

SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

－ 国際調査報告（条約第21条(3)）

センター内 Aichi (JP). 川本 徹(KAWAMOTO, Tohru) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 田嶋 一樹(TAJIMA, Kazuki) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 渡邊 浩(WATANABE, Hiroshi) [JP/JP]; 〒3058565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 伊東 忠重, 外(ITO, Tadashige et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号 丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 16 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,

chromium, manganese, iron, ruthenium, cobalt, rhodium, nickel, palladium, platinum, copper, silver, zinc, lanthanum, europium, gadolinium, lutetium, barium, strontium, and calcium, M^B represents one or more species of metal atoms selected from the group consisting of vanadium, chromium, molybdenum, tungsten, manganese, iron, ruthenium, cobalt, nickel, platinum, and copper, x is a number from 0 to 3, y is a number from 0.3 to 1.5, and z is a number from 0 to 30.]

(57) 要約：雰囲気ガスとの酸化還元反応により可逆的に光透過率が変化するガスクロミック特性を有する、下記一般式 (1) $A_x M^A [M^B (CN)_6]_y \cdot z H_2O \cdots (1)$ で表される金属錯体と、前記金属錯体の酸化還元反応を促進する触媒ナノ粒子層とを含む調光層を備えた調光素子であって、前記雰囲気ガスが、水素を含有するガスと、酸素又はオゾンを含む調光層を備えた調光素子である、調光素子。

[式中、A は陽イオンを表し、 M^A は、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、亜鉛、ランタン、ユーロピウム、ガドリニウム、ルテチウム、バリウム、ストロンチウム、及びカルシウムからなる群より選ばれる一種又は二種以上の金属原子を表し、 M^B は、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケル、白金、及び銅からなる群より選ばれる一種又は二種以上の金属原子を表し、x は 0～3 の数であり、y は 0.3～1.5 の数であり、z は 0～30 の数である]

明 細 書

発明の名称：調光素子、調光部材、及び調光複層ガラス

技術分野

[0001] 本発明は、調光素子、調光部材、及び調光複層ガラスに関する。

背景技術

[0002] 一般に、建物において、窓は、光・熱が出入りする割合が大きい場所になっている。例えば、冬の暖房時に、窓から光・熱が流出する割合は、建物から流出する熱全体の5割程度であり、夏の冷房時に、窓から光・熱が流入する割合は、建物に流入する熱全体の7割程度である。したがって、窓における光・熱の出入りを適切に制御することにより、膨大な省エネルギー効果を得ることができる。調光ガラスは、このような目的で開発されたものであり、光・熱の流入・流出を制御する機能を有している。

[0003] 調光ガラスには、いくつかの種類がある。それらのうち、電流・電圧の印加より、可逆的に光透過率が変化するガラスをエレクトロクロミック調光ガラスといい、温度により、可逆的に光透過率が変化するガラスをサーモクロミック調光ガラスといい、雰囲気ガスにより、可逆的に光透過率が変化するガラスをガスクロミック調光ガラスという。

[0004] 例えば、調光層に酸化タングステン (WO_3) 薄膜を用いたエレクトロクロミック調光ガラスは現在、ほぼ実用化段階に達しており、市販品も出されている。また、ガスクロミック調光ガラスは、エレクトロクロミック調光ガラスに比べて、構造が複雑ではないので、低コストで製造することが可能な調光ガラスとして期待されている。そのため、ガスクロミック調光素子の材料や調光ガラスの構造について、多くの検討がなされてきた。

[0005] 非特許文献1には、透明基材に、オキシ水酸化ニッケル粒子の表面にナノパラジウム粒子が付着している混合物の層が形成されてなるガスクロミック調光素子が記載されている。

[0006] 特許文献1には、酸化タングステン (WO_3) と、二酸化ケイ素中に分散し

たパラジウム粒子と含む調光材料を用いたガスクロミック調光素子が開示されている。

[0007] 特許文献2には、マグネシウム・ジルコニウム合金薄膜を調光層として用いた多層薄膜からなる反射型調光薄膜材料が開示されている。ここで、反射型調光薄膜材料は、調光層の表面に、触媒層が形成されている構造、或いは、触媒層の上に、さらに保護層が形成されている構造を有する。また、反射型調光薄膜材料は、室温の20℃付近で水素化によって無色透明状態になるクロミック特性、或いは室温の20℃付近で脱水素化によって鏡状態になるクロミック特性を有する。

[0008] 特許文献3には、プルシアンブルー型金属錯体粒子を用いたエレクトロクロミック素子の製作方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2015-161860号公報

特許文献2：特開2010-78890号公報

特許文献3：特開2011-180469号公報

非特許文献

[0010] 非特許文献1：Chih-Wei Hu; Yasusei Yamada; Kazuki Yoshimura, “Fabrication of nickel oxyhydroxide/palladium (NiOOH/Pd) nanocomposite for gasochromic application”, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, Issue 23, p.5390-5397

発明の概要

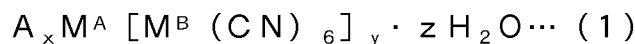
発明が解決しようとする課題

[0011] しかしながら、非特許文献1に記載のオキシ水酸化物を用いた調光素子では、通常の条件では酸化還元反応による色の変化が顕著でなく、また黒色と白色との間で色が変わるため、透明状態にならず、調光素子としての用途が限られていた。

- [0012] また、特許文献 1 に記載の金属酸化物を用いた調光素子は耐久性が弱く、特許文献 2 に記載の金属合金を用いた調光素子は、耐候性が弱いことが知られている。
- [0013] 一方、特許文献 3 に記載されているようなエレクトロクロミック調光ガラスは、十分な光学特性を得るために、調光素子を 5 層程度の多層薄膜構造にする必要があり、透明導電膜のコストが非常に高くなってしまうという問題がある。また、プルシアンブルー型金属錯体は無機材料であり、耐候性に関し大きな問題はないと考えられているが、プルシアンブルー型金属錯体を有するエレクトロクロミック素子の電解質層には水系電解液又は有機溶媒系電解液が使用されており、いずれの場合も耐候性が問題となることがある。
- [0014] 本発明の一態様は、耐環境性に優れた、金属錯体を用いたガスクロミック調光素子を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0015] [1] 雰囲気ガスとの酸化還元反応により可逆的に光透過率が変化するガスクロミック特性を有する、下記一般式 (1)



で表される金属錯体と、前記金属錯体の酸化還元反応を促進する触媒ナノ粒子とを含む調光層を備えた調光素子であって、

前記雰囲気ガスが、水素を含有するガスと、酸素又はオゾンを含有するガスとの組合せである、調光素子。

[式中、A は陽イオンを表し、M^A は、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、亜鉛、ランタン、ユーロピウム、ガドリニウム、ルテチウム、バリウム、ストロンチウム、及びカルシウムからなる群より選ばれる一種又は二種以上の金属原子を表し、M^B は、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケル、白金、及び銅からなる群より選ばれる一種又は二種以上の金属原子を表し、x は 0 ~ 3 の数であり、y は 0.3 ~ 1.5 の数であり、z は 0 ~ 30 の数である]

[0016] [2] 前記金属錯体の還元電位が -0.22 [V v s A g / A g C l] 以上であり、酸化電位が $+0.62$ [V v s A g / A g C l] 以下であり、且つ前記雰囲気ガスが、水素を含有するガスと、酸素を含有するガスとの組合せであるか、又は

前記金属錯体の還元電位が -0.22 [V v s A g / A g C l] 以上であり、酸化電位が $+0.62$ [V v s A g / A g C l] 以上、 $+2.3$ [V v s A g / A g C l] 以下であり、且つ前記雰囲気ガスが、水素を含有するガスと、オゾンを含むガスとの組合せである、[1] に記載の調光素子。

[0017] [3] 前記調光層が、前記金属錯体を含む層と、前記触媒ナノ粒子を含む層とが積層されてなることを特徴とする [1] 又は [2] に記載の調光素子。

[0018] [4] 前記触媒ナノ粒子を含む層の膜厚が 2 nm 以上 100 nm 以下である [3] に記載の調光素子。

[0019] [5] 前記調光層が、前記触媒ナノ粒子が、前記金属錯体中に分散されてなることを特徴とする [1] 又は [2] に記載の調光素子。

[0020] [6] 前記金属錯体が、前記金属原子 M^A 及び前記金属原子 M^B の間をシアノ基 (C N) が架橋してなる金属錯体の結晶であり、該結晶の周囲に金属原子 M^C の陽イオン及び／又は金属原子 M^D を中心金属とする金属シアノ錯体陰イオンを結合させたものを配置したことを特徴とする [1] 乃至 [5] のいずれかに記載の調光素子。

[前記金属原子 M^C は、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、亜鉛、ランタン、ユーロピウム、ガドリニウム、ルテチウム、バリウム、ストロンチウム、及びカルシウムからなる群より選ばれる一種又は二種以上の金属原子であり、前記金属原子 M^D は、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケル、白金、及び銅からなる群より選ばれる一種又は二種以上の金属原子である]

[0021] [7] 前記触媒ナノ粒子層は、パラジウム、パラジウム合金、白金、及び

白金合金からなる群より選択される一種以上を含むことを特徴とする〔１〕
１乃至〔６〕のいずれかーに記載の調光素子。

[0022] 〔８〕前記触媒ナノ粒子の粒径が１ｎｍ以上１００ｎｍ以下であることを
特徴とする〔１〕１乃至〔７〕のいずれかーに記載の調光素子。

[0023] 〔９〕〔１〕１乃至〔８〕のいずれかーに記載の調光素子を含む膜が透明
基材上に形成されていることを特徴とする調光部材。

[0024] 〔１０〕前記膜の膜厚が１０ｎｍ以上２μｍ以下であることを特徴とする
〔９〕に記載の調光部材。

[0025] 〔１１〕前記透明基材は、ガラス基材又はプラスチック基材であることを
特徴とする〔９〕又は〔１０〕に記載の調光部材。

[0026] 〔１２〕２枚以上のガラス基材を有し、
２枚の前記ガラス基材の間に、〔１〕乃至〔８〕のいずれかーに記載の調
光素子を含む膜が形成されていることを特徴とする調光複層ガラス。

[0027] 〔１３〕前記２枚のガラス基材の間に、水素、オゾン、酸素又は空気を給
排気する手段をさらに有することを特徴とする〔１２〕に記載の調光複層ガ
ラス。

発明の効果

[0028] 本発明の一態様によれば、耐環境性に優れた、金属錯体を用いたガスクロ
ミック調光素子を提供する。

図面の簡単な説明

[0029] [図１]本実施形態の調光素子の一例を示す図である。

[図２]本実施形態の調光部材の一例を示す図である。

[図３]本実施形態の調光複層ガラスの一例を示す図である。

[図４]本実施形態の調光素子の一例を示す図である。

[図５]実施例１の調光素子のＦＴ－ＩＲスペクトルである。

[図６]実施例１の調光素子の薄膜の深さに対する Fe_{2p} と Pt_{4f} 周辺のＸ線光
電子分光スペクトルの積算強度を示すグラフである。

[図７]実施例１の金属錯体のサイクリックボルタモグラムである。

[図8]実施例1の調光複層ガラスの光透過率を測定する光学装置を示す概略図である。

[図9]実施例1の調光複層ガラスの光透過スペクトルである。

[図10A]実施例1の調光複層ガラスのガス充填室の雰囲気の変化と光透過率との変化の関係（サイクル：4回）を示す図である。

[図10B]実施例1の調光複層ガラスのガス充填室の雰囲気の変化と光透過率との変化の関係（サイクル：380回）を示す図である。

[図11]実施例2の調光複層ガラスの光透過スペクトルである。

[図12]実施例3の調光複層ガラスの光透過スペクトルである。

[図13]実施例4の調光複層ガラスの光透過スペクトルである。

[図14]実施例5の水分散性ニッケル－鉄PB型錯体のサイクリックボルタモグラムを示す。

[図15]実施例5の調光複層ガラスの光透過スペクトルである。

[図16]実施例5の調光複層ガラスのガス充填室の雰囲気の変化と光透過率との変化の関係（サイクル：33回）を示す図である。

[図17]実施例6の調光複層ガラスの光透過スペクトルである。

[図18]実施例6の調光複層ガラスのガス充填室の雰囲気の変化と光透過率の変化との関係（サイクル：14回）を示す図である。

[図19]実施例7の水分散性銅－鉄PB型錯体のサイクリックボルタモグラムを示す。

[図20]実施例7の調光複層ガラスの光透過スペクトルである。

[図21]実施例7の調光複層ガラスのガス充填室の雰囲気の変化と光透過率の変化の関係（サイクル：17回）を示す図である。

発明を実施するための形態

[0030] 次に、本発明を実施するための形態を説明するが、本発明の範囲を逸脱することなく、下記の実施形態に種々の変形及び置換を加えることができる。また、本明細書において、数値範囲を「～」を用いて表す場合は、特記した場合を除き、「～」の両端の数値を含む。

[0031] [調光素子]

図1に、本実施形態による調光素子10の一例を示す。本形態は、プルシアンブルー型金属錯体を用いた、いわゆるプルシアンブルー型金属錯体調光素子（以下、PB型錯体調光素子ともいう）である。調光素子10は、雰囲気ガスとの酸化還元反応により、可逆的に光透過率が変化する、即ち、無色（透明）状態と着色状態の間で、可逆的に変化するものである。そのため、本実施形態による調光素子は、光・熱の流入・流出を制御する調光ガラスに好適に用いることができる。

[0032] 図1の例では、調光素子10は、金属錯体層10aの表面に、触媒ナノ粒子1bを含む触媒ナノ粒子層10bが付着してなる調光層（積層体）を備えている。触媒ナノ粒子層10bは、金属錯体層10aの酸化還元反応の触媒として機能する。

[0033] 金属錯体層10aは、酸化状態にある場合には無色（透明）であり、還元状態にある場合には着色されるものであってよい。また、還元状態にある場合に無色となり、酸化状態にある場合に着色されるものであってもよい。なお、本実施形態においては、波長が400～870nmの光の透過率が変化的により、無色（透明）状態と着色状態との間で変化する。本実施形態においては、材料によって波長700nm、420nm、475nmの光の透過率を測定することにより、無色（透明）状態と着色状態とを評価することができる。

[0034] プルシアンブルー型金属錯体（以下、単に金属錯体という場合がある）に色変化を起こさせる雰囲気ガスは、水素、酸素、オゾン等を含むガスとすることができる。雰囲気ガスとしては、少なくとも2つのガスの組合せ、すなわち金属錯体の還元を促すガスと、金属錯体の酸化を促すガスとの組合せを使用することができる。例えば、還元ガスとして水素を含むガスと、酸化ガスとして酸素を含むガスとを組み合わせ使用することができる。また、還元ガスとして水素を含むガスと、酸化ガスとしてオゾンを含むガスとの組合せを使用することができる。上記酸化ガスとしては、酸素及びオゾンを含む

ガスを使用することもでき、また空気を使用することもできる。

[0035] 本実施形態においては、金属錯体層 10a の還元電位が -0.22 [V v s A g / A g C l] 以上に存在し、酸化電位が $+2.3$ [V v s A g / A g C l] 以下に存在していると好ましい。これにより、後述の特定の雰囲気ガスに対するガスクロミック特性を有することができる。さらに、酸化電位が $+0.62$ [V v s A g / A g C l] 以下に存在している場合には、後述のように、酸化力がより低いガスを雰囲気ガスの酸化ガスとして用いることができる。なお、上記電位 [V v s A g / A g C l] は、銀-塩化銀電極を基準にして測定された標準電位である。

