2-4

[0212] • 纳米复合金属材料10F:PNZ10r#1-1,PNZ10r#1-4,PNZ10r#2-1,PNZ10r#2-2

[0213] • 纳米复合金属材料10G:CNZ7R,CNZ7RR,CNZ7RRR

[0214] • 纳米复合金属材料10H:PNZ10R,PNZ10RR,PNZ10RRR

[0215] (纳米复合金属材料10A:CNZ7r)

[0216] CNZ7r是使用上述制备的CNZ7(微小金属粒子20A)制成的纳米复合金属材料10A的一个例子。小写的“r”表示执行1次纳米复合金属材料10A的煅烧工序。

[0217] CNZ7r如下制作。

[0218] 将上述制成的CNZ7(微小金属粒子20A)1000g投入到电炉(反应炉32),在大气中,在450 $^{\circ}$ C煅烧120小时。通过该煅烧工序,制成CNZ7r(纳米复合金属材料10A)。

[0219] 图6是CNZ7r的电子显微镜照片。CNZ7r的原子数比与熔纺后的初始非晶带相同,Cu:Ni:Zr=1:7:14。另外,通过上述记载的方法测定CNZ7r(纳米复合金属材料10A)的体积平均粒径,结果为0.1mm~1mm。另外,通过上述记载的方法测定CNZ7r的Zr即载体12的氧化度,结果以重量比计为35.6%。

[0220] (纳米复合金属材料10B:PNZ10r)

[0221] PNZ10r是使用上述制备的PNZ10(微小金属粒子20B)制成的纳米复合金属材料10B

的一个例子。小写的“r”表示执行1次纳米复合金属材料10B的煅烧工序。

[0222] PNZ10r如下制作。

[0223] 将上述制成的PNZ10r(微小金属粒子20B)600g投入到电炉(反应炉32),在大气中,在450℃煅烧120小时。通过该煅烧工序,制成PNZ10r(纳米复合金属材料10B)。

[0224] PNZ10r的原子数比与初始熔纺带相同,Pd:Ni:Zr=1:10:20。另外,通过上述记载的方法测定PNZ10r(纳米复合金属材料10B)的体积平均粒径,结果为0.05mm~1mm。另外,通过上述记载的方法测定PNZ10r的氧化度,结果以重量比计为14.9%。

[0225] (纳米复合金属材料10C:CNZ7#1-1,CNZ7#2-1)

[0226] 作为纳米复合金属材料10C,制作CNZ7#1-1和CNZ7#2-1。CNZ7#1-1和CNZ7#2-1是使用上述制备的CNZ7(微小金属粒子20A)制成的纳米复合金属材料10C的一个例子。

[0227] “#”之后的数字表示纳米复合金属材料10C的加热工序(焙烧)的次数。即,#1表示在氢吸留工序之后执行1次加热工序(焙烧)。另外,#2表示在氢吸留工序之后执行2次加热工序(焙烧)。

[0228] CNZ7#1-1和CNZ7#2-1如下制作。

[0229] 使用图3所示的热反应装置30,制成CNZ7#1-1和CNZ7#2-1。

[0230] 详细而言,将1000g的CNZ7供给到反应炉32内。接着,通过控制部50的控制来驱动真空机构36,使反应炉32内为真空状态。接着,在维持真空状态的状态下,从气体供给部34向反应炉32内供给氢气(氢吸留工序)。然后,维持该状态48小时之后,在维持反应炉32内的氢气状态的状态下停止氢气的供给。接着,进行反应炉32内的排气,在维持真空状态的状态下通过加热机构38加热反应炉32,从而将反应炉32内的材料温度分布控制在最低200℃、最高450℃以下的温度范围加热64小时(加热工序(焙烧))。通过该加热工序,制成CNZ7#1-1。

[0231] 另外,执行在上述温度范围加热64小时的加热工序(焙烧)(第一次焙烧)后,充入轻氢气以使得压力为0.2Mpa~0.6Mpa,将反应炉32从200℃加热到450℃进行2周加热试验。然后,再次变为上述真空排气,执行加热24小时的加热工序(焙烧)(第二次焙烧),由此制成CNZ7#2-1。

[0232] (纳米复合金属材料10D:PNZ10#1-1、PNZ10#2-1)

[0233] 作为纳米复合金属材料10D,制成PNZ10#1-1和PNZ10#2-1。PNZ10#1-1和PNZ10#2-1是使用上述制备的PNZ10(微小金属粒子20B)制成的纳米复合金属材料10D的一个例子。

[0234] “#”之后的数字表示纳米复合金属材料10D的加热工序(焙烧)的次数。即,#1表示在氢吸留工序之后执行1次加热工序(焙烧)。另外,#2表示在氢吸留工序之后执行2次加热工序(焙烧)。

[0235] PNZ10#1-1和PNZ10#2-1使用图3所示的热反应装置30制作。

[0236] 详细而言,将600g的PNZ10供给到反应炉32内。接着,通过控制部50的控制来驱动真空机构36,使反应炉32内为真空状态。接着,在维持真空状态的状态下,从气体供给部34向反应炉32内供给氢气(氢吸留工序)。接着,维持该状态48小时之后,在维持反应炉32内的氢气状态的状态下停止氢气的供给。接着,进行反应炉32内的排气,在维持真空状态的状态下通过加热机构38加热反应炉32,从而将反应炉32内的材料温度分布控制在最低200℃、最高450℃以下的温度范围加热48小时(加热工序(焙烧))。通过该加热工序,制成PNZ10#1-

1。

[0237] 另外,上述室温下的氢气吸留之后,升温到200℃~450℃的温度进行放热试验。然后切换为真空排气,在与上述第一次焙烧相同的条件下执行焙烧(第二次焙烧),由此制成PNZ10#2-1。

[0238] (纳米复合金属材料10E:CNZ7r#1-1、CNZ7r#1-2、CNZ7r#2-1、CNZ7r#2-2、CNZ7r#2-4)

[0239] 作为纳米复合金属材料10E,制成CNZ7r#1-1、CNZ7r#1-2、CNZ7r#2-1、CNZ7r#2-2、CNZ7r#2-4。

[0240] CNZ7r#1-1、CNZ7r#1-2、CNZ7r#2-1、CNZ7r#2-2、CNZ7r#2-4是使用上述制备的CNZ7(微小金属粒子20A)制成的纳米复合金属材料10E的一个例子。

[0241] 与上述同样,“#”之后的数字表示纳米复合金属材料10E的加热工序(焙烧)的次数。

[0242] CNZ7r#1-1、CNZ7r#1-2、CNZ7r#2-1、CNZ7r#2-2、CNZ7r#2-4使用图3所示的热反应装置30制成。

[0243] 详细而言,将505g上述生成的纳米复合金属材料10A即CNZ7r供给到反应炉32内。接着,通过控制部50的控制来驱动真空机构36,使反应炉32内为真空状态。接着,在维持真空状态的状态下,从气体供给部34向反应炉32内供给氢气(氢吸留工序)。接着,维持该状态24小时之后,在维持反应炉32内的氢气状态的状态下停止氢气的供给。接着,在维持反应炉32内的氢气状态的状态下通过加热机构38加热反应炉32,从而将反应炉32内的材料温度分布控制在最低200℃、最高450℃以下的温度范围进行加热,实施数周的过剩放热测定试验。然后,切换为真空排气加热24小时(加热工序(焙烧))。通过该加热工序,利用与CNZ7r#1-1相同的工序制成CNZ7r#1-2。

[0244] 另外,执行作为上述CNZ7r#1-1的制作中的加热工序(焙烧)的上述在200℃~350℃的温度范围加热24小时的加热工序(第一次焙烧),然后,然后切换为真空排气,在与上述第一次焙烧相同的条件下执行加热工序(焙烧)(第二次焙烧),由此制成CNZ7r#2-1。

[0245] 另外,然后进行24小时室温下的氢气吸留后,加热到200℃~350℃进行数天的过剩放热产生试验。进而,再次执行上述的将加热时的材料温度分布控制在最低200℃、最高450℃以下的范围加热24小时的加热工序(焙烧)(第二次焙烧),由此制成CNZ7r#2-2。

[0246] (纳米复合金属材料10F:PNZ10r#1-1,PNZ10r#1-4,PNZ10r#2-1,PNZ10r#2-2)