[0036] なお、金属錯体の電気化学的特性を測定するため、所与の金属錯体の還元ピーク電位及び酸化ピーク電位をサイクリックボルタンメトリー (CV) により測定することができる。

[0037] 還元電位が -0.22 [V v s A g / A g C l] 以上である金属錯体を備えた調光素子 10 を、水素を含む雰囲気に曝すと、金属錯体層 10a の表面に付着している触媒ナノ粒子層 10b の触媒作用により、金属錯体層 10a が還元されて、波長が $400 \sim 870$ nm の範囲で光の透過率が変化し、金属錯体層 10a の色が変化する。

[0038] このとき、水素を含む雰囲気と、金属錯体調光素子 10 とにより、以下の反応が起こる。すなわち、金属錯体層 10a が、その表面に付着している触媒ナノ粒子層 10b の触媒作用によって、以下のように水素と反応する。

[0039] $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ ($E = -0.22$ [V v s A g / A g C l]) ... (2)

[0040] ここで、E は、酸化還元電位である。水素を含む雰囲気は、 -0.22 [V v s A g / A g C l] の還元能力を有するといえる。よって、金属錯体の還元電位が -0.22 [V v s A g / A g C l] 以上であれば、水素と良好に反応することができる。よって、還元ガスとして、水素を含むガスを用いることで、調光素子 10 に色変化を生じさせることができる。

[0041] 一方、調光素子 10 を、空気等の酸素を含む雰囲気に曝すと、酸素と調光素子 10 とにより、以下の反応が起こる。

[0042] $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ ($E = +0.62$ [V v s Ag / AgCl]) ... (3)

[0043] すなわち、酸素は、 $+0.62$ [V v s Ag / AgCl] の酸化能力を有するといえる。そのため、金属錯体の酸化電位が $+0.62$ [V v s Ag / AgCl] 以下であれば、酸素と良好に反応することができる。よって、酸化ガスとして酸素を含むガスを用いることで、調光素子10に色変化を生じさせることができる。

[0044] また、調光素子10を、オゾンを含む雰囲気に曝すと、オゾンと調光素子10とにより、以下の反応が起こる。

[0045] $O_3 + 2H^+ + 2e^- = O_2 + H_2O$ ($E = +2.3$ [V v s Ag / AgCl]) ... (4)

[0046] すなわち、オゾンは、 $+2.3$ [V v s Ag / AgCl] という酸素より強い酸化能力を有するといえる。そのため、金属錯体の酸化電位が $+0.62$ [V v s Ag / AgCl] 以上であっても、 $+2.3$ [V v s Ag / AgCl] 以下であれば、オゾンと良好に反応することができる。よって、酸化ガスとして、オゾンを含むガスを用いることで、調光素子10に色変化を生じさせることができる。

[0047] 調光素子10は、金属錯体層10aと触媒ナノ粒子層10bとをそれぞれ、スピンコーターでコーティングすることにより作製することができる。また、塗布においては、スプレー法等のその他の湿式塗布法を利用することもできる。

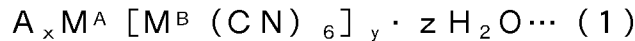
[0048] 上記コーティングの際には、金属錯体及び触媒ナノ粒子をそれぞれ、溶媒に分散させて分散液を調製して、その分散液を順にコートする。分散液の調製のために用いられる溶媒としては、特に限定されないが、水、メタノール、エタノール、有機溶剤等が挙げられる。中でも、水が好ましい。

[0049] [プルシアンブルー型金属錯体]

本実施形態では、プルシアンブルー型金属錯体（以下、「PB型錯体」と省略していうことがある。）の超微粒子を金属錯体層10aに含有させてい

る。P B型錯体は、金属原子 M^A 及び金属原子 M^B の間をシアノ基(CN)が架橋してなる結晶である。本明細書において、P B型錯体には、プルシアンブルー（以下、「P B」と省略していうことがある。）及びP Bと同様の構造を有する類似物が含まれる。

[0050] 使用するP B型錯体としては、基本の組成式が、



として表されるものであればよい。式(1)中、Aは陽イオンであり、 M^A 、 M^B はそれぞれ金属原子である。上式では、シアノ基(CN)の一部がヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、水等で置換されていてもよい。

[0051] 式(1)中、金属原子 M^A は、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、亜鉛、ランタン、ユーロピウム、ガドリニウム、ルテチウム、バリウム、ストロンチウム、及びカルシウムからなる群より選ばれる一種又は二種以上の金属である。金属原子 M^A としては鉄、コバルト、ニッケル、バナジウム、銅、マンガン、又は亜鉛が好ましく、鉄、銅、又はニッケルがより好ましい。金属原子 M^A に二種の金属の組み合わせを利用する場合には、鉄とニッケルとの組み合わせ、鉄と銅との組み合わせ、又はニッケルと銅との組み合わせが好ましく、鉄とニッケルとの組み合わせがより好ましい。

[0052] 式(1)中、金属原子 M^B は、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケル、白金、及び銅からなる群より選ばれる一種又は二種以上の金属原子である。中でも金属原子 M^B としては鉄、クロム、若しくはコバルトが好ましく、鉄が特に好ましい。金属原子 M^B については、鉄とクロムとの組み合わせ、鉄とコバルトとの組み合わせ、又はクロムとコバルトとの組み合わせが好ましく、鉄とクロムとの組み合わせがより好ましい。

[0053] 式(1)中、陽イオンAは必ずしも含有する必要はなく、含有している場合は、カリウム、ナトリウム、セシウム、ルビジウム、水素、アンモニアな

どが挙げられるが、それに制限されるものではない。また、陰イオンなど他の材料を含有していてもよい。また、水 (H_2O) も必ずしも含有する必要はない。また、半分以上がこの組成式で表される構造を保っていれば、別の錯体等と混合していてもよい。例えば、光学応答性、触媒活性、分散性、基材への吸着性等の向上のために金属イオン、有機分子、別の金属錯体等を吸着させる場合もあるが、このような場合でも、色変化する部分の主たる構造が上記組成式であればよい。

- [0054] 式 (1) 中、 x は 0～3 の数であり、0～1 の数であることが好ましい。 y は 0、3～1、5 の数であり、0、5～1 の数であることが好ましい。 z は 0～30 の数であり、5～15 の数であることが好ましい。
- [0055] 上述のように P B 型錯体は、金属原子 M^{A} 及び金属原子 M^{B} の間をシアノ基 (CN) が架橋してなる結晶であるが、この結晶の周囲には、金属原子 M^{C} の陽イオン及び／又は金属原子 M^{D} を中心金属とする金属シアノ錯体陰イオンを結合させたものが配置されていてもよい。金属原子 M^{C} は、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、亜鉛、ランタン、ユーロピウム、ガドリニウム、ルテチウム、バリウム、ストロンチウム、及びカルシウムからなる群より選ばれる一種又は二種以上の金属原子であってよい。また、金属原子 M^{D} は、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケル、白金、及び銅からなる群より選ばれる一種又は二種以上の金属原子であってよい。
- [0056] プルシアンブルー型金属錯体を含む調光層（調光素子）の製作方法としては、酸化還元反応が生じさせることができる調光層（調光素子）を作製できれば特に制限はないが、粒子を含む分散液を調製してその分散液を基板上に塗布する方法、電解析出により薄膜を形成する方法等が挙げられる。
- [0057] 粒子を含む分散液を調製して基板上に塗布する方法としては、特許文献 3 に記載の方法の他、逆ミセル法、フェリチンなどをテンプレートとして用いる方法、過剰のヘキサシアノ金属イオンと金属イオンの水溶液を混合する手

法等が挙げられる。しかし、塗布の手法は上記のものに限られず、P B型錯体粒子が溶媒に分散した状態を得ることができればその製法、金属錯体の形状、分散の状態等は問わない。P B型錯体の粒径としては、溶媒に均一に分散するために直径500 nm以下が望ましく、さらには直径200 nm以下が望ましい。平均粒径の下限は特にないが、製法上3 nm以上であることが实际的である。なお、本明細書における粒径は、動的光散乱法（光子相関法）によって求められた粒度分布のメジアン径である。

[0058] 上記金属錯体粒子の表面には、分散性を向上させるための修飾分子が吸着していてもよい。かかる観点から金属錯体層10aに、アミノ基を有する化合物を上記金属錯体と共存させることが好ましい。このときアミノ基を有する化合物はイオンの状態であってもよい。例えば、有機溶媒、又はブタノール等のアルコールを利用する場合には、アミノ基を有する化合物を用いることが望ましく、特にアミノ基とアルキル基（好ましくは炭素数3～100、より好ましくは3～30であり、さらに好ましくは炭素数3～16）との両方を有する化合物であると望ましい。具体的には、オレイルアミン、ステアリルアミン、プロピルアミン、ヘキシルアミン等が望ましく、特にオレイルアミン、ヘキシルアミン、プロピルアミンが望ましい。

[0059] 水を分散媒とするP B型錯体の分散液を得る場合には、フェロシアン化物イオン、フェリシアン化物イオン等を含むことが望ましい。また、ブタノール等のアルコールを分散媒とするP B型錯体の分散液を得る場合には、上記アミンと上記イオンとの両方を吸着させることも望ましく、特にプロピルアミンと、フェロシアン化物イオン又はフェリシアン化物イオンとの組み合わせが望ましい。分散液における超微粒子の濃度は特に限定されないが、良好な塗布及び製膜性を考慮すると、塗布法によって適当な濃度に調整する必要がある。例えば、スピコート法によって塗布を行う場合には、1質量%以上50質量%以下であることが好ましく、スプレー法を利用する場合には、0.1質量%以上15質量%以下が好ましい。

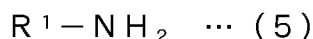
[0060] [触媒ナノ粒子]

触媒ナノ粒子 1 b を構成する材料としては、用いられる P B 型錯体の酸化還元反応の触媒として機能すれば、特に限定されないが、パラジウム、パラジウム合金、白金、白金合金等が挙げられ、二種以上併用してもよい。

[0061] 触媒ナノ粒子 1 b の粒径をナノサイズとすることにより、単位体積当たりの表面積が増加することから、例えばミクロンオーダーの粒子と比較して触媒能を向上させることができる。触媒ナノ粒子 1 b の平均粒径は、1 nm 以上 100 nm 以下であることが好ましく、2 nm 以上 30 nm 以下であることが好ましい。

[0062] 触媒ナノ粒子 1 b は、その表面に保護層が形成されていることが好ましい。保護層を構成する化合物としては、水溶性高分子や、アミノ基、チオール基を有する化合物等が挙げられる。

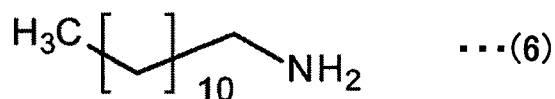
[0063] 上記の水溶性高分子としては、特に限定されないが、ポリビニルピロリドン、ポリオール等が挙げられる。また、アミノ基、チオール基としては、特に限定されないが、例えば、下記一般式 (5)



[式中、 R^1 は炭素数 2 ～ 20 の一価の基で、飽和炭化水素基又は不飽和炭化水素基を示す。]

で表されるアミンを挙げることができ、アミンの具体例としては下記式 (6) で表される化合物を挙げることができる。

[0064] [化1]



[0065] 触媒ナノ粒子 1 b の合成方法としては、特に限定されないが、化学還元法

、溶液法等が挙げられる（例えば、Synthesis of monodisperse Au, Pt, Pd, Ru and Ir nanoparticles in ethylene glycol、Bonet, F; Delmas, V; Grugeon, S; Herrera Urbina, R; Silvert, P-Y et al. (1999), Nanostructured Materials vol. 11 (8) p. 1277-1284、及びSize Control and Growth Process of Alkylamine-Stabilized Platinum Nanocrystals: A Comparison between the Phase Transfer and Reverse Micelles Methods, Kjell Wikander, Christophe Petit, Krister Holmberg, and Marie-Paule Pileni, Langmuir, 2006, 22 (10), pp 4863-4868等を参照）。

[0066] 例えば、150℃の反応槽中に、主成分としての、白金を含む金属化合物の水溶液と、保護層を構成する材料としての水溶性高分子のエチレングリコール溶液とを反応させることにより、ナノ白金粒子を合成することができる。

[0067] より具体的な例においては、塩化白金(IV) (H_2PtCl_6) 50mgと、水10mlと、ポリビニルピロリドン(PVP) 20mgと、1.5M水酸化ナトリウム(NaOH)エチレングリコール溶液40mlを攪拌しながら混合した後、150℃で2時間反応させ、ナノ白金粒子の分散液を得ることができる。このとき、反応前の液は、薄い黄色を呈しているが、ナノ白金粒子が生成すると、液は、濃い茶色に変化する。粒径分布分析装置Photol ELSZ-1000（大塚電子社製）を用いて、ナノ白金粒子の平均粒径を測定することができる。上述の合成によって、ナノ白金粒子の平均粒径は1.5nmとなり得、粒径分布は非常に狭く、粒径はほぼ均一となり得る。

[0068] ナノ白金粒子の合成化学反応式を以下に示す。

[0069] $2(\text{CH}_2\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}_2\text{O} \cdots (7)$

$2\text{CH}_3\text{CHO} + \text{Pt}^{4+} + 5\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + 6\text{H}_2\text{O} + \text{Pt} \cdots (8)$

[0070] 白金ナノ粒子の他の合成法は、例えば、室温の反応槽中に、主成分としての白金を含む金属化合物のトルエン有機溶液、保護層を構成する材料として

のドデシルアミンのトルエン溶液、及び水素化ホウ素ナトリウム還元剤 (NaBH_4) を反応させることにより、ナノ白金粒子を合成することができる。

[0071] より具体的な例においては、室温の反応槽中で、塩化白金 (IV) (H_2PtCl_6) 104 mg と、水 10 ml、トルエン 30 ml と相転移触媒テトラ (デシル) アンモニウムブロミド (tetra (decyl) ammonium bromide) 330 mg を混合し、30 分攪拌することができる。これにより、本来水層に存在する白金イオンが相転移触媒の効果によってトルエン有機層に変化し得る。その後、ナノ粒子保護層を構成する材料としてドデシルアミン (dodecylamine) 690 mg を投入し、1 時間攪拌することで、トルエン層が呈していた元々のオレンジ色が、均一な乳白色に変化し得る。最後に、水素化ホウ素ナトリウム還元剤 (NaBH_4) 125 mg を投入し、反応させることにより、有機溶剤トルエンに分散するナノ白金粒子を合成することができる。このような合成によって、ナノ白金粒子の平均粒径は 2.6 nm となり得、粒径分布は非常に狭く、粒径はほぼ均一となり得る。