[0247] 作为纳米复合金属材料10F,制成PNZ10r#1-1、PNZ10r#1-4、PNZ10r#2-1、PNZ10r#2-2。

[0248] PNZ10r#1-1、PNZ10r#1-4、PNZ10r#2-1、PNZ10r#2-2是使用上述制备的PNZ10(微小金属粒子20B)制成的纳米复合金属材料10F的一个例子。与上述同样,“#”之后的数字表示纳米复合金属材料10E的加热工序(焙烧)的次数。

[0249] PNZ10r#1-1、PNZ10r#1-4、PNZ10r#2-1、PNZ10r#2-2使用图3所示的热反应装置30制成。

[0250] 详细而言,将450g上述生成的纳米复合金属材料10B即PNZ10r供给到反应炉32内。接着,通过控制部50的控制来驱动真空机构36,使反应炉32内为真空状态。接着,在维持真空状态的状态下,从气体供给部34向反应炉32内供给氢气(室温氢吸留工序)。接着,在维持

该状态48小时之后,在维持反应炉32内的状态的状态下停止氢气的供给。接着,在维持反应炉32内的氢气状态的状态下,通过加热机构38将反应炉32加热到250℃—350℃进行数日的过剩放热发生试验。然后,切换为真空排气,将反应炉32内的材料温度分布设为最低200℃、最高450℃以下加热24小时(加热工序(焙烧))。通过该加热工序,制成PNZ10r#1—1。然后,经历室温下的氢吸留(#1—2)并升温到300℃而制成PNZ10r#1—4。

[0251] 另外,上述PNZ10r#1—4升温过剩热试验之后,执行作为制作中的加热工序(焙烧)的上述的将材料温度分布设为最低200℃、最高450℃以下加热24小时的加热工序(第二次焙烧)后,制成PNZ10r#2—1,室温下的氢吸留(#2—1)之后,在300℃~350℃的温度执行升温试验(#2—2)。

[0252] 另外,制成PNZ10r#2—2后,反复同样的室温氢吸留、到300℃的升温过剩放热试验、焙烧的过程,制成PNZ10r#3—1。

[0253] (纳米复合金属材料10G:CNZ7R、CNZ7RR、CNZ7RRR)

[0254] 作为纳米复合金属材料10G,制成CNZ7R、CNZ7RR、CNZ7RRR。

[0255] CNZ7R、CNZ7RR、CNZ7RRR是使用上述制备的CNZ7(微小金属粒子20A)制成的纳米复合金属材料10G的一个例子。CNZ7之后带的大写字母的“R”表示进行了1次加热工序、氢吸留工序和反应工序后的再煅烧工序的纳米复合金属材料10G。即,CNZ7R是纳米复合金属材料10G₁的一个例子,CNZ7RR是纳米复合金属材料10G₂的一个例子,CNZ7RRR是纳米复合金属材料10G₃的一个例子。

[0256] (纳米复合金属材料10H:PNZ10R,PNZ10RR,PNZ10RRR)

[0257] 作为纳米复合金属材料10H,制成PNZ10R、PNZ10RR、PNZ10RRR。

[0258] PNZ10R、PNZ10RR、PNZ10RRR是使用上述制备的PNZ10(微小金属粒子20B)制成的纳米复合金属材料10H的一个例子。PNZ10之后带的大写字母的“R”表示进行了1次加热工序、氢吸留工序和反应工序后的再煅烧工序的纳米复合金属材料10H。即,PNZ10R是纳米复合金属材料10H₁的一个例子,PNZ10RR是纳米复合金属材料10H₂的一个例子,PNZ10RRR是纳米复合金属材料10H₃的一个例子。

[0259] <评价>

[0260] 向上述制成的纳米复合金属材料10A~纳米复合金属材料10H供给氢气,评价与氢的放热反应的放热量。

[0261] 详细而言,将450g~505g上述制成的纳米复合金属材料10分别配置在图3所示的热反应装置30的反应炉32内,使反应炉32内为真空状态,开始向该反应炉32内供给氘气。接着,在继续氘气的供给的状态下控制加热机构38,由此将反应炉32内加热到250℃~350℃的温度范围。接着,将氘气的供给和反应炉32的加热继续150小时以上,测定纳米复合金属材料10与氢的热反应所致的放热量的变化。

[0262] 应予说明,测定通过将设置于反应炉32内的温度传感器40即温度传感器40A~温度传感器40D的各自的温度测定结果的平均值与将氧化锆珠1300g的不发热空白试样填装到反应炉而得的热量校正试验数据进行比较而算出的结果,作为过剩放热功率量。

[0263] (CNZ7、CNZ7r、PNZ10和PNZ10r的放热量的评价)

[0264] 图7是表示微小金属粒子20和纳米复合金属材料10的放热量与氧化度的关系的测定结果。

[0265] 应予说明,图7中示出使用上述的反应炉32加热到300℃并开始氩气的供给后24小时到数周的温度传感器40的温度测定结果的平均值算出的放热量。

[0266] 图7中示出线图60和线图62。

[0267] 线图60是通过绘点60A与绘点60B的线图。绘点60A表示作为微小金属粒子20B的PNZ10的氧化度(2.44%)与放热量(10.4W/Kg)的对应。绘点60B表示作为纳米复合金属材料10B的PNZ10r的氧化度(14.9%)与放热量(62.5W/Kg)的关系。如线图60所示,与作为微小金属粒子20B的PNZ10相比,作为纳米复合金属材料10B的PNZ10r的放热量大幅增加。

[0268] 另外,线图62是通过绘点62A和绘点62B的线图。绘点62A表示作为微小金属粒子20A的CNZ7的氧化度(31%)与放热量(9.67W/Kg)的对应。绘点62B表示作为纳米复合金属材料10A的CNZ7r的氧化度(35.6%)与放热量(104.9W/Kg)的关系。如线图62所示,与作为微小金属粒子20A的CNZ7相比,作为纳米复合金属材料10A的CNZ7r的放热量大幅增加。

[0269] (CNZ7、CNZ7#1-1、CNZ7#2-1、PNZ10#1-1、PNZ10#2-1、CNZ7r#1-1、CNZ7r#2-1、PNZ10r#1-1、PNZ10r#2-1的放热量的评价)

[0270] 图8是表示微小金属粒子20和纳米复合金属材料10的放热量的测定结果。

[0271] 应予说明,图8中示出使用上述的反应炉32加热到300℃并开始氩气的供给后24小时到数周的的时刻的温度传感器40的温度测定结果的平均值而算出的放热量。

[0272] 图8中示出线图64、线图66、线图68以及线图70。

[0273] 线图70是通过绘点70A、绘点70B和绘点70C的线图。绘点70A表示作为微小金属粒子20A的CNZ7的焙烧次数与放热量的对应。绘点70B表示作为纳米复合金属材料10C的CNZ7#1-1的焙烧次数与放热量的对应。绘点70C表示作为纳米复合金属材料10C的CNZ7#2-1的焙烧次数与放热量的对应。

[0274] 线图68是通过绘点68A、绘点68B和绘点68C的线图。绘点68A表示作为微小金属粒子20B的PNZ10的焙烧次数与放热量的对应。绘点68B表示作为纳米复合金属材料10D的PNZ10#1-1的焙烧次数与放热量的对应。绘点68C表示作为纳米复合金属材料10D的PNZ10#2-1的焙烧次数与放热量的对应。

[0275] 线图66是通过绘点66A、绘点66B和绘点66C的线图。绘点66A表示作为纳米复合金属材料10A的CNZ7r的焙烧次数与放热量的对应。绘点66B表示作为纳米复合金属材料10E的CNZ7r#1-1的焙烧次数与放热量的对应。绘点66C表示作为纳米复合金属材料10E的CNZ7r#2-1的焙烧次数与放热量的对应。

[0276] 线图64是通过绘点64A、绘点64B和绘点64C的线图。绘点64A表示作为纳米复合金属材料10B的PNZ10r的焙烧次数与放热量的对应。绘点64B表示作为纳米复合金属材料10F的PNZ10r#1-1的焙烧次数与放热量的对应。绘点64C表示作为纳米复合金属材料10F的PNZ10r#2-1的焙烧次数与放热量的对应。

[0277] 如图8的线图64、线图66、线图68以及线图70所示,通过实施焙烧而放热量增加。另外,焙烧次数越多,放热量越增加。另外,对任意的纳米复合金属材料10也确认了与微小金属粒子20相比放热量增加。

[0278] (CNZ7r#1-2、CNZ7r#2-2、CNZ7r#2-4、PNZ10r#1-4、PNZ10r#2-1、PNZ10r#2-2的放热量的评价)

[0279] 图9是表示作为纳米复合金属材料10E的CNZ7r#1-2的放热量的变化的图。线图

80A是表示CNZ7r#1-2的放热量的变化的线图。线图80B是表示热反应装置30中的4个温度传感器40(温度传感器40A~温度传感器40D)的测定结果的平均值的推移的线图。线图80C是表示通过热反应被吸收的氢原子的摩尔数的线图。

[0280] 图10是表示作为纳米复合金属材料10E的CNZ7r#2-2的放热量的变化的图。线图82A是表示CNZ7r#2-2的放热量的变化的线图。线图82B是表示热反应装置30中的4个温度传感器40(温度传感器40A~温度传感器40D)的测定结果的平均值的推移的线图。线图82C是表示通过热反应被吸收的氢原子的摩尔数的线图。

[0281] 图11是表示作为纳米复合金属材料10E的CNZ7r#2-4的放热量的变化的图。线图84A是表示CNZ7r#2-4的放热量的变化的线图。线图84B是表示热反应装置30中的4个温度传感器40(温度传感器40A~温度传感器40D)的测定结果的平均值的推移的线图。线图84C是表示通过热反应而脱离的氢原子的摩尔数的线图。

[0282] 图12是表示作为纳米复合金属材料10F的PNZ10r#1-4的放热量的变化的图。线图86A是表示PNZ10r#1-4的放热量的变化的线图。线图86B是表示热反应装置30中的4个温度传感器40(温度传感器40A~温度传感器40D)的测定结果的平均值的推移的线图。线图86C是表示通过热反应而脱离的氢原子的摩尔数的线图。

[0283] 图13是表示作为纳米复合金属材料10F的PNZ10r#2-2的放热量的变化的图。线图88A是表示PNZ10r#2-2的放热量的变化的线图。线图88B是表示热反应装置30中的4个温度传感器40(温度传感器40A~温度传感器40D)的测定结果的平均值的推移的线图。线图88C是表示通过热反应而脱离的氢原子的摩尔数的线图。

[0284] 如图9~图13所示,对各纳米复合金属材料10都测定到高的放热量。

[0285] (CNZ7、PNZ10的基于再煅烧次数的放热量的评价)

[0286] 图14是表示作为微小金属粒子20A的一个例子的CNZ7和作为由微小金属粒子20A制成的纳米复合金属材料10G的CNZ7R、CNZ7RR、CNZ7RRR的放热量与再煅烧次数的关系的测定结果。

[0287] 图14中示出上述的反应炉32的加热机构38的输入功率为200W和235W的情况下的CNZ7、CNZ7R、CNZ7RR、CNZ7RRR的放热量(也称为过剩热)。

[0288] 如图14所示,无论对加热机构38的输入功率是200W还是235W,直到进行了2次再煅烧工序的CNZ7RR为止,放热量都以大致成比例的方式增加。但是,对进行了3次再煅烧工序的CNZ7RRR,可见放热量与CNZ7RR大致同等,或者略低。

[0289] 另外,加热机构38的输入功率为200W的情况和235W的情况下,是235W的情况通常放热量更大的结果。

[0290] 如上所述,明确了由微小金属粒子20A制造纳米复合金属材料10G的情况下,存在通过增加再煅烧次数而得到更大的放热量的趋势。

[0291] 但是,上述图14的例子中,再煅烧次数为3次的CNZ7RRR中放热量的增加趋势已趋于平稳。另外,加热机构38的输入功率为200W和235W的情况下,放热量的大小关系有时反转。因此,认为再煅烧工序的条件等有改善的余地。

[0292] 图15是表示作为微小金属粒子20B的一个例子的PNZ10和由微小金属粒子20B制成的作为纳米复合金属材料10H的PNZ10R、PNZ10RR、PNZ10RRR的放热量与再煅烧次数的关系的测定结果。

[0293] 图15中示出上述的反应炉32的加热机构38的输入功率为200W和235W的情况下的PNZ10、PNZ10R、PNZ10RR、PNZ10RRR的放热量(也称为过剩热)。

[0294] 如图15所示,无论加热机构38的输入功率是200W还是235W,都是随着再煅烧次数增加而放热量也增加。特别是直到进行了2次再煅烧工序的PNZ10RR为止,放热量成比例地增大。另一方面,进行了3次再煅烧工序的PNZ10RRR中,放热量的增加似乎略微放缓。

[0295] 另外,加热机构38的输入功率为200W的情况和235W的情况下,都是235W的情况通常放热量更大的结果。

[0296] 如上所述,明确了由微小金属粒子20B制造纳米复合金属材料10B的情况下,存在通过增加再煅烧次数而得到更大的放热量的趋势。

[0297] 但是,上述图15的例子中,再煅烧次数为3次的PNZ10RRR中,放热量的增加趋势似乎正在放缓。因此,认为再煅烧工序的条件等有改善的余地。

[0298] 以上,说明了本发明的实施方式,但上述实施方式是作为例子而示出的,并非意在限定发明的范围。上述新的实施方式可以以其它的各种形态实施,在不脱离发明的要旨的范围内,可以进行各种省略、置换、变更。这些实施方式包含于发明的范围、要旨内,并且包含于请求保护的范围内记载的发明及其等同的范围内。