[0072] 触媒ナノ白金粒子 1b を金属錯体層 10a 上に塗布する方法としては、特に限定されない、例えば、乾燥した金属錯体層 10a の表面に、水又トルエン溶媒の 1 wt % 触媒ナノ白金粒子 1b を滴下し、スピンコート法により均一な分散した触媒ナノ白金粒子 1b を金属錯体層 10a の表面に作成することができる。触媒ナノ白金粒子 1b を塗布する他の方法は、例えば、乾燥した金属錯体層 10a の表面に吹き付けるスプレーコート法が挙げられる。

[0073] 金属錯体層 10a の表面に、触媒ナノ白金粒子 1b を含む触媒ナノ白金粒子層 10b が付着して調光層を構成してなる調光素子 10 を、水素を含む雰囲気と曝すと、調光層の色が無色に変化する。具体的には、金属錯体としてプルシアンブルーを用いた場合には、青色から無色に変化する。また、金属錯体としてニッケル-鉄 PB 型錯体を用いた場合には黄色から無色に変化し、銅-鉄 PB 型錯体を用いた場合には茶色から無色に変化する。

[0074] [調光部材]

図2に、本実施形態の一例として、調光部材30を示す。調光部材30は、ガラス基材20と、ガラス基材20上に形成された調光素子10とを含む。

[0075] 調光素子10の膜厚（図示の例では、金属錯体層10aの膜厚と触媒ナノ粒子層10bの膜厚との合計）は、10nm以上2 μ m以下であることが好ましく、50nm以上1 μ m以下であることがより好ましい。調光素子10の膜厚が10nm以上2 μ m以下であると、調光素子10の色の変化を視認しやすくなる。なお、図1のように調光素子10が、金属錯体層10aと触媒ナノ粒子層10bとを含む場合には、触媒ナノ粒子層10bの厚さは、2nm以上100nm以下であることが好ましく、5nm以上70nm以下であることがより好ましい。

[0076] 調光素子10の膜は、湿式塗布法により形成することができる。これにより、表面積が大きい調光素子10の膜も高速で形成することができる。また、高価な真空装置等を用いないため、従来の無機材料や金属を用いる場合に比べて、非常に低コストで、調光部材30を製造することが可能となる。

[0077] 湿式塗布法としては、特に限定されないが、スピンコート法、スプレーコート法、ディップコート法、ドロップコート法等が挙げられる。

[0078] 基材20を構成する材料としては、可視光を透過すれば、特に限定されないが、ガラス基材、例えば、石英、サファイア、ニオブ酸リチウム等の酸化物等が挙げられる。ガラス基材の代わりに、プラスチック基材等の透明基材を用いてもよい。

[0079] プラスチック基材を構成する材料としては、可視光を透過すれば、特に限定されないが、ポリエチレンテレフタレート（PET）、アクリル樹脂等が挙げられる。プラスチック基材として、セロハンテープ等を用いてもよい。基材の形状としては、特に限定されないが、板状、シート状等が挙げられる。

[0080] 上述の形態は、PB型錯体を含む層（金属錯体層）10aと、触媒粒子を含む層10bとが基板上で積層された構造となっているが、調光素子の形態

は、このような積層構造に限られない。例えば、図4に示すように、P B型錯体と触媒とを混在させた構造とすることもできる。すなわち、金属錯体11a中に触媒ナノ粒子11bが分散されてなる調光層を備えた調光素子110とすることができる。この場合、図4に示すように、触媒ナノ粒子11bの一部が、調光層の表面に露出していてもよい。このような調光層は、金属錯体11aと触媒ナノ粒子11bとを含む分散液を調製し、上述したような湿式塗布法によって、基板120上に形成し、調光部材130を作製することができる。その場合、調光素子110の膜厚は、10nm以上2μm以下であると好ましく、50nm以上1μm以下であるとより好ましい。

[0081] このように、本形態による調光素子はエレクトロクロミック素子と異なり、電流を外部から導入する必要を有しない。そのため、エレクトロクロミック素子と比較し、大きな構造の自由度が生まれる。酸化還元を誘起するガスが適切に触媒に到達し、触媒とP B型錯体とがある程度接近して設置されていれば、本実施形態は図示のものに限定されない。例えば、P B型錯体を不織布などに担持し、さらに触媒粒子をその上に担持した構造等も挙げられる。

[0082] また、図示の例では基材（基板）20、120の形状は平板状であるが、基材は別の形状を有していてもよい。例えば球状の構造体の上に適切にP B型錯体と触媒とを具備させ、その上部に一定の空間を空けて封止し、その空間に色変化を制御するガスを導入することができれば、色変化が起こり、ガスクロミック方式の調光装置として機能することができる。

[0083] [調光複層ガラス]

図3に、本実施形態の調光複層ガラス70の一例を示す。調光複層ガラスは、2枚のガラス基材20、60の間に、調光素子10が形成されており、開口部がシール部材40により封止されている。

[0084] ガス充填室Sには、予めアルゴンガスが封入されており、雰囲気制御器50により、水素、酸素又は空気を給排気することができる。例えば、雰囲気制御器50は、水を電気分解して水素又は酸素をガス充填室Sに給気し、真

空ポンプを用いて、ガス充填室Sから水素又は酸素を排気することができる。

[0085] 水素又は水素を含む気体がガス充填室Sに給気されると、調光素子10が還元されて、色が変化する。また、酸素又は、空気等の酸素を含む気体がガス充填室Sに給気されると、調光素子10が酸化されて、元の状態になる。

[0086] したがって、ガス充填室Sの雰囲気気を雰囲気気制御器50により制御することにより、調光素子10は、還元状態と酸化状態との間で可逆的に制御することができる。また、雰囲気気制御器50による給排気を中断すると、還元状態又は酸化状態を保つことができる。これにより、ガスクロミック方式で調光することが可能な調光複層ガラスが得られる。

[0087] 現在、住宅における調光複層ガラスの普及が進んできており、新築の家では、複層ガラスを使うことが主流になりつつある。複層ガラスの内側にPB型錯体を用いた調光素子を備えることで、内部の空間をスイッチング用のガス充填室Sとして利用することができる。

実施例

[0088] 以下に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより限定して解釈されるものではない。

[0089] <調製例1：水分散性PBナノ粒子の合成>

特許文献3に記載された方法と同様の方法で、PBナノ粒子及びその分散液を調製した。具体的には、以下のとおりである。

[0090] フェロシアン化ナトリウム・10水和物14.5gを水60mLに溶解した水溶液に、硝酸鉄・9水和物16.2gを水に溶解した水溶液30mLを混合し、5分間攪拌した。析出した青色の沈殿物を遠心分離し、これを水で3回、続いてメタノールで1回洗浄し、減圧下で乾燥した。収量は11.0gであり、収率は $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ として、97.4%であった。

[0091] 得られたPB（凝集体）0.40gを水8mLに懸濁させた。この懸濁液に、フェロシアン化ナトリウム・10水和物180mgを加え、攪拌したと

ころ青色透明溶液ないし分散液へと変化した。PBのナノ粒子の分散液（A1）を得た。

[0092] <調製例2：水分散性ニッケル－鉄PB型錯体ナノ粒子の合成>

調製例1において、鉄塩をニッケル塩に変更することにより、水分散性ニッケル－鉄PB型錯体ナノ粒子及びその分散液を調製した。具体的には以下のとおりである。

[0093] フェリシアン化カリウム25.3gを水80mLに溶解した溶液と、硝酸ニッケル・6水和物33.6gを水20mLに溶解した溶液を一気に混合し、5分間攪拌した。析出した黄褐色のニッケル－鉄型錯体ナノ粒子の沈殿物を遠心分離で取り出し、これを水で3回、続いてメタノールで1回洗浄し、減圧下で乾燥した。収量は30.0gであり、収率は $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ としてほぼ100%であった。

[0094] 得られた凝集体0.30gを水10mLに懸濁させ、この懸濁液に、フェロシアン化ナトリウム・10水和物150mgを添加することで、ニッケル－鉄PB型錯体ナノ粒子を水に分散させた分散液（A2）を得た。

[0095] <調製例3：水分散性銅－鉄PB型錯体ナノ粒子の合成>

調製例1において、鉄塩を銅塩に変更することにより、水分散性銅－鉄PB型錯体ナノ粒子及びその分散液を調製した。具体的には以下のとおりである。

[0096] フェリシアン化カリウム1.98g（6mmol）を水に溶解させた溶液と、塩化銅に水和物1.53g（9mmol）を水に溶解した溶液を一気に混合し、5分間攪拌した。析出した茶色の銅－鉄PB型錯体ナノ粒子の沈殿物を遠心分離で取り出し、これを水で3回、続いてメタノールで1回洗浄し、減圧下で乾燥した。収量は2.5gであり、収率は $\text{Cu}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ としてほぼ100%であった。

[0097] 得られた凝集体2.0gを水10mLに懸濁させ、フェロシアン化ナトリウム0.634g（1.5mmol）を溶解させた水を添加し、銅－鉄PB型錯体ナノ粒子を水に分散させた分散液（A3）を得た。

[0098] <調製例4：トルエン分散性触媒ナノ白金粒子の合成>

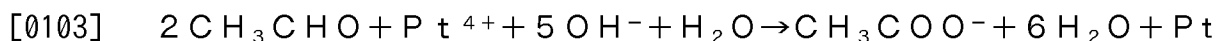
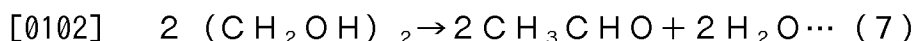
塩化白金（Ⅳ）（ H_2PtCl_6 ）104mgと、水10mlと、テトラ（デシル）アンモニウムブロミド（ $\text{C}_{40}\text{H}_{84}\text{BrN}$ ）330mgと、トルエン30mlとを攪拌しながら混合した後、室温で2時間反応させたところ、白金成分が水相から有機相に転移した。さらに、ドデシルアミン（ $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}$ ）690mgを入れて攪拌したところ、溶液は白色になった。還元剤水素化ホウ素ナトリウム（ NaBH_4 ）125mgを入れて攪拌し、トルエン分散性を有するナノ白金粒子の分散液（B1）を得た。このとき反応前の溶液は、薄い黄色を呈していたが、ナノ白金粒子が生成すると、液は濃い茶色に変化した。

[0099] 得られた溶液を分液ロートで水200mlとを混合し、上層のトルエンを収集した。上層トルエンと400mlエタノールを混合し、 -18°C の冷凍庫に24時間保存し、これにより、有機溶剤分散性を有するナノ白金粒子が沈殿した。このナノ白金粒子をトルエンに分散させ、0.2wt%の溶液を得た。粒径分布分析装置（Photal ELSZ-1000、大塚電子社製）を用いて、ナノ白金粒子の平均粒径を測定したところ、2.6nmであった。

[0100] <調製例5：エチレングリコール分散性触媒ナノ白金粒子の合成>

塩化白金（Ⅳ）（ H_2PtCl_6 ）50mgと、水10mlと、ポリビニルピロリドン（PVP）20mgと、エチレングリコール溶液40mlとを攪拌しながら混合した後、 150°C で2時間反応させ、エチレングリコール分散性を有するナノ白金粒子の分散液（B2）を得た。このとき、反応前の液は、薄い黄色を呈していたが、ナノ白金粒子が生成すると、液は濃い茶色に変化した。ナノ白金粒子の平均粒径を測定したところ、1.5nmであった。

[0101] ナノ白金粒子の合成化学反応式を以下に示す。



… (8)

[0104] <調製例6：PB型錯体とエチレングリコール分散性触媒ナノ白金粒子との混合液調製>

調製例1で調製したPBナノ粒子分散液(A1)(濃度9wt%) 5.0 mlと、調製例5のナノ白金粒子の分散液(B2) 1 mlとを2時間攪拌し、混合液(C1)を得た。

[0105] <調製例7：PB型錯体とエチレングリコール分散性触媒ナノ白金粒子の混合液調製>

調製例1で調製したPBナノ粒子分散液(A1) 5.0 mlと、調製例5のナノ白金粒子との分散液(B2) 1 mlと、電解質であるカリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(K-TFSI) 0.15 gとを、2時間攪拌し、混合液(C2)を得た。

[0106] <作製例1：PBナノ粒子金属錯体層のスピンコート製膜>

調製例1で調製したPBナノ粒子分散液(A1)(濃度9wt%)を、ガラス基板(縦3.0 cm、横3.0 cm、厚さ1.1 mm)の上にスピンコートすることによって、金属錯体層(L1)を製作した。具体的には、スピナーにガラス基板を設置し、分散液(A1)を0.1 ml滴下し、1500 rpmでの回転で10秒、続いて2000 rpmでの回転で10秒でスピンコートを行った。これを30分間、約25℃の大気中で静置して、PBナノ粒子を含む調光層を作製した。触針段差計((株)ケーエルエー・テンコール製、触針式段差計： α -STEP(商品名))を用いて膜厚を測定したところ、約200 nmであった。

[0107] <作製例2：ニッケル-鉄PB型錯体層のドロップコート製膜>

調製例2で調製したニッケル-鉄PB型錯体ナノ粒子分散液(A2)(濃度8wt%)を用いた。具体的には、ガラス基板(縦3.0 cm、横3.0 cm、厚さ1.1 mm)を設置し、分散液2を30 μ l滴下し、分散液2を基板表面に徐々に乾燥する。これを120分間、約25℃の大気中で静置して、ニッケル-鉄PB型錯体ナノ粒子を含む金属錯体層(L2)を作製した。

。作製例 1 と同様に膜厚を測定したところ、約 350 nm であった。

[0108] <作製例 3：銅－鉄 P B 型錯体層のスピンコート製膜>

調製例 3 で調製した銅－鉄 P B 型錯体ナノ粒子分散液（A 3）（濃度 5 wt %）を用いて製膜を行った。具体的には、スピナーにガラス基板を設置し、分散液（A 3）を 0.2 ml 滴下し、500 rpm での回転を 10 秒、また 1000 rpm での回転で 10 秒スピンコートを行った。これを 30 分間、約 25℃の大気中で静置して、銅－鉄 P B 型錯体ナノ粒子を含む金属錯体層（L 3）を作製した。作製例 1 と同様に膜厚を測定したところ、約 400 nm であった。

[0109] （実施例 1）

<調光部材の作製>

作製例 1 で作成した金属錯体層（L 1）（図 1 の 10 a）の上に、スピンコート法により調製例 4 の分散液（B 1）を塗付することによって触媒ナノ粒子層（図 1 の 10 b）を形成して、調光層の積層体を形成することにより、調光素子（図 1 の 10）を作成した。具体的には、スピナー上に金属錯体層（L 1）を、P B ナノ粒子が上部になるように設置し、調製例 4 の分散液（B 1）を 0.2 ml 滴下し、1000 rpm での回転で 10 秒、さらに 1500 rpm での回転で 5 秒スピンコートを行った。その後、30 分間、約 25℃の大気中で静置して、媒体を乾燥除去した。これにより、調光素子と基板とを含む調光部材を作製した。なお、基板上に形成された調光素子全体の膜厚は、約 210 nm であった。

[0110] 図 5 に、上述のようにして得られた実施例 1 の調光部材における調光素子の FT-IR スペクトルを示す。プルシアンブルーに起因する吸収ピーク（ 2078 cm^{-1} ）が観測されていることが分かる。実施例 1 の調光部材は、青色の均一な膜となった。上記調光素子の FT-IR スペクトルは、FT-IR フーリエ変換近赤外／中赤外／遠赤外分光分析装置（パーキンエルマー ジャパン社製、Frontier（商標））を用いて測定した。