[0299] 符号说明

[0300] 10、10A、10B、10C、10D、10E、10F 纳米复合金属材料

[0301] 12 载体

[0302] 14 二元金属粒子

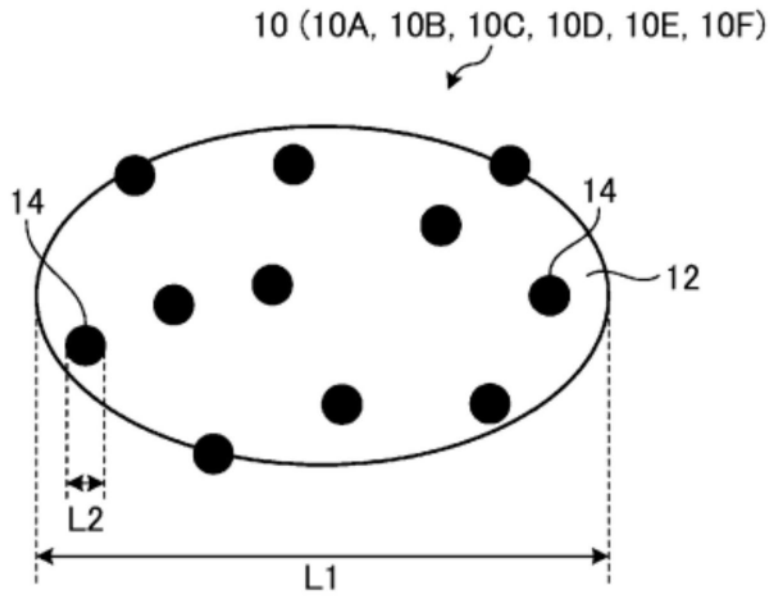


图1