[0111] 図 6 に、実施例 1 の調光素子の Fe_{2p} と Pt_{4f} 周辺の X 線光電子分光スペ

クトルの積算強度対薄膜の深さを示す。調光素子のX線光電子分光スペクトルの測定は、X線光電子分光装置（Theta Probe Angle-Resolved Spectrometer system、サーモフィッシャーサイエンティフィック社製）を用いて行った。図5から、実施例1における調光素子の表面に、白金ナノ粒子が存在することが確認されたことが分かる。

[0112] <PB型錯体の電気化学特性>

本実施例で用いたPB型錯体（プルシアンブルー）の電気化学特性を測定した。調製例1で調製したPB型錯体ナノ粒子分散液（A1）（濃度9wt%）を用いて、100 μ lを3cm $\times$ 3cmのITO膜付きガラス基板のITO膜上にスピコートし、膜厚200nmの金属錯体層（PBナノ粒子調光層）を形成した。

[0113] 形成された金属錯体層（PBナノ粒子調光層）を作用電極とし、Ag/AgCl電極を参照電極とし、白金線を対極とした三極式セルで、0.1Mのカリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド（K⁺TFSI⁻）を電解質とし、炭酸プロピレン溶液中で、サイクリックボルタンメトリー（CV）を実施した。水分散性PBナノ粒子調光層は、炭酸プロピレンに不溶である。

[0114] 図7に、上記の金属錯体層（PBナノ粒子調光層）のサイクリックボルタモグラムを示す（掃引速度：1mV/s）。図7では、波形が表面吸着波となっており、金属錯体層が炭酸プロピレン溶液中で安定に存在していることが示唆されている。また、酸化ピーク電位が、少なくとも+0.1 [V vs Ag/AgCl]、及び+0.3 [V vs Ag/AgCl] に存在していることが分かる。一方、還元ピーク電位が、少なくとも-0.05 [V vs Ag/AgCl]、及び+0.28 [V vs Ag/AgCl] に存在している。よって、上記の金属錯体は、少なくとも2つの酸化還元対を有する。

[0115] このように、調製例1で得られたPB型錯体（プルシアンブルー）においては、還元電位が-0.22 [V vs Ag/AgCl] 以上に存在し、酸化

電位が+0.62 [V v s A g / A g C l] 以下に存在することが分かった。

[0116] <調光複層ガラスの作製及び光透過特性の測定>

上記の調光部材とガラス基板とを組み合わせ、図3を参照して上述したような調光複層ガラスを作製し、調光複層ガラスの光透過率を測定した。測定には、光源80と分光光度計90備えた光学装置（図8）を用いた。

[0117] 具体的には、図8に示すように、光源80と分光光度計90との間に、調光複層ガラス70の調光部材30をその各面がガラス基材60に対向するように配置した後、開口部をシール部材40により封止し、調光複層ガラスの光透過率を測定した。

[0118] 図7に示すように、ガス充填室Sにガスを給排気するために、雰囲気制御器50を設置した。また、ガラス基材20としては、シリカガラス基板を用いた。また、分光光度計90として、USB4000（Ocean optics社製）を用いた。

[0119] 図9に、実施例1の調光複層ガラスの光透過スペクトルを示す。図9において、酸化状態及び還元状態における光透過スペクトルは、それぞれ空気及び水素の含有量が100%である雰囲気（以下、水素雰囲気という）をガス充填室Sに室温で1分間給気した後、室温で測定したものである。

[0120] 図9より、実施例1の調光複層ガラスは、酸化状態及び還元状態で、波長が700nmの光の透過率が大きく変化しており（透過率変化量76.6%）、高性能なガスクロミック特性を有することが分かる。

[0121] 次に、ガス充填室Sに水素雰囲気を30秒間給気した後、水素雰囲気の給気を30秒間停止した。ここで、水素雰囲気の給気を停止すると、開口部からガス充填室Sに空気が流入する。これを1サイクルとする水素雰囲気の給気制御を4回繰り返し、その間1秒毎に、波長が700nmの光の透過率を測定した。

[0122] 図10Aに、ガス充填室Sの雰囲気の変化と光透過率の変化との関係を示す。図10Aより、1回目の水素雰囲気の給気制御では、水素の給気によっ

て、波長が700nmの光の透過率が12.0%から88.6%に変化することが分かる。また、2～4回目の水素雰囲気への給気制御では、水素の給気を停止して空気を流入させることによって、波長が700nmの光の透過率が86.1%から15.9%に変化することが分かる。

[0123] 図10Bに、長期評価実験の結果を示す。ガス充填室Sに水素雰囲気を60秒間給気した後、水素雰囲気の給気を120秒間停止するサイクルを繰り返した。380回目のサイクルで、水素雰囲気の給気停止によって透過率変化が76.6%から41.2%に変化した。

[0124] (実施例2)

＜調光部材の作製＞

作製例1で作成した金属錯体層(L1)を、ホットプレート上で、150℃30分ベーキングして、水分を除去した。この金属錯体層(L1)の上に、スピコート法により調製例5で得られたナノ白金粒子の分散液(B2)の層を作製して、調光素子を得た。具体的には、スピコーター上に金属錯体層(L1)をPBナノ粒子が上部になるように設置し、調製例5の分散液(B2)を0.2ml滴下し、スピコートを500rpmでの回転で10秒行い、続いて1500rpmでの回転で5秒行った。これを5時間間、約25℃の大気中で静置して、媒体を乾燥除去した。これにより、調光素子と基板とを含む調光部材を作製した。なお、基板上に形成された調光素子の膜厚は、約200nmであった。

[0125] ＜調光複層ガラスの作製及びその光透過特性の測定＞

実施例1と同様に調光複層ガラスを作製し、実施例1と同様の光学装置を用い、同様の手法で光透過特性を測定した。

[0126] 図11に、実施例2の調光複層ガラスの光透過スペクトルを示す。ガス充填室Sに水素雰囲気を室温で1分間給気した後、光の透過率を測定した。その結果、透過率が大きく変化しており（波長が700nmの透過率変化量72.0%）、実施例2の調光複層ガラスが高性能なガスクロミック特性を有すること分かる。

[0127] (実施例3)

＜調光部材の作製＞

調製例6で得られた混合液(C1)をスピンコート法で基板上に塗布し、PB型錯体を用いた調光素子を含む調光部材を作製した。塗布の方法及び膜厚の測定は、作製例2の金属錯体層(L1)の作製方法と同様に行った。基板上に形成された調光素子の膜厚は、約180nmであった。

[0128] 図4に、実施例3の調光部材の一例を模式的に示す。本実施例の触媒ナノ粒子11bは、金属錯体11a中に分散しており、調光素子(調光層)110を形成している。調光部材130は、基材120と調光素子110とを含む。

[0129] ＜調光複層ガラスの作製及びその光透過特性の測定＞

実施例1と同様に調光複層ガラスを作製し、実施例1と同様の光学装置を用い、同様の手法で光透過特性を測定した。

[0130] 図12に、実施例3の調光複層ガラスの光透過スペクトルを示す。ガス充填室Sに水素雰囲気気を室温で30分間給気した後、光の透過率を測定した。その結果、透過率が大きく変化しているので(波長が700nmの透過率変化量53.9%)、実施例3の調光複層ガラスが高性能なガスクロミック特性を有することが分かる。

[0131] (実施例4)

＜調光部材の作製＞

調製例7で得られた混合液(C2)をスピンコート法で基板上に塗布し、調光素子を含む調光部材を作成した。塗布の方法及び膜厚の測定は、作製例2の金属錯体層(L1)の作製と同様である。基板上に形成された調光素子の膜厚は、約250nmであった。

[0132] ＜複層ガラスの作製、及びその光透過特性の測定＞

実施例1と同様に調光複層ガラスを作製し、実施例1と同様の光学装置を用い、同様の手法で光透過特性を測定した。

[0133] 図13に、実施例4の調光複層ガラスの光透過スペクトルを示す。ガス充

填室Sに水素雰囲気気を室温で3分間給気した後、光の透過率を測定した。その結果、透過率が大きく変化しており（波長が700nmの透過率変化量82.1%）、実施例4の調光複層ガラスが高性能なガスクロミック特性を有することが分かる。

[0134] （実施例5）

＜調光部材の作製＞

作製例2で作製したニッケル-鉄PB型錯体層（L2）の上に、スピコート法によって調製例4の分散液（B1）を塗付することによって、触媒ナノ粒子層を形成し、PB型錯体調光素子を含むPB型錯体調光部材を作製した。塗布の方法及び膜厚の測定は、実施例1と同様に行った。基板上に形成された調光素子の膜厚は、約400nmであった。

[0135] ＜PB型錯体の電気化学特性＞

本実施例で用いたPB型錯体（ニッケル-鉄PB型錯体）の電気化学特性を測定した。測定は、調製例2で調製したPB型錯体ナノ粒子分散液（A2）を用いたこと以外は、実施例1におけるPB型錯体（プルシアンブルー）の電気化学特性の測定と同様にして行った。

[0136] 図14に、得られた金属錯体層（ニッケル-鉄PB型錯体層）のサイクリックボルタモグラムを示す（掃引速度：1mV/s）。図14では、波形が表面吸着波となっており、金属錯体層が炭酸プロピレン溶液中で安定に存在していることが示唆されている。また、酸化ピーク電位が、+0.62 [V vs Ag/AgCl]、+0.78 [V vs Ag/AgCl] に存在していることが分かる。一方、還元ピーク電位が、+0.59 [V vs Ag/AgCl]、及び+0.72 [V vs Ag/AgCl] に存在している。よって、調製例2において得られた金属錯体は、少なくとも2つの酸化還元対を有する。

[0137] したがって、実施例5において、雰囲気ガスとして、水素を含むガスと酸素又は空気を含むガスとの組み合わせを使用した場合、第一の酸化還元対（+0.62V、+0.59 [V vs Ag/AgCl]）を利用することで、

調光部材がガスクロミック特性を示す。また、雰囲気ガスとして、水素を含むガスとオゾンを含むガスとの組み合わせを使用する場合は、第一の酸化還元対（+0.62 V、+0.59 [V vs Ag/AgCl]）、及び／又は第二の酸化還元対（+0.78 V、+0.72 [V vs Ag/AgCl]）を利用できる。オゾンは酸化還元電位が酸素よりも高く、空気より強い酸化能力を有するため、オゾンを用いた場合には、より大きな色変化が得られる。

[0138] <調光複層ガラスの作製及びその光透過特性の測定>

実施例1と同様に調光複層ガラスを作製し、実施例1と同様の光学装置を用い、同様の手法で光透過特性を測定した。

[0139] 図15に、実施例5の調光複層ガラスの光透過スペクトルを示す。ガス充填室Sに空気中状態から水素雰囲気を室温で3分間給気した後、光の透過率を測定した。その結果、透過率が大きく変化しており（波長が400 nmの透過率変化量28.7%）、実施例5の調光複層ガラスが優れたガスクロミック特性を有することが分かる。

[0140] 次に、ガス充填室Sに水素雰囲気を60秒間給気した後、水素雰囲気の給気を120秒間停止した。ここで、水素雰囲気の給気を停止すると、開口部からガス充填室Sに空気が流入する。これを1サイクルとする水素雰囲気の給気制御を33回繰り返し、その間1秒毎に、波長が400 nmの光の透過率を測定した。

[0141] 図16に、ガス充填室Sの雰囲気の変化と光透過率の変化との関係を示す。図16より、1回目の水素雰囲気の給気制御では、水素の給気によって、波長が400 nmの光の透過率が22.0%から57.3%に変化したことが分かる。また、2～33回目の水素雰囲気の給気制御では、水素給気を停止し、空気を流入させたことによって、波長が400 nmの光の透過率が53.1%から27.8%に変化したことが分かる。

[0142] （実施例6）

<調光部材の作製>

実施例 5 と同様に、P B 型錯体を用いた調光素子を含む調光部材を作製した。

[0143] <調光複層ガラスの作製及び光透過特性の測定>

図 1 7 に、実施例 6 の調光複層ガラスの光透過スペクトルを示す。ガス充填室 S にオゾンを満たした状態を構築し、その後、水素雰囲気気を室温で 1 分間給気した後、光の透過率を測定した。オゾンの発生には、オゾン発生装置 (Soec V 3 5 0、マルコー社製) を用いた。また、オゾンの給気は、オゾン出力 3 5 m g / h、風量 5 L / m i n の条件で行った。

[0144] 上記測定の結果、透過率は、実施例 5 と比較してより大きく変化することが分かった (波長が 4 0 0 n m の透過率変化量 3 8. 1 %)。つまり、雰囲気ガスとして水素及びオゾンを用いた実施例 6 の調光複層ガラスは、さらに良好なガスクロミック特性を有することが分かった。

[0145] 次に、ガス充填室 S に水素雰囲気気を 2 分間給気した後、オゾンを 1 分間給気した。これを 1 サイクルとする水素雰囲気気及びオゾンの給気制御を 1 5 回繰り返し、その間 1 秒毎に、波長が 4 0 0 n m の光の透過率を測定した。

[0146] 図 1 8 に、ガス充填室 S の雰囲気気の変化 (オゾンと水素) と光透過率の変化との関係を示す。図 1 8 より、水素雰囲気気及びオゾン雰囲気気の給気制御では、オゾンの給気によって、波長が 4 0 0 n m の光の透過率は 6 8. 0 % から 2 5. 1 % に変化したことが分かる。空気 (酸素) に代えてオゾンを用いた場合、調光複層ガラスの光透過率のスイッチングに要する時間が大幅に減少すると共に、調光複層ガラスの光透過率の変化量が増大する。

[0147] (実施例 7)

<調光部材の作製>

作製例 3 で作成した金属錯体層 (L 3) の上に、スピンコート法により調製例 4 で得られた分散液 (B 1) を塗付して、触媒ナノ白金粒子の層を形成し、調光素子を含む調光部材を作製した。塗布の方法及び膜厚の測定は、実施例 1 と同様に行った。基板上に形成された調光素子の膜厚は約 4 0 0 n m であった。

[0148] < P B 型錯体の電気化学特性 >

本実施例で用いた P B 型錯体（銅－鉄 P B 型錯体）の電気化学特性を測定した。測定は、調製例 2 で調製した金属錯体ナノ粒子分散液（A 2）を用いたこと以外は、実施例 1 における P B 型錯体（プルシアンブルー）の電気化学特性の測定と同様にして行った。

[0149] 図 19 に、銅－鉄 P B 型錯体のサイクリックボルタモグラムを示す（掃引速度：1 mV / s）。図 19 より、波形が表面吸着波となっていることが分かり、水分散性銅－鉄 P B 型錯体ナノ粒子調光層が炭酸プロピレン溶液中で安定に存在していることが示唆されている。また、酸化ピーク電位が、+ 0.86 [V vs Ag / AgCl] に存在していることが分かった。一方、還元ピーク電位は、+ 0.81 [V vs Ag / AgCl] に存在していた。よって、銅－鉄 P B 型錯体層は酸化還元対を有する。

[0150] このため、実施例 7 において、雰囲気ガスとして、水素を含むガスとオゾンを含むガスとの組み合わせを使用した場合、酸化還元対（+ 0.86 V、+ 0.81 [V vs Ag / AgCl]）を利用することにより、調光素子がガスクロミック特性を示すことが分かる。