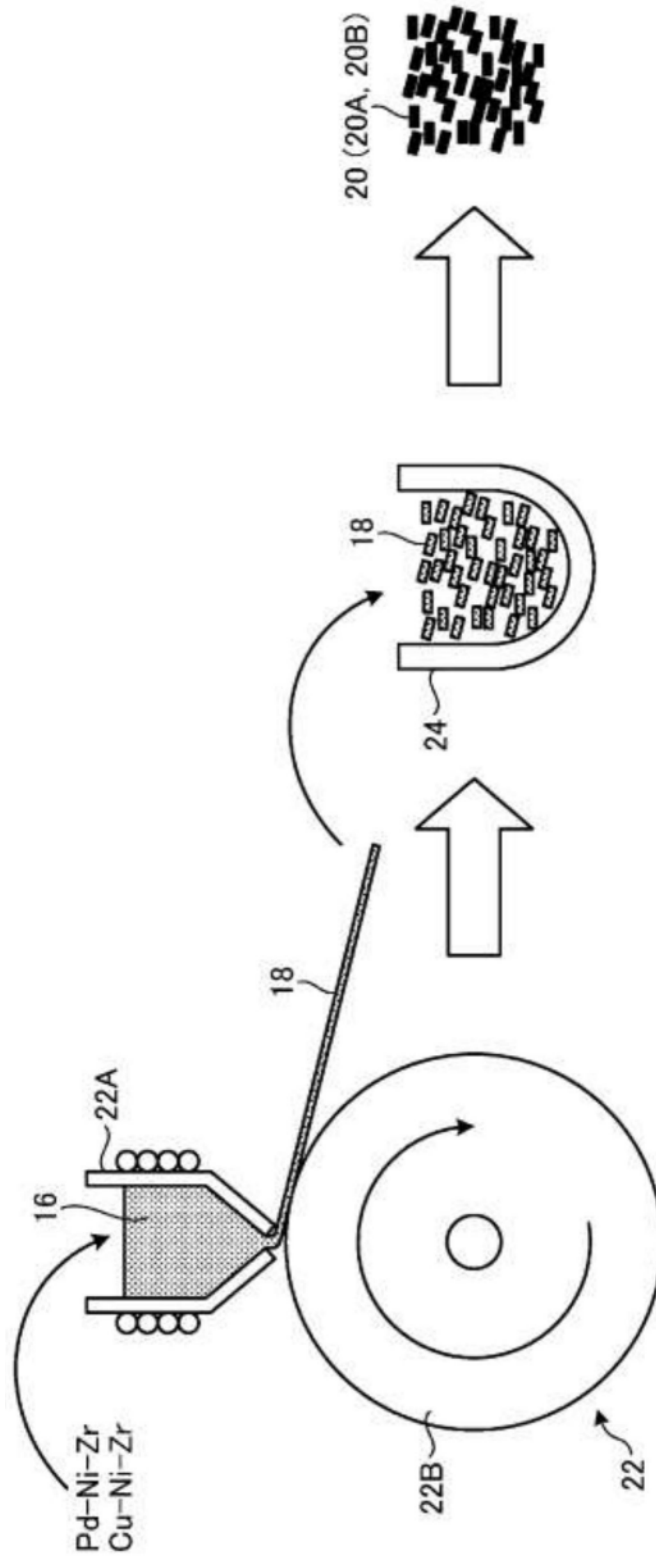


图2

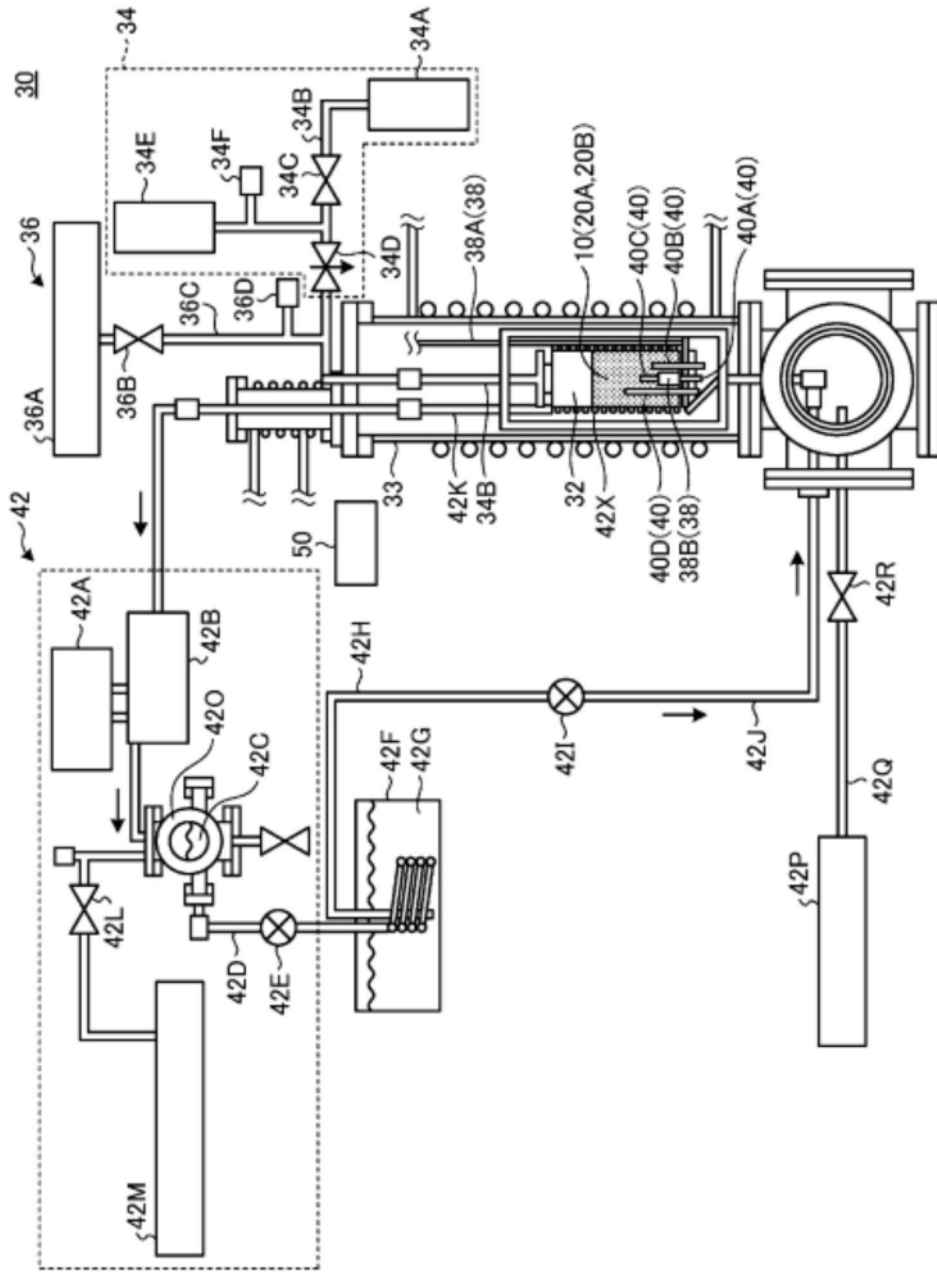


图3

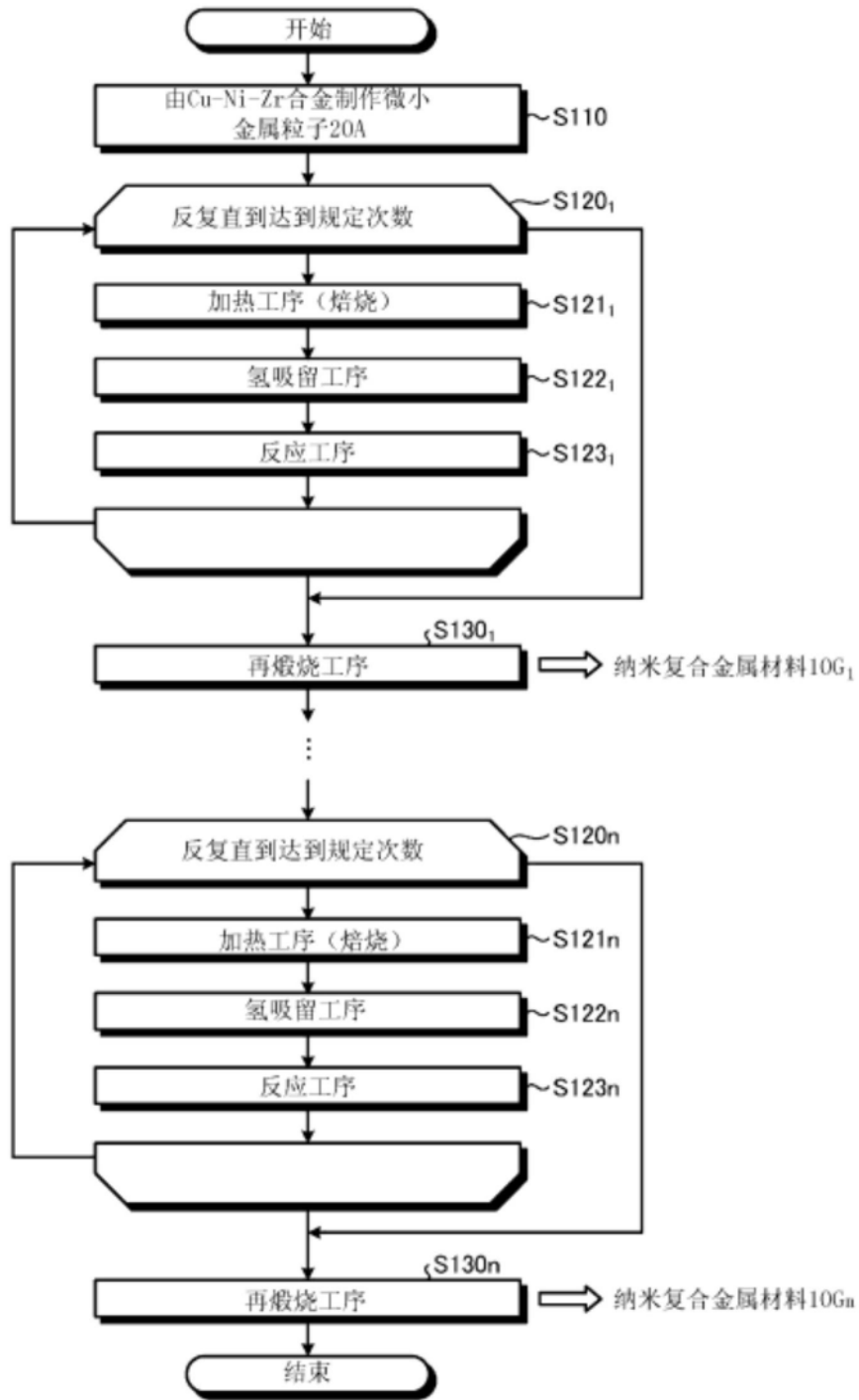


图4

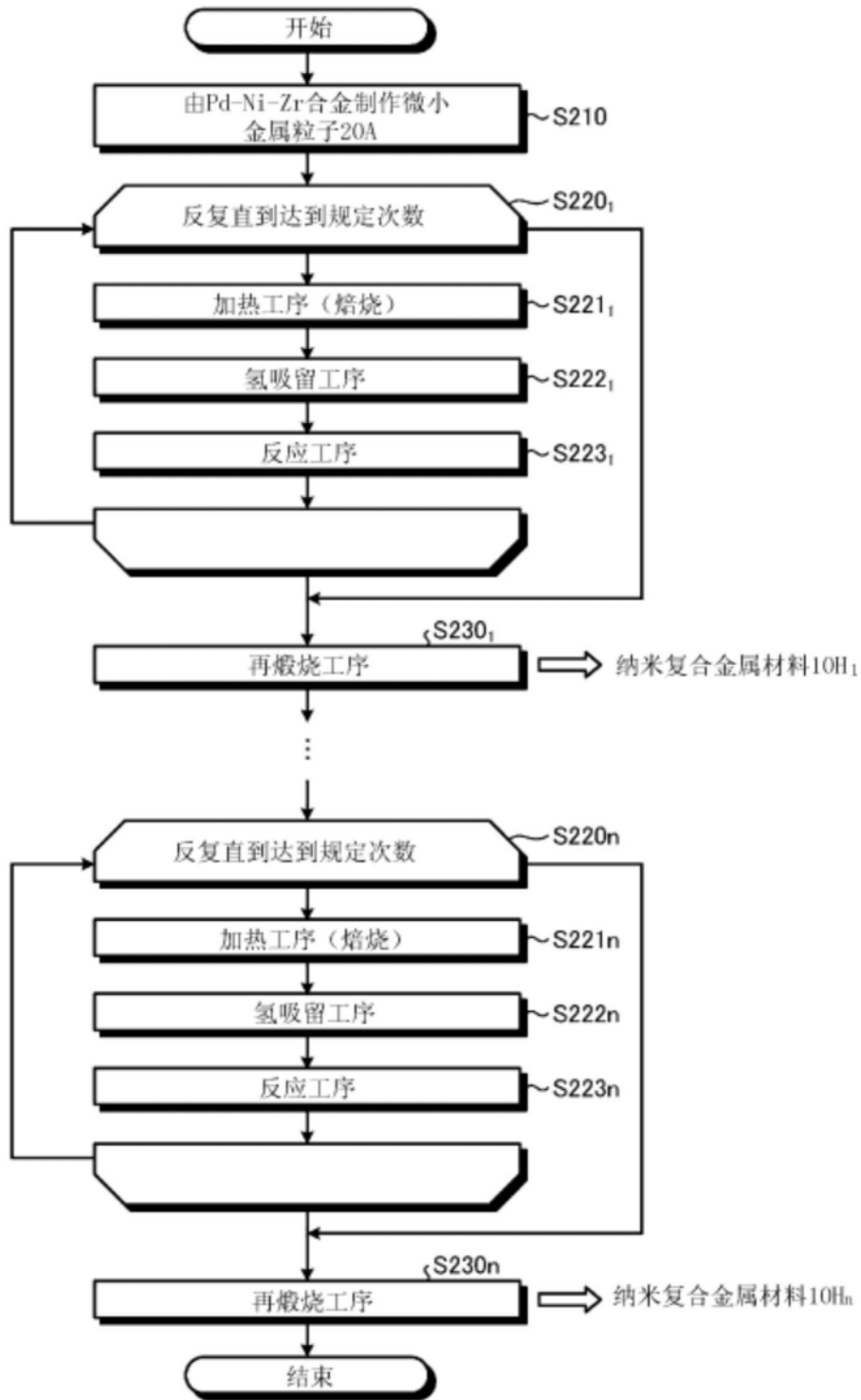


图5

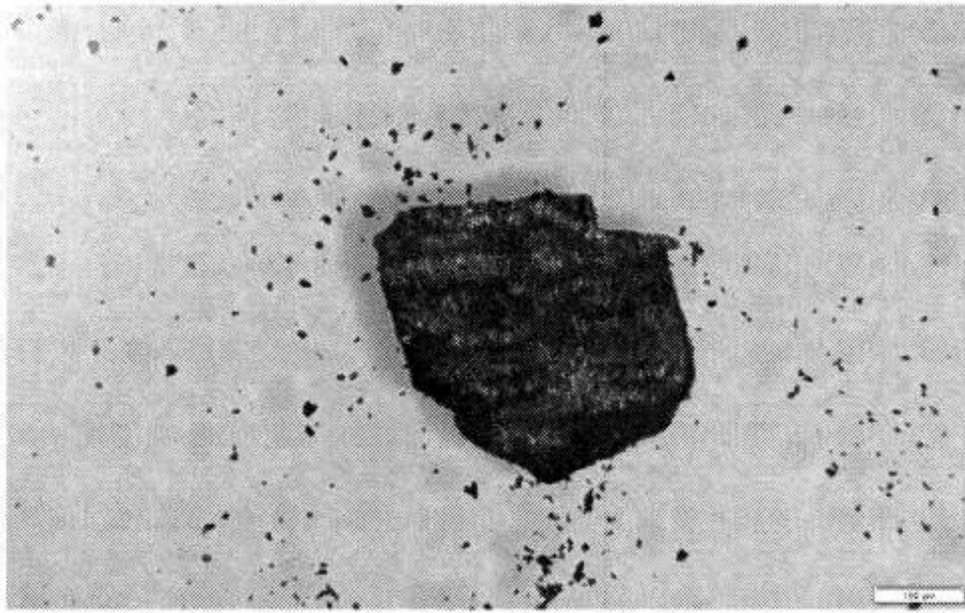


图6

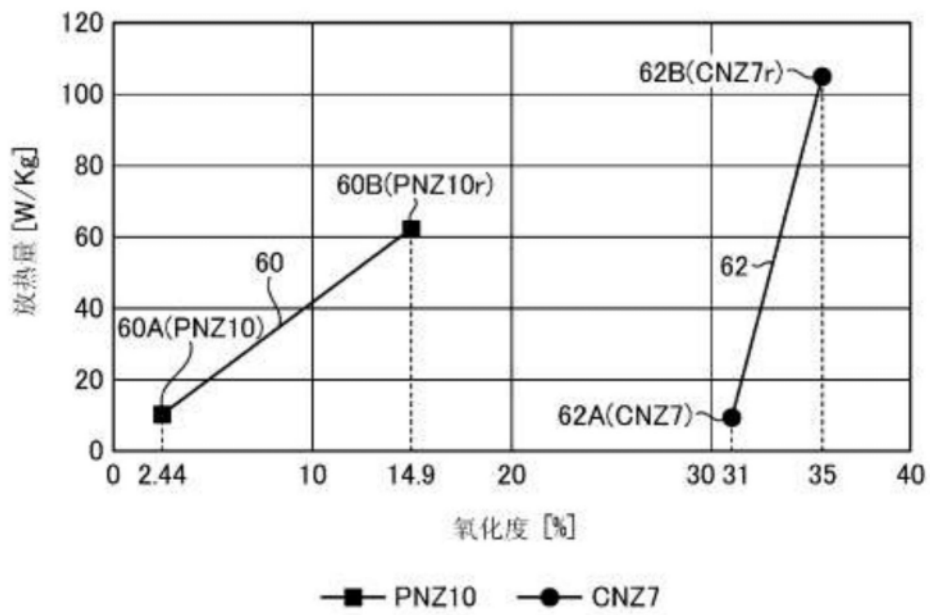


图7

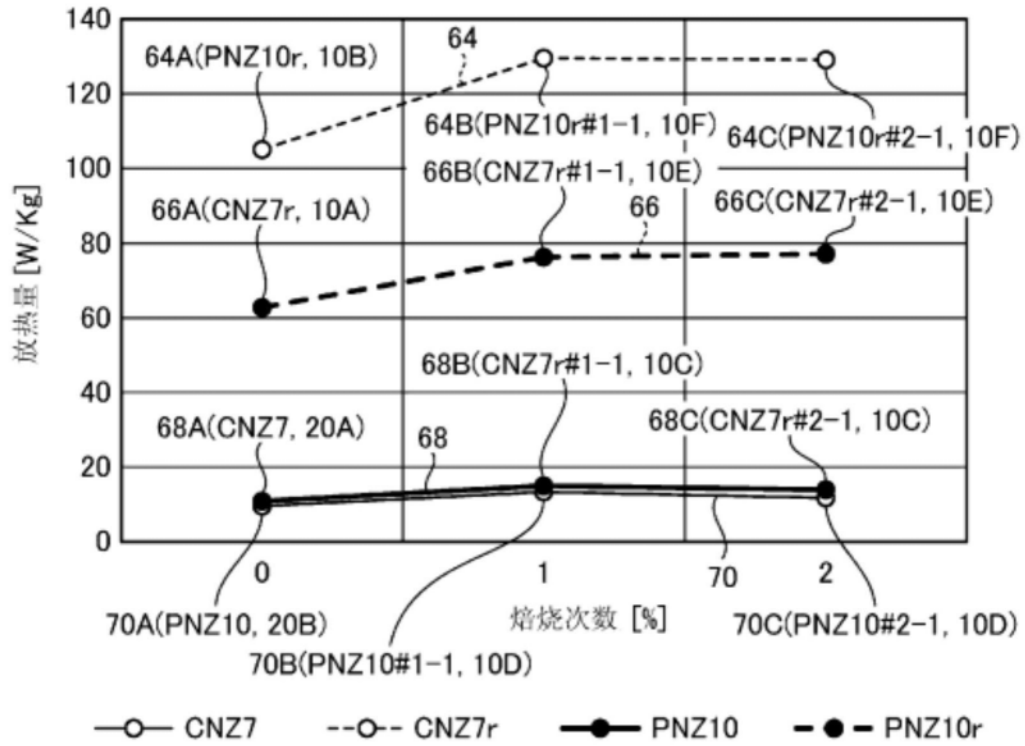