[0151] < 調光複層ガラスの作製及び光透過特性の測定 >

図 20 に、実施例 7 の調光複層ガラスの光透過スペクトルを示す。ガス充填室 S にオゾン中状態から水素雰囲気を室温で 2 分間給気した後、光の透過率を測定した。その結果、透過率が変化しており（波長が 475 nm の透過率変化量 14.3 %）、実施例 7 の調光複層ガラスがガスクロミック特性を有することが分かった。

[0152] 次に、ガス充填室 S に水素雰囲気を 2 分間給気した後、オゾンを 1 分間給気した。これを 1 サイクルとする水素雰囲気及びオゾンの給気制御を 17 回繰り返し、その間 1 秒毎に、波長が 400 nm の光の透過率を測定した。オゾンの給気は、実施例 6 と同様にして行った。

[0153] 図 21 に、ガス充填室 S の雰囲気の変化（オゾンと水素）と光透過率の変化との関係を示す。図 21 から、水素雰囲気及びオゾンの給気制御では、水

素給気による、波長が475nmの光の透過率最大変化は60.0%から38.2%であることが分かった。

[0154] (比較例1～3)

＜調光部材の作製＞

作製例1～3で得られた金属錯体層(L1)～(L3)を用い、触媒ナノ白金粒子(分散液(B1))を使用しなかったこと以外は実施例1と同様にして、調光素子を作製した。

[0155] <調光複層ガラスの作製及び光透過特性の測定>

触媒ナノ白金粒子を使用しなかったこと以外は、実施例1と同様にして、金属錯体層(L1)～(L3)それぞれを含む調光複層ガラスを作製した。

[0156] 比較例1～3の調光複層ガラスは、ガス充填室Sに空気又は水素雰囲気を与えても、酸化還元反応が十分に起こらず、色の変化を視認することができなかった。このため、比較例1～3の調光複層ガラスは、ガスクロミック特性を有さないことが分かった。これは、調光素子中に触媒ナノ白金粒子が存在していないため、スピルオーバー現象が起こらないため水素分子が水素原子へ良好に変化せず、さらに水素原子からプロトン(H^+)及び電子(e^-)への変化も良好に起こらないためである。

[0157] (比較例4)

＜調光部材の作製＞

実施例7と同様にして、PB型錯体を用いた調光素子を含む調光部材を作製した。

[0158] <調光複層ガラスの作製及び光透過特性の測定>

実施例7と同様にして、調光複層ガラスを作製した。

[0159] オゾンの代わりに、空気を用いた以外は、実施例7と同様にして、調光複層ガラスの酸化状態及び還元状態の光透過率を測定した。

[0160] 比較例4の調光複層ガラスは、ガス充填室Sに空気又は水素雰囲気を与えても、酸化還元反応が十分に起こらず、色の変化を視認することができなかった。比較例4の複層ガラスは、ガスクロミック特性を有さないことが分

かった。これは、比較例4における調光素子の酸化ピーク電位が+0.62 [V v s A g / A g C l] 以下に存在せず、水素及び酸素のガスの組合せに対応する酸化還元対が存在しないためと考えられる。

[0161] 以上詳述したように、本実施形態は、ガスクロミック特性があるP B型錯体層の表面又は中に触媒ナノ粒子を有するガスクロミック調光素子、ガスクロミック調光素子を含む膜が基板上に形成されてなるガスクロミック調光部材、及びP B型錯体調光複層ガラスに係るものである。本実施形態により、P B型錯体材料を用いて、ガスクロミック調光素子を作製することができる。

[0162] また、本実施形態の調光素子は、安価であり、高価なナノ粒子はごく少量の使用で足りるため、低コストで作製することが可能である。さらに、本実施形態の調光素子は、耐環境性が高い。しかも簡便なプロセスで作製することができ、構造も簡単である。したがって、本発明により、性能に優れ且つ安価な金属錯体調光素子、金属錯体調光部材、及び金属錯体調光複層ガラスを実現することができる。

産業上の利用可能性

[0163] 本実施形態は、建物や乗り物における太陽光透過率を制御するための窓材料技術として有用である。

[0164] 本出願は、2017年3月1日に日本国特許庁に出願された特願2017-038803号に基づく優先権を主張するものであり、その全内容は参照をもってここに援用される。

符号の説明

- [0165] 1 b 触媒ナノ粒子
1 0 a、1 1 0 a 金属錯体層
1 0 b 触媒ナノ粒子層
1 0、1 1 0 調光素子（調光層）
1 1 a 金属錯体
2 0 透明基材

3 0、1 3 0 調光部材

4 0 シール部材

5 0 雰囲気制御器

6 0 透明基材

7 0 調光複層ガラス

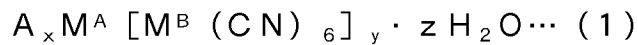
8 0 光源

9 0 分光光度計

S ガス充填室

請求の範囲

[請求項1] 雰囲気ガスとの酸化還元反応により可逆的に光透過率が変化するガスクロミック特性を有する、下記一般式（1）



で表される金属錯体と、前記金属錯体の酸化還元反応を促進する触媒ナノ粒子とを含む調光層を備えた調光素子であって、

前記雰囲気ガスが、水素を含有するガスと、酸素又はオゾンを含むガスとの組合せである、調光素子。

[式中、Aは陽イオンを表し、M^Aは、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、亜鉛、ランタン、ユーロピウム、ガドリニウム、ルテチウム、バリウム、ストロンチウム、及びカルシウムからなる群より選ばれる一種又は二種以上の金属原子を表し、M^Bは、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケル、白金、及び銅からなる群より選ばれる一種又は二種以上の金属原子を表し、xは0～3の数であり、yは0.3～1.5の数であり、zは0～30の数である]

[請求項2] 前記金属錯体の還元電位が−0.22 [V vs Ag/AgCl] 以上であり、酸化電位が+0.62 [V vs Ag/AgCl] 以下であり、且つ前記雰囲気ガスが、水素を含有するガスと、酸素を含有するガスとの組合せであるか、又は

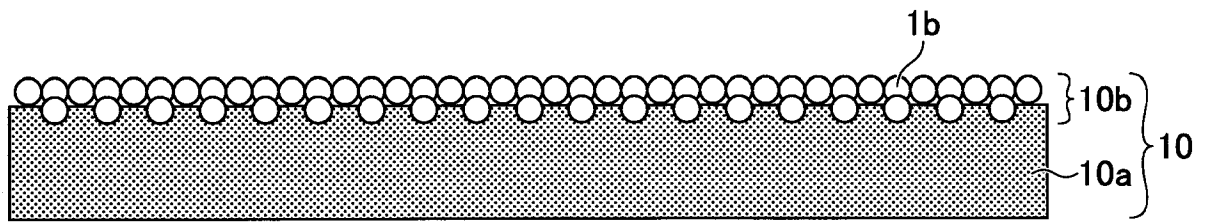
前記金属錯体の還元電位が−0.22 [V vs Ag/AgCl] 以上であり、酸化電位が+0.62 [V vs Ag/AgCl] 以上、+2.3 [V vs Ag/AgCl] 以下であり、且つ前記雰囲気ガスが、水素を含有するガスと、オゾンを含むガスとの組合せである、請求項1に記載の調光素子。

[請求項3] 前記調光層が、前記金属錯体を含む層と、前記触媒ナノ粒子を含む層とが積層されてなることを特徴とする請求項1に記載の調光素子。

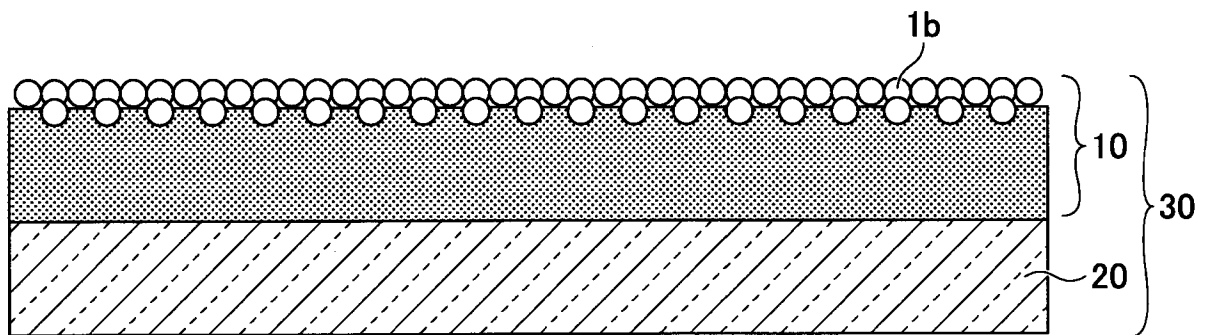
- [請求項4] 前記触媒ナノ粒子を含む層の膜厚が2 nm以上100 nm以下である請求項3に記載の調光素子。
- [請求項5] 前記調光層が、前記触媒ナノ粒子が前記金属錯体中に分散されてなることを特徴とする請求項1に記載の調光素子。
- [請求項6] 前記金属錯体が、前記金属原子M^A及び前記金属原子M^Bの間をシアノ基(CN)が架橋してなる金属錯体の結晶であり、該結晶の周囲に金属原子M^Cの陽イオン及び／又は金属原子M^Dを中心金属とする金属シアノ錯体陰イオンを結合させたものを配置したことを特徴とする請求項1に記載の調光素子。
- [前記金属原子M^Cは、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、銅、銀、亜鉛、ランタン、ユーロピウム、ガドリニウム、ルテチウム、バリウム、ストロンチウム、及びカルシウムからなる群より選ばれる一種又は二種以上の金属原子であり、前記金属原子M^Dは、バナジウム、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ニッケル、白金、及び銅からなる群より選ばれる一種又は二種以上の金属原子である]
- [請求項7] 前記触媒ナノ粒子は、パラジウム、パラジウム合金、白金、及び白金合金からなる群より選択される一種以上を含むことを特徴とする請求項1に記載の調光素子。
- [請求項8] 前記触媒ナノ粒子の粒径が1 nm以上100 nm以下であることを特徴とする請求項1に記載の調光素子。
- [請求項9] 請求項1に記載の調光素子を含む膜が透明基材上に形成されていることを特徴とする調光部材。
- [請求項10] 前記膜の膜厚が10 nm以上2 μm以下であることを特徴とする請求項9に記載の調光部材。
- [請求項11] 前記透明基材は、ガラス基材又はプラスチック基材であることを特徴とする請求項9に記載の調光部材。

- [請求項12] 2枚以上のガラス基材を有し、
2枚の前記ガラス基材の間に、請求項1に記載の調光素子を含む膜
が形成されていることを特徴とする調光複層ガラス。
- [請求項13] 前記2枚のガラス基材の間に、水素、オゾン、酸素又は空気を給排
気する手段をさらに有することを特徴とする請求項12に記載の調光
複層ガラス。

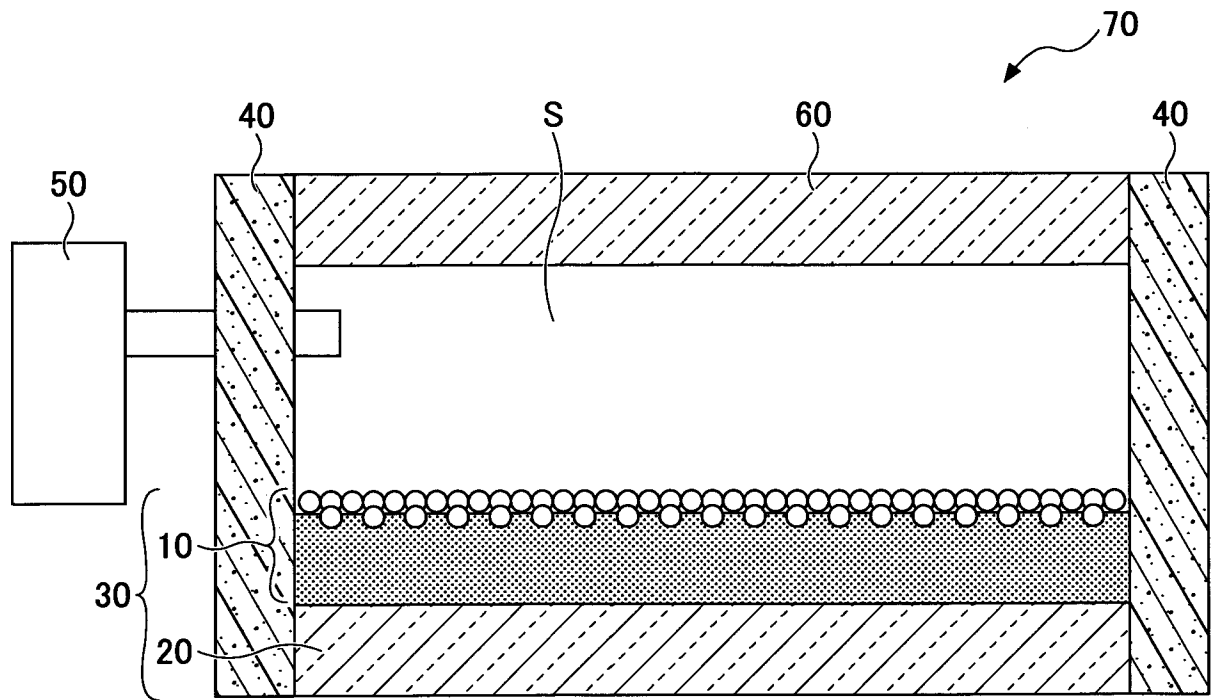
[図1]



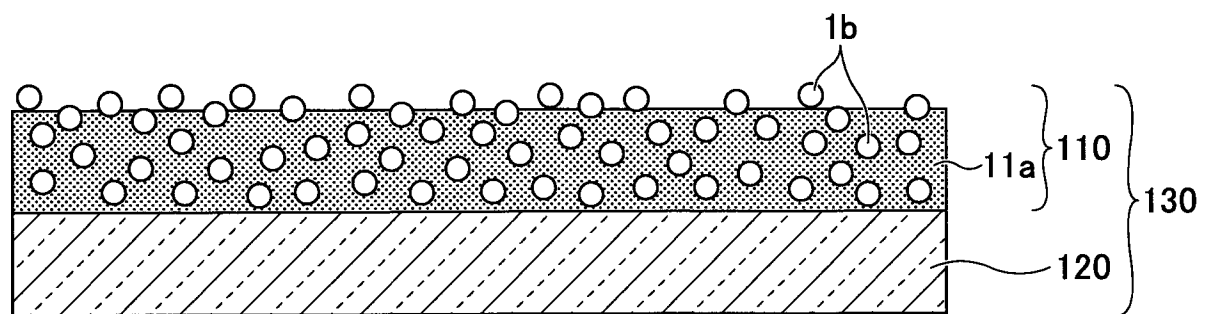
[図2]