图8

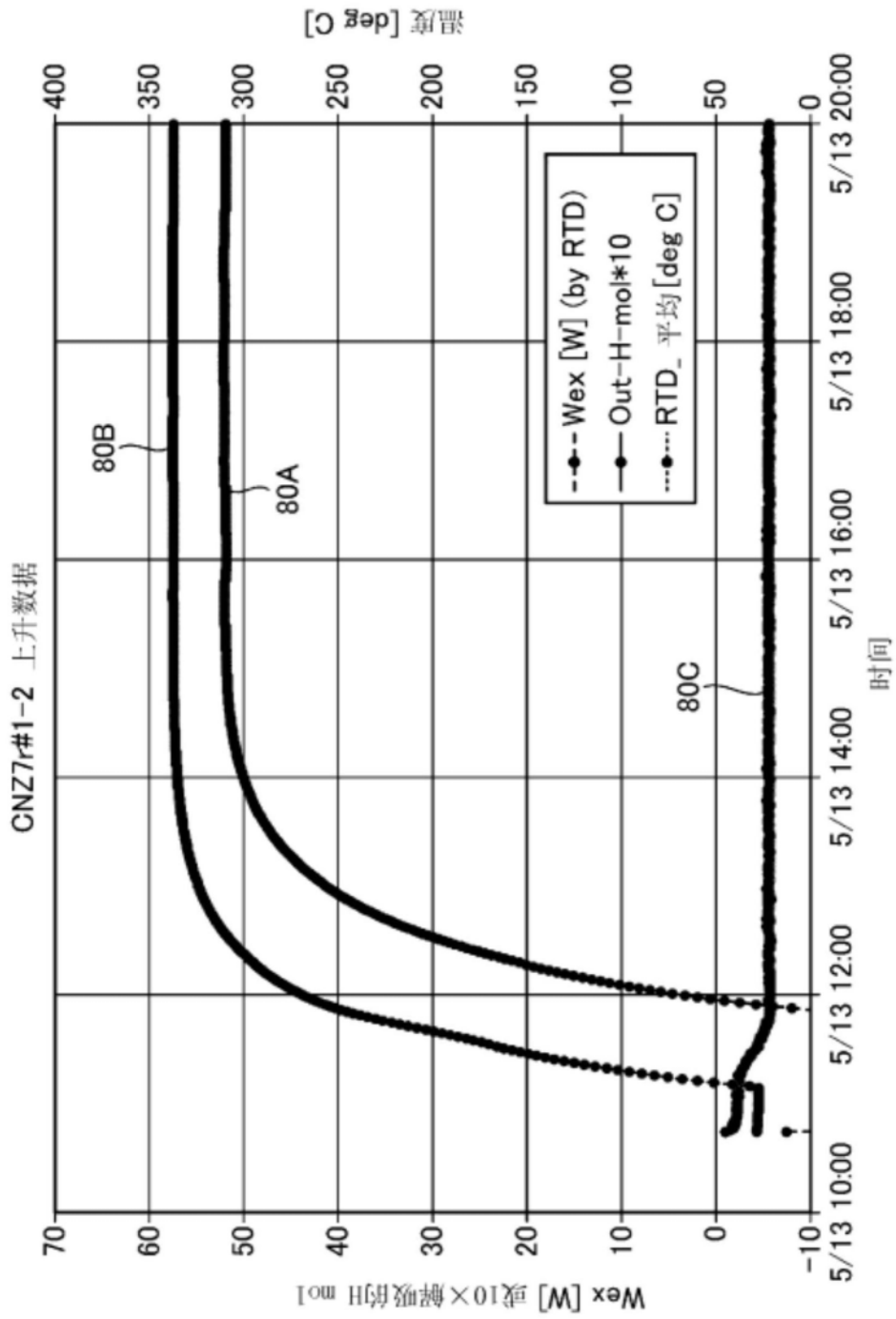


图9

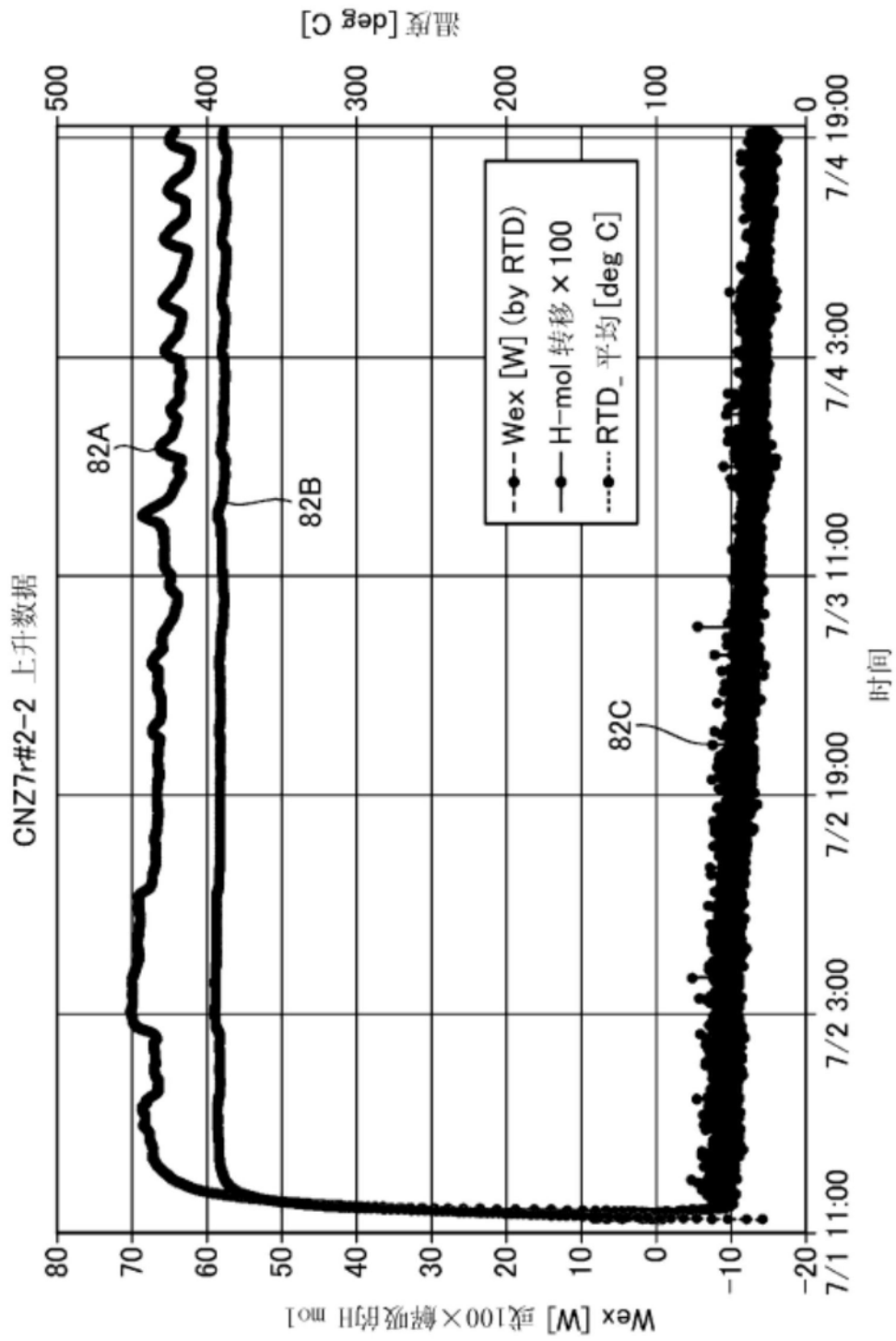
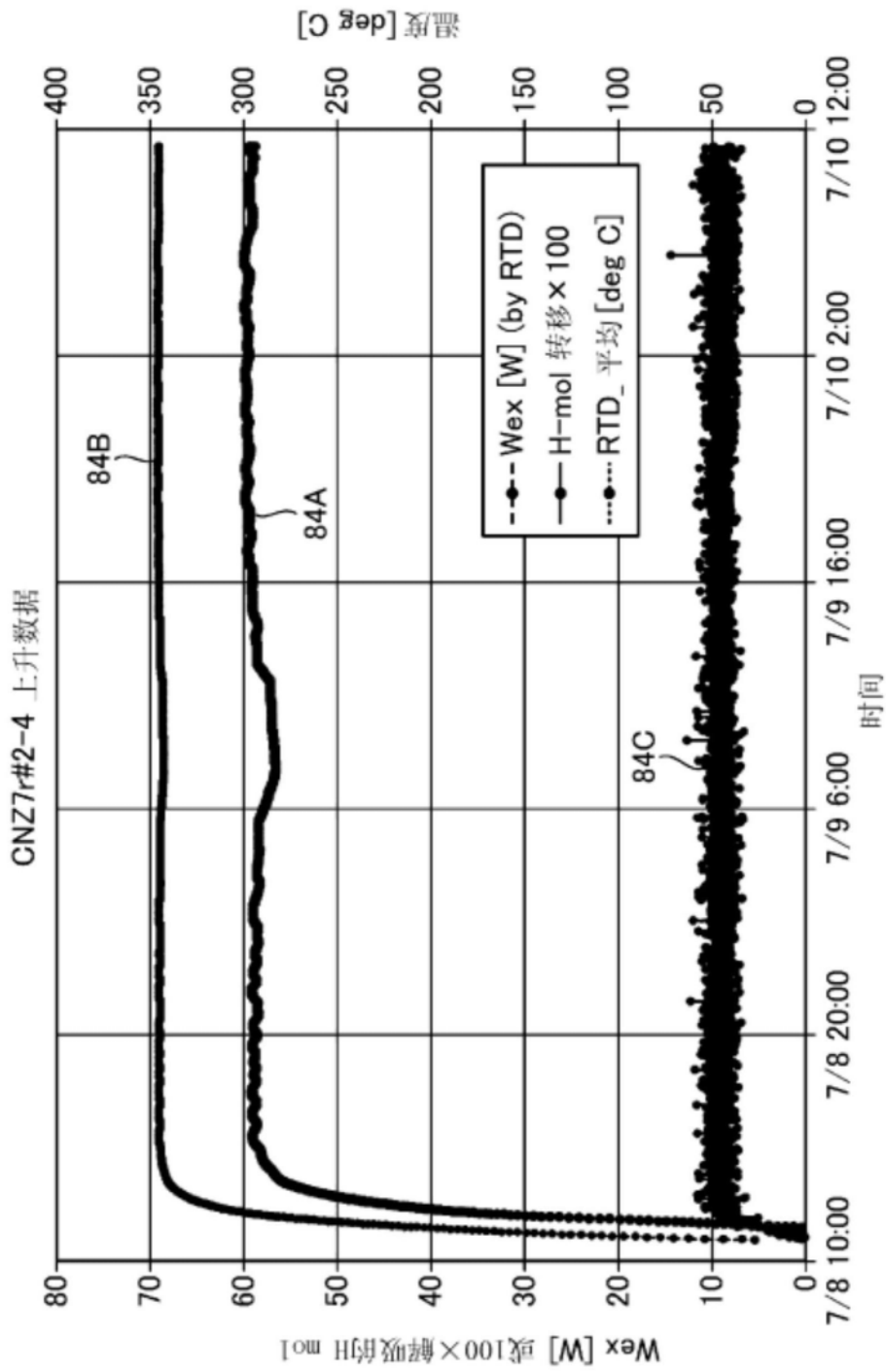