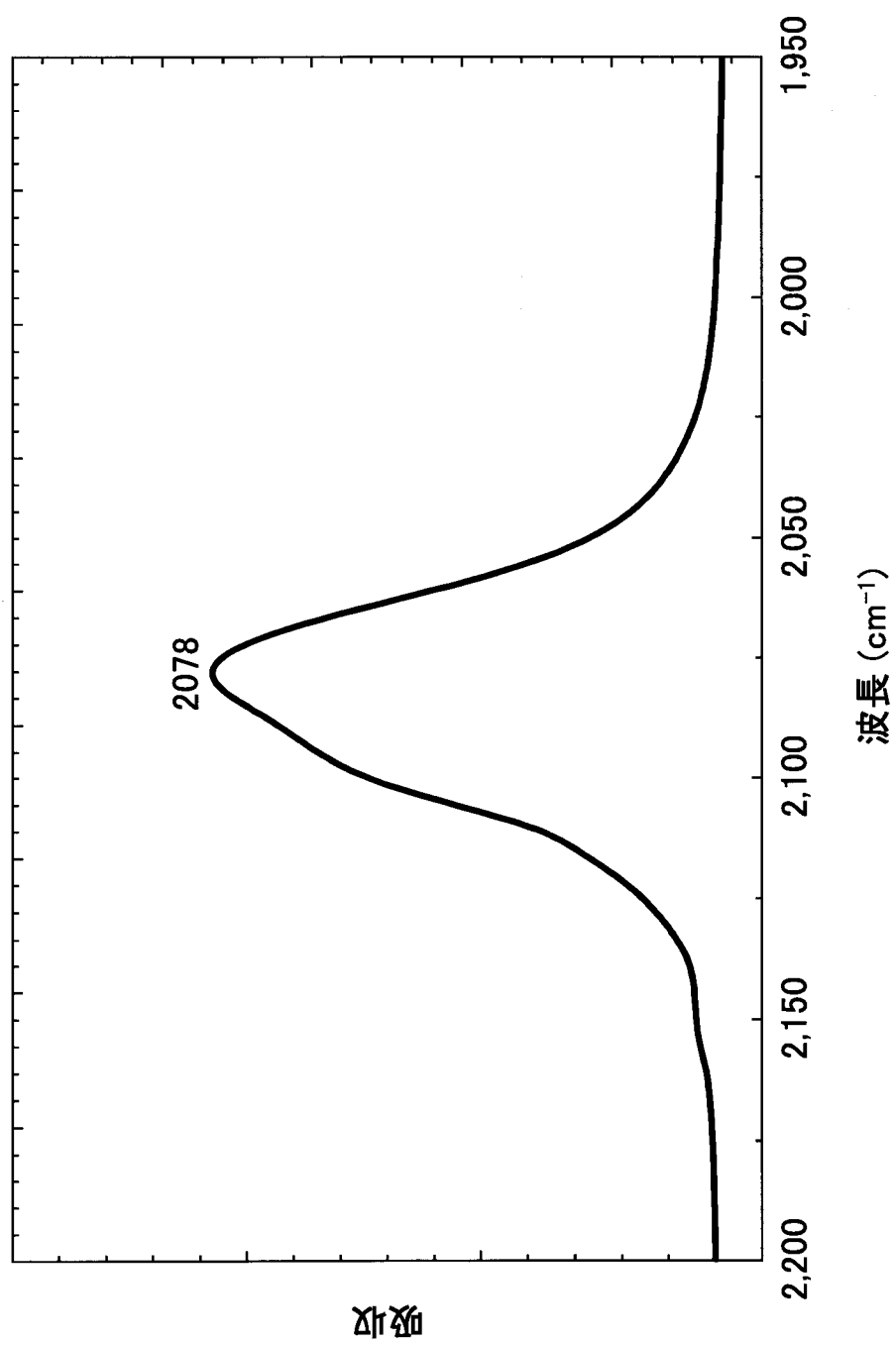
[図3]



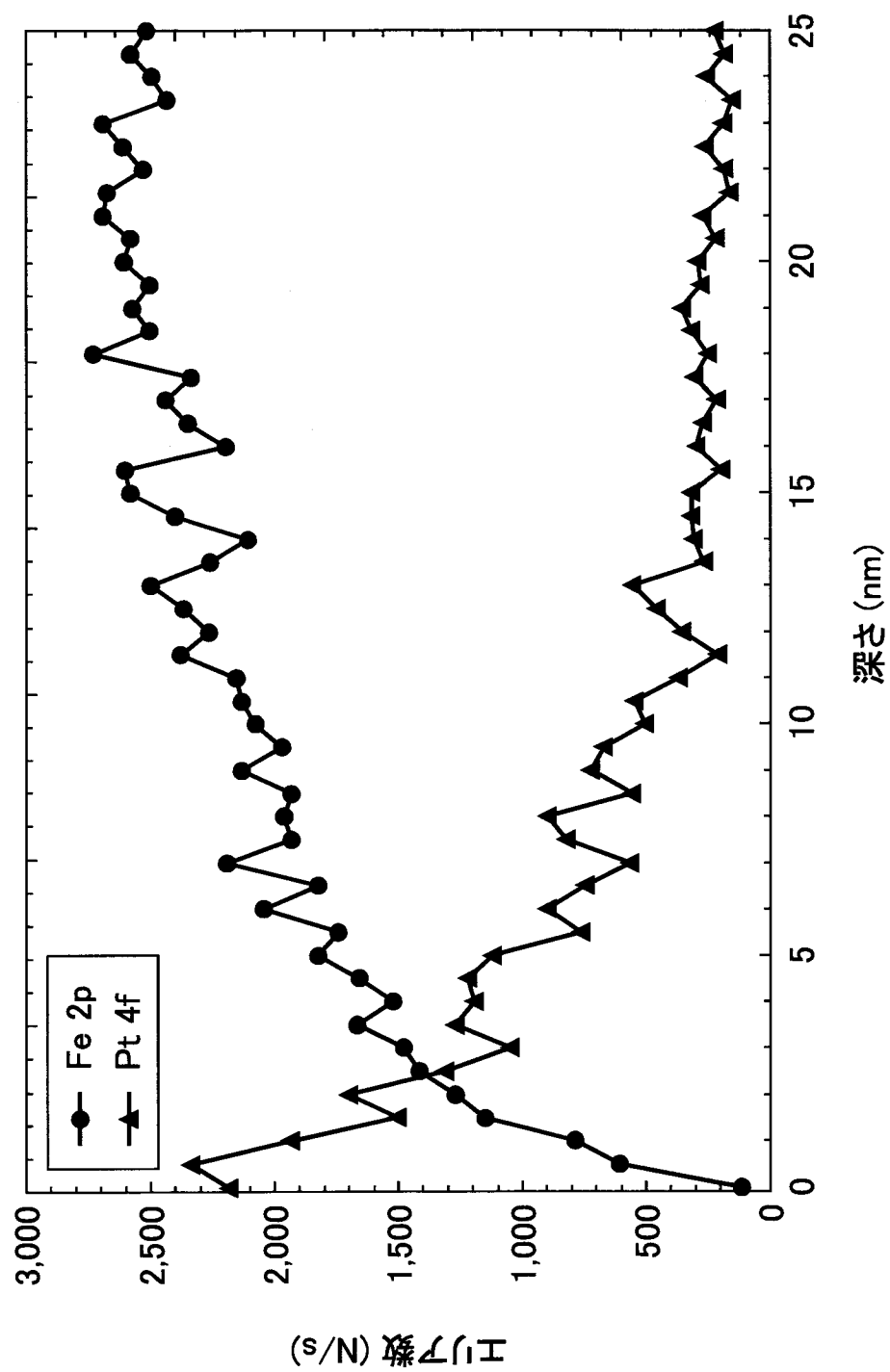
[図4]



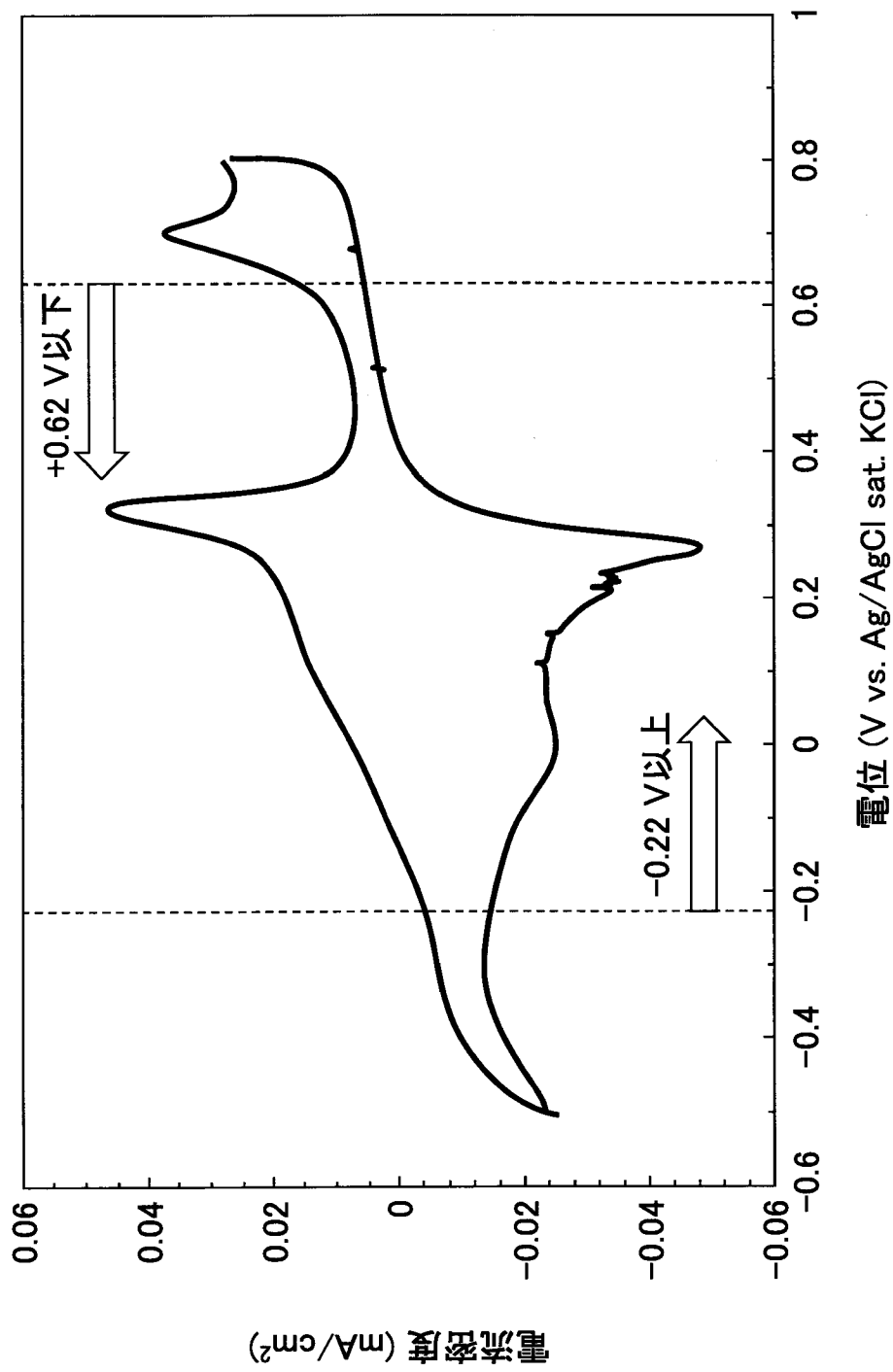
[図5]



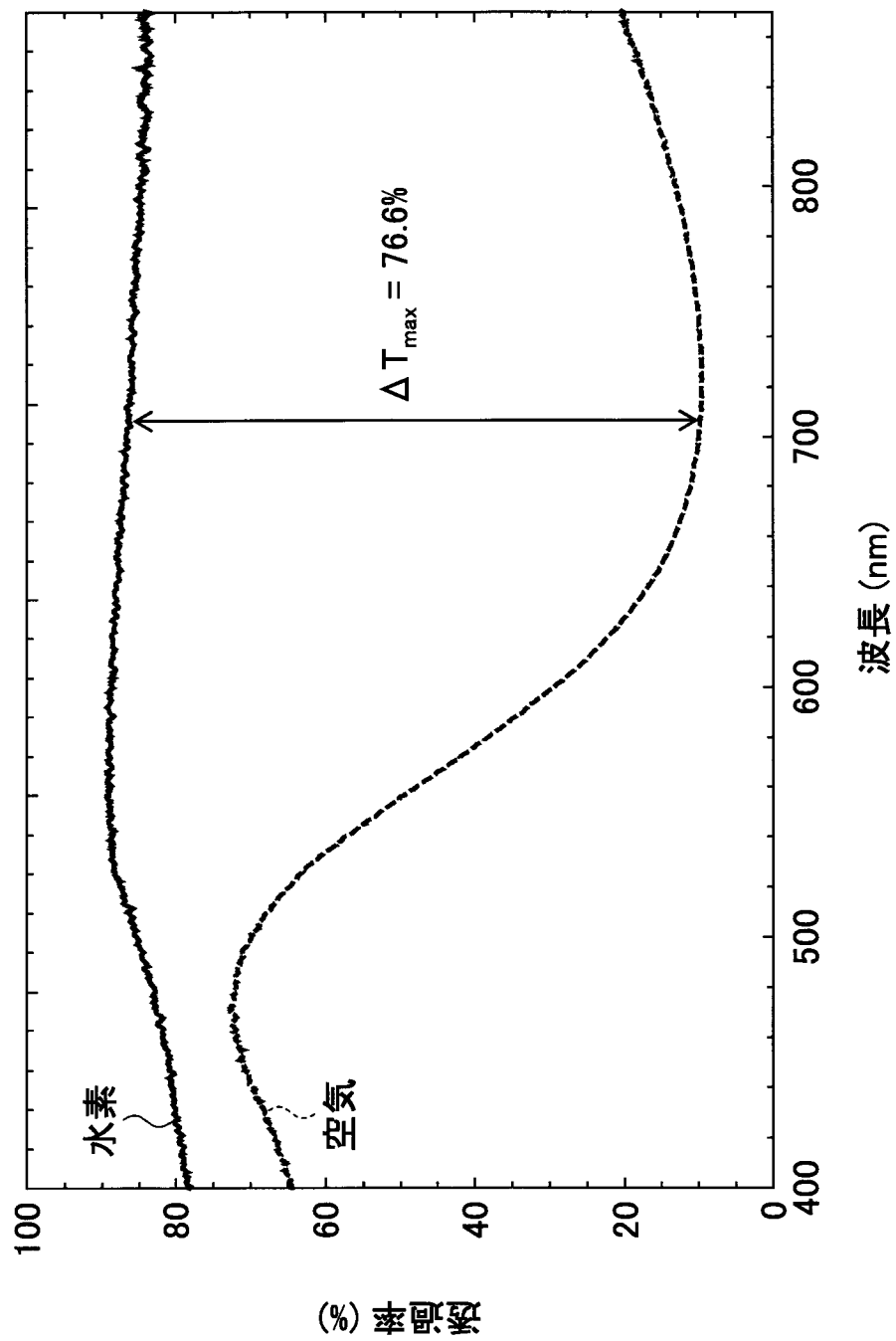
[図6]



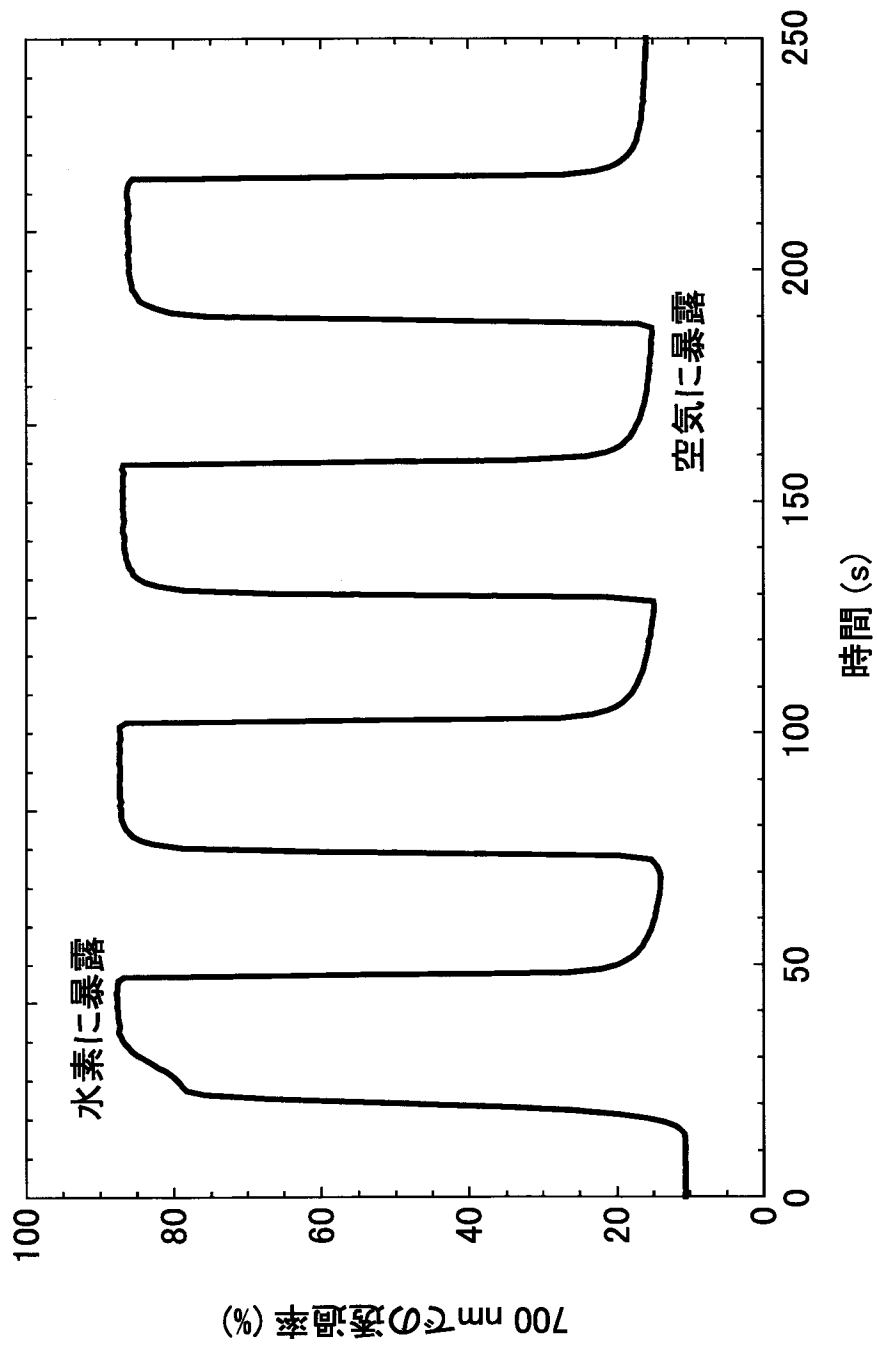
[図7]



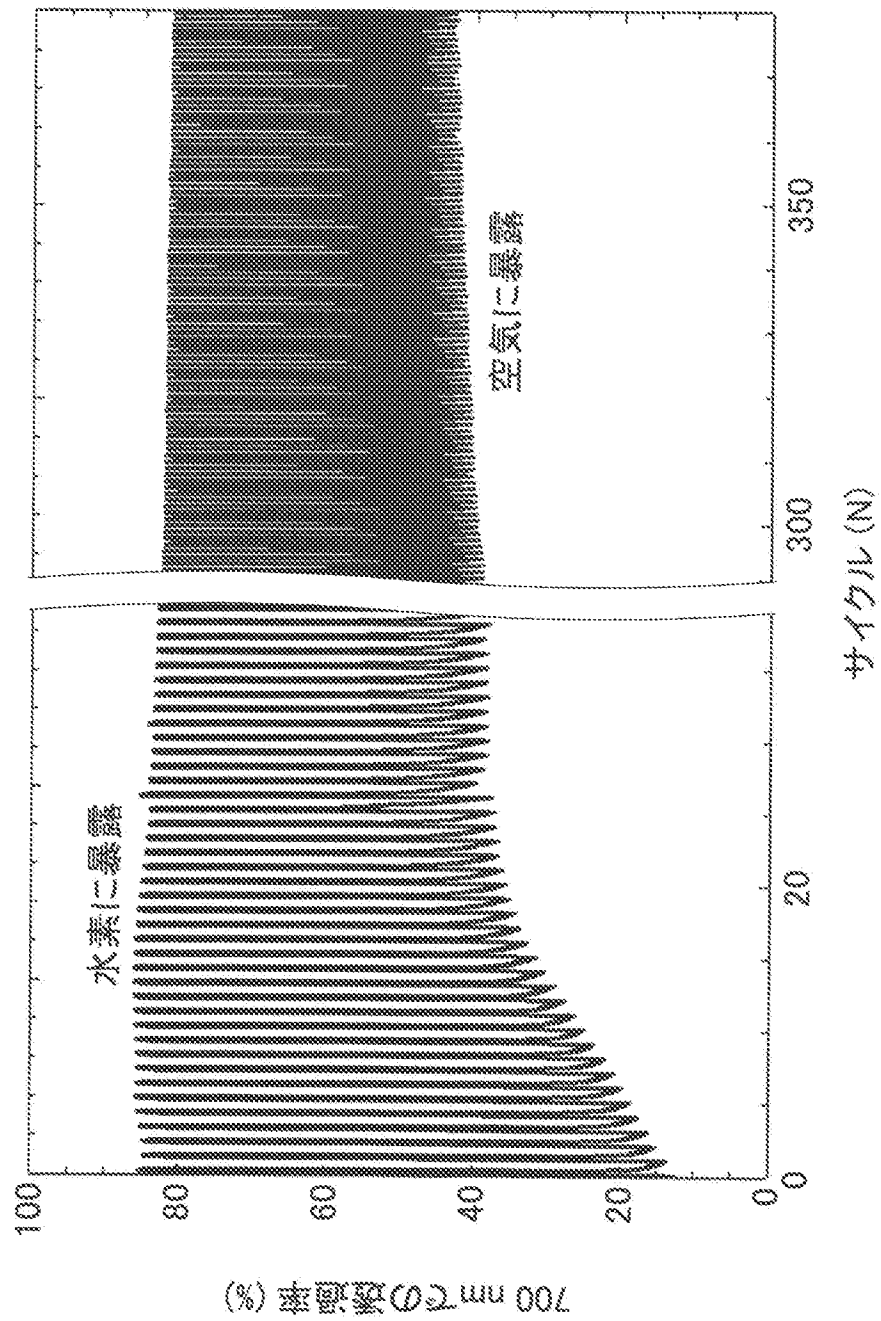
[図9]



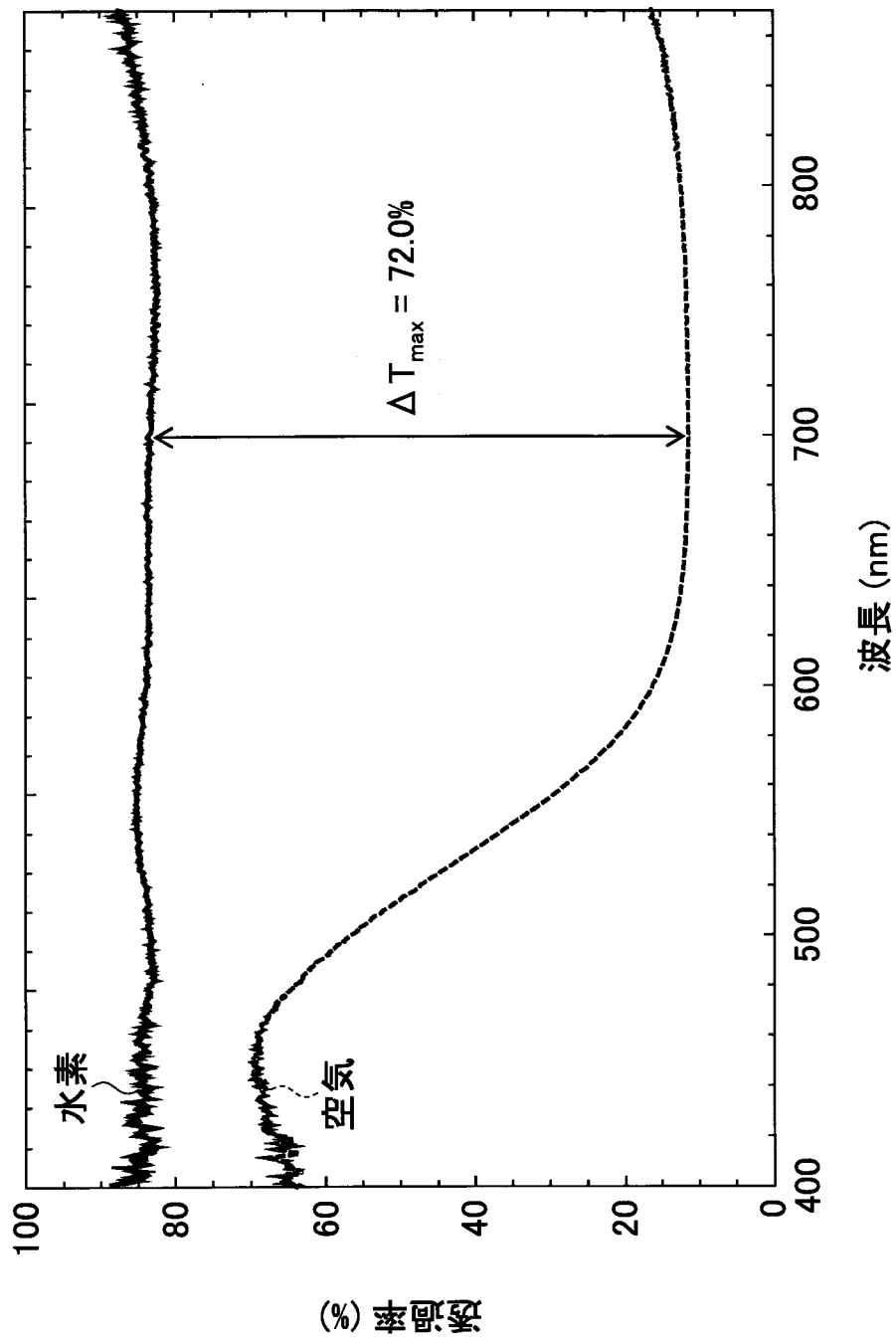
[図10A]



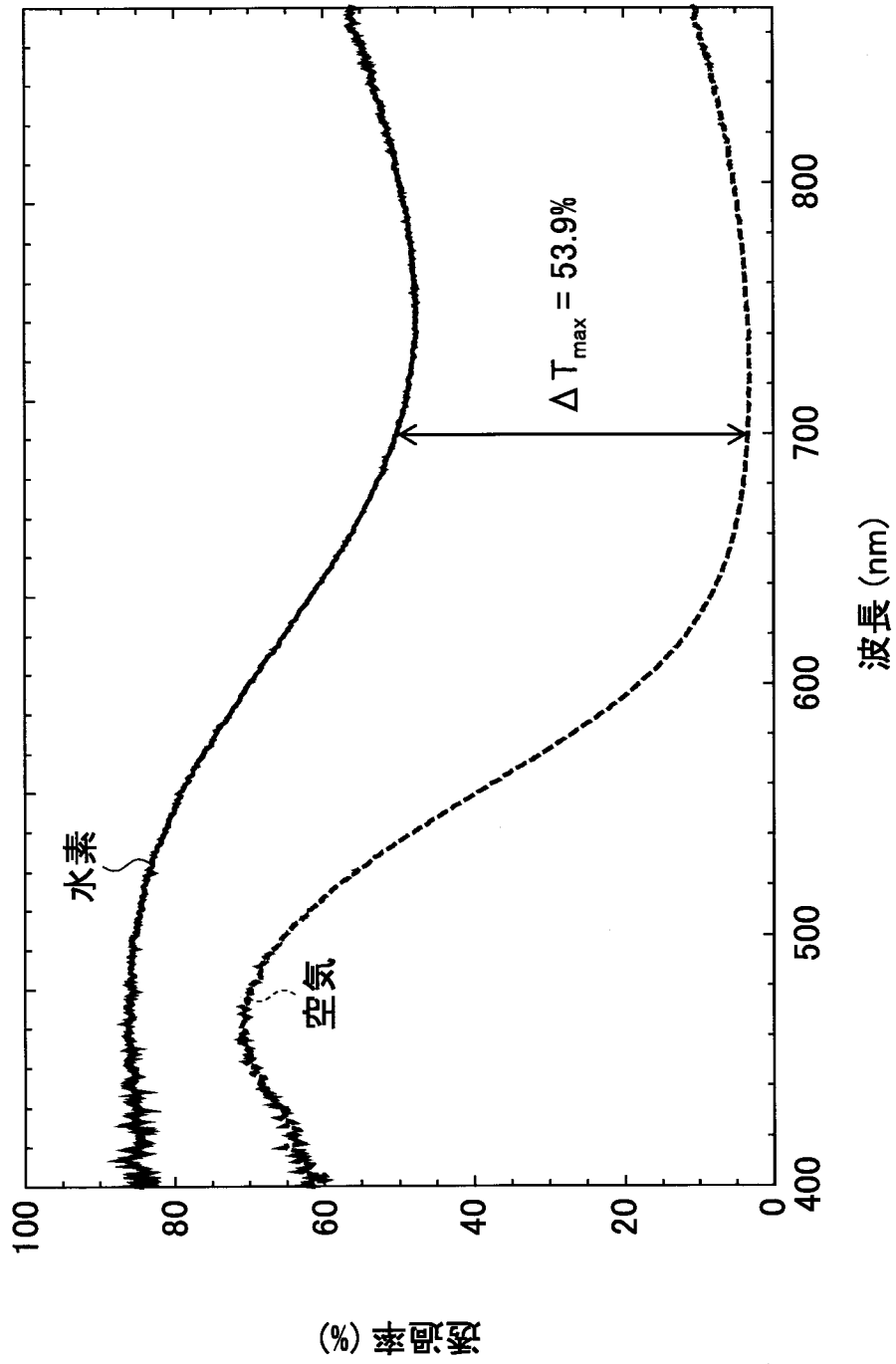
[図10B]