图10



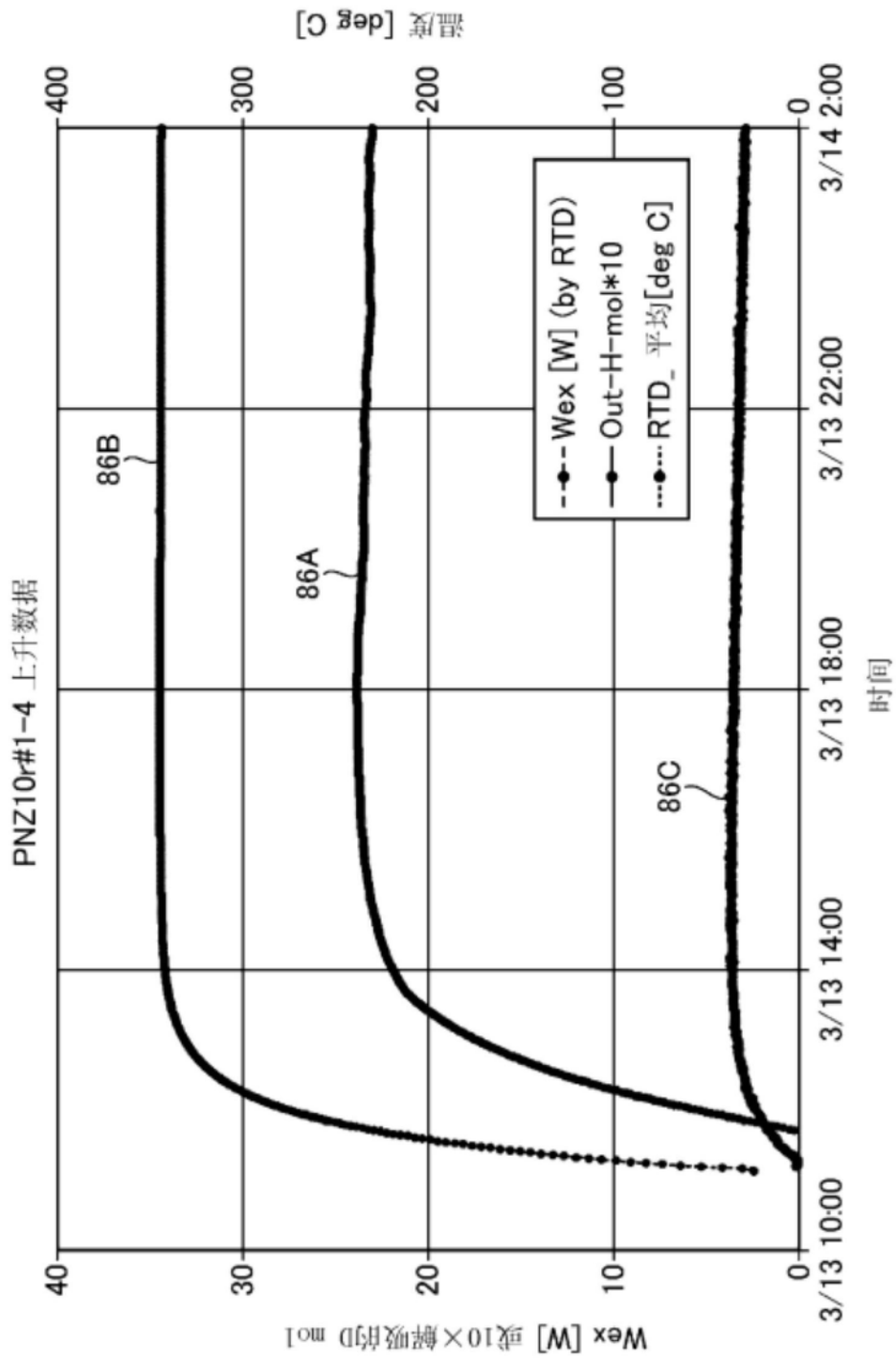


图12

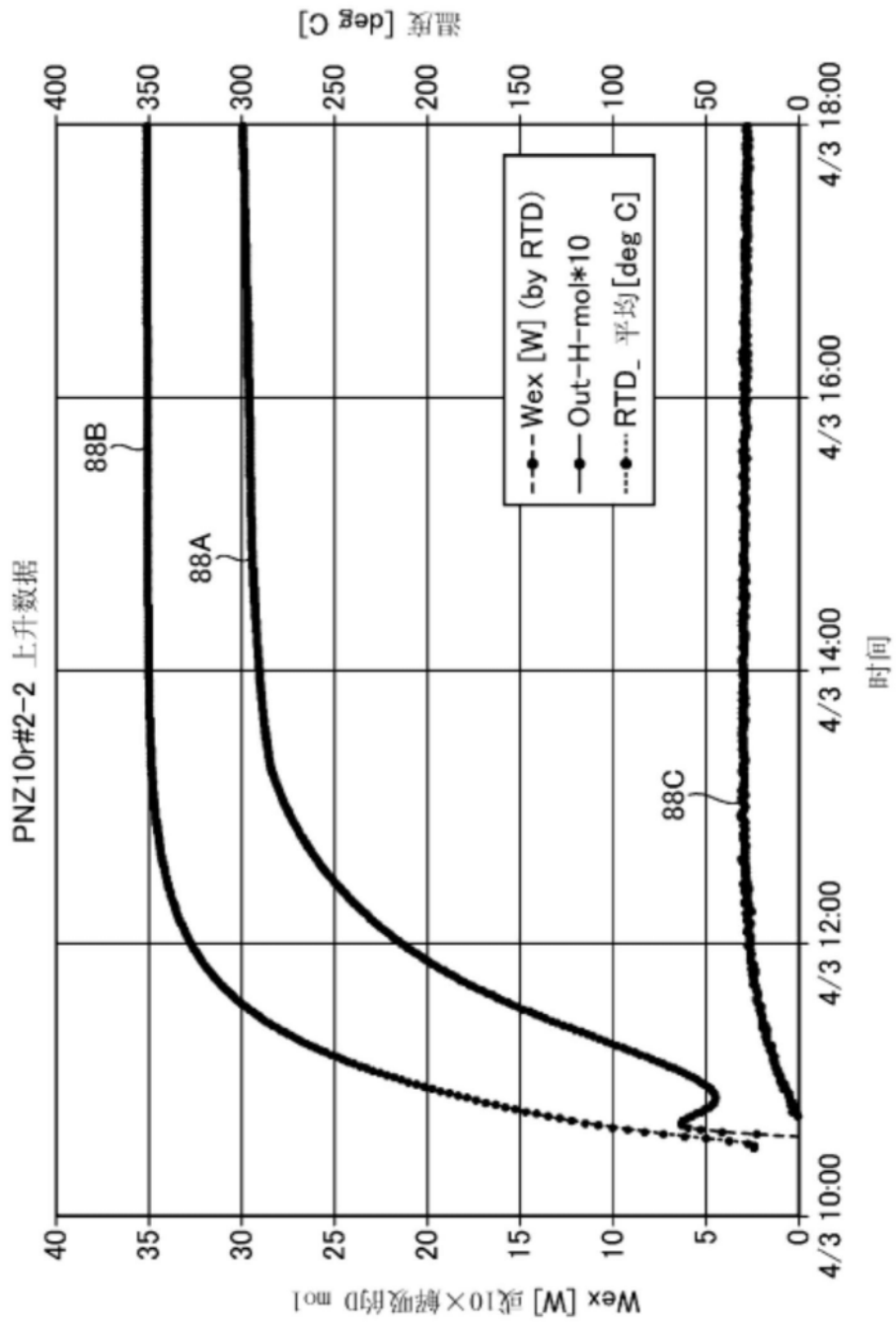


图13

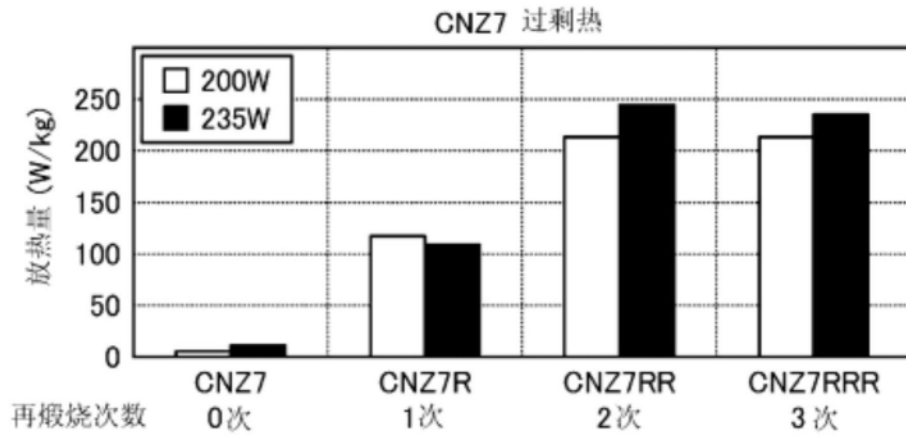


图14

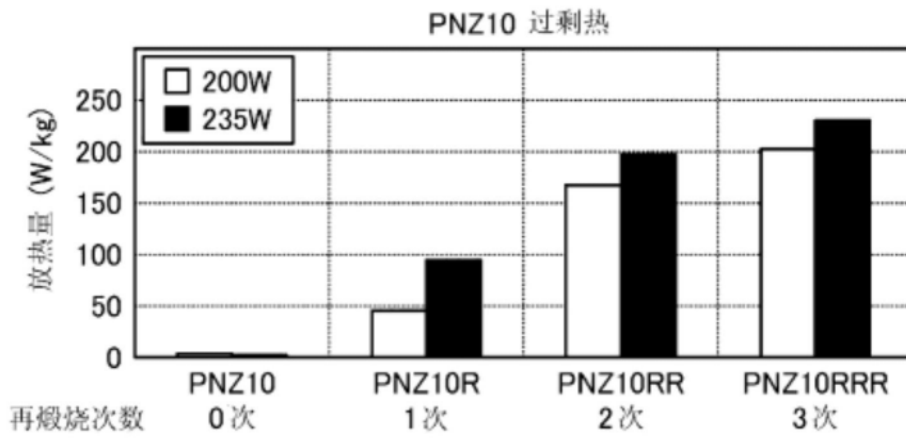


图15