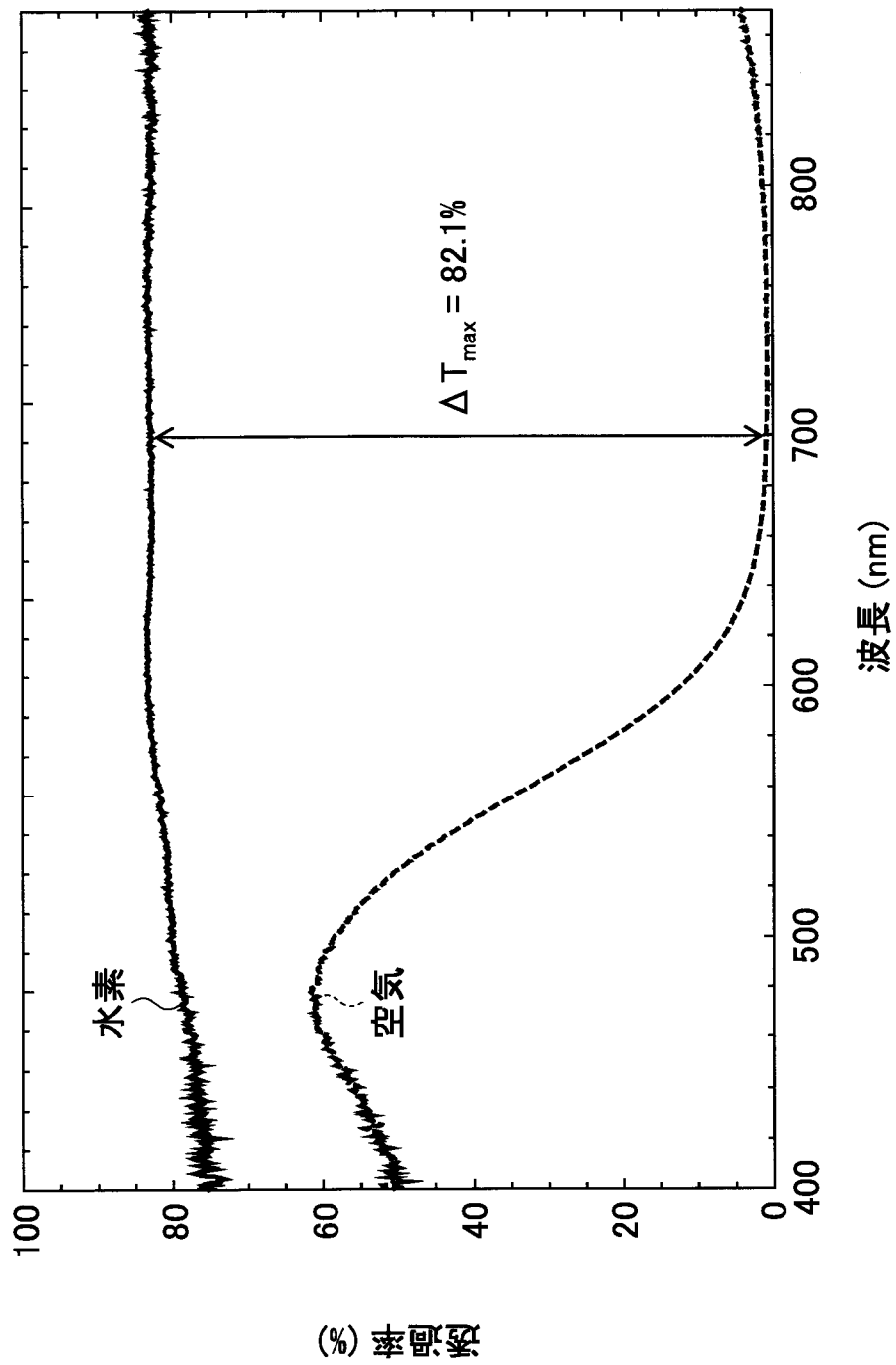
[図11]



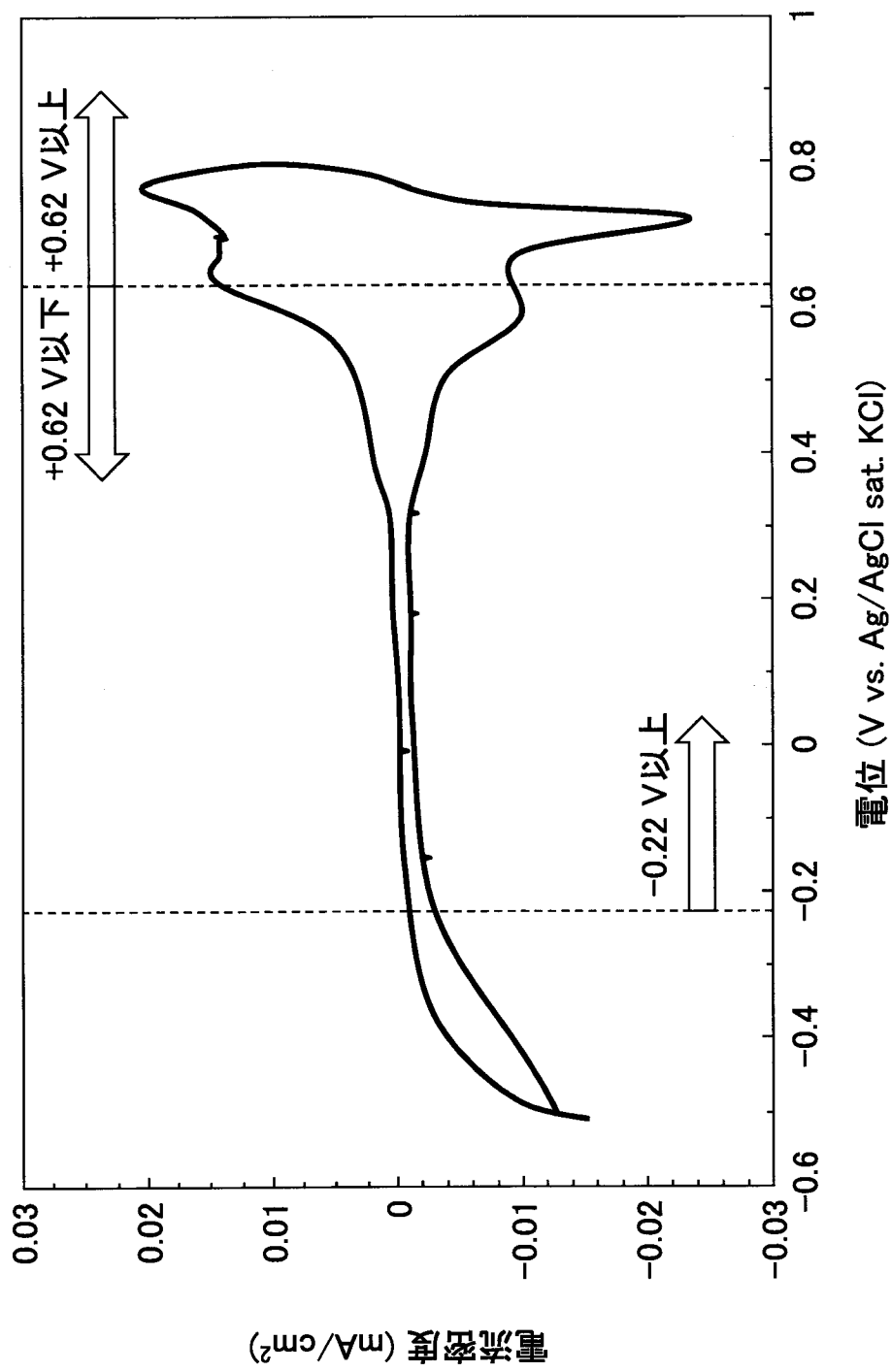
[図12]



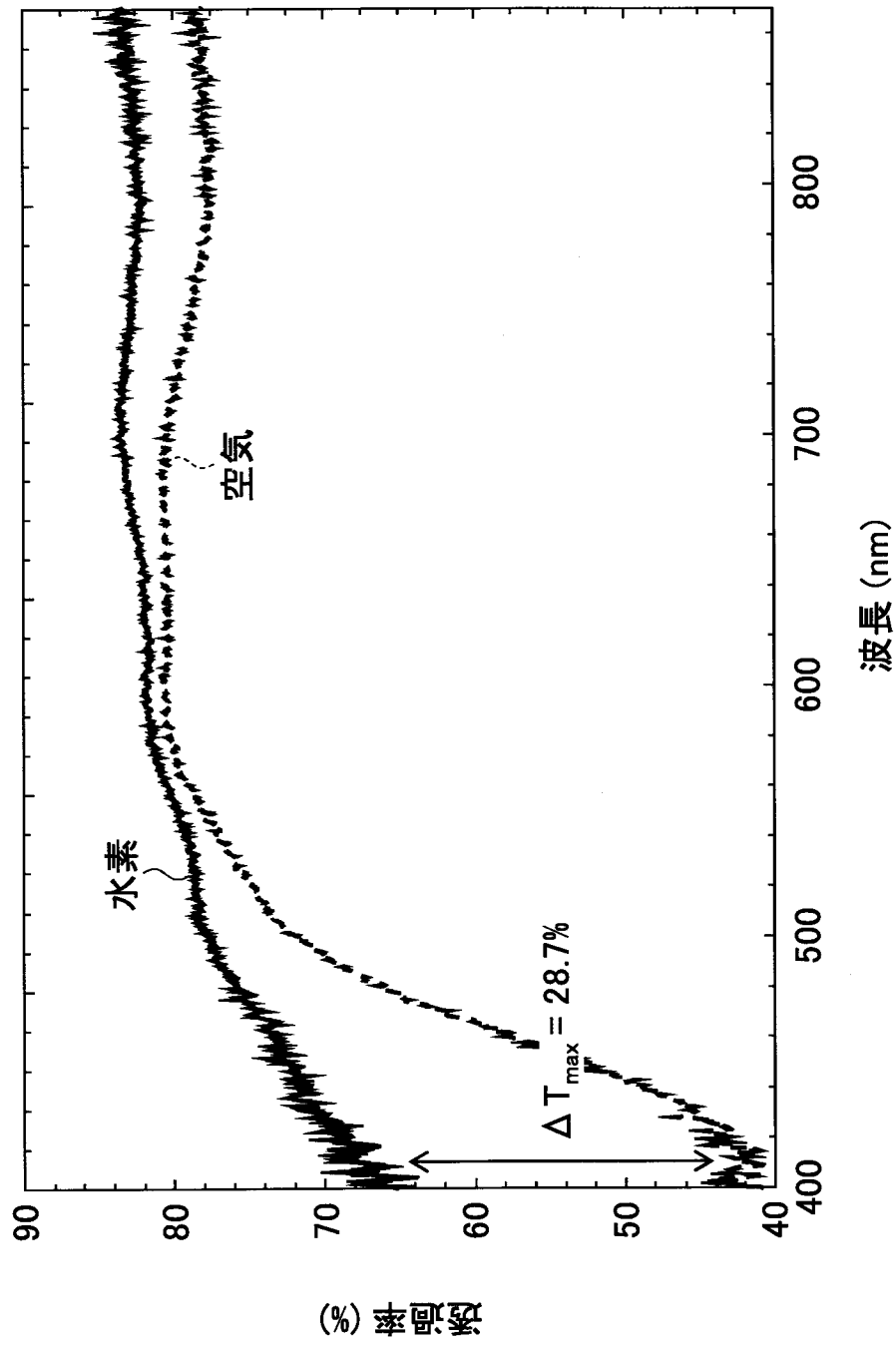
[図13]



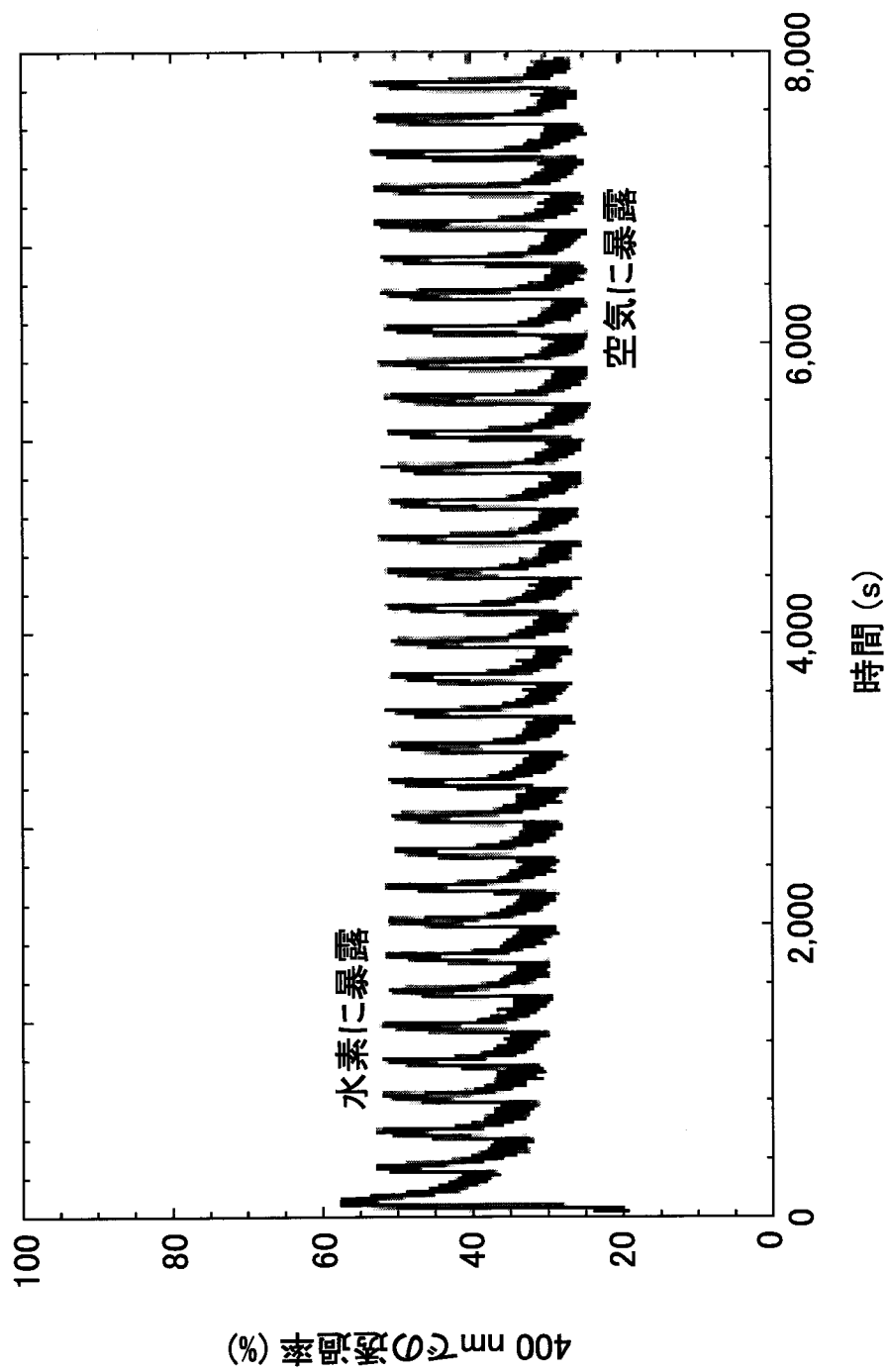
[図14]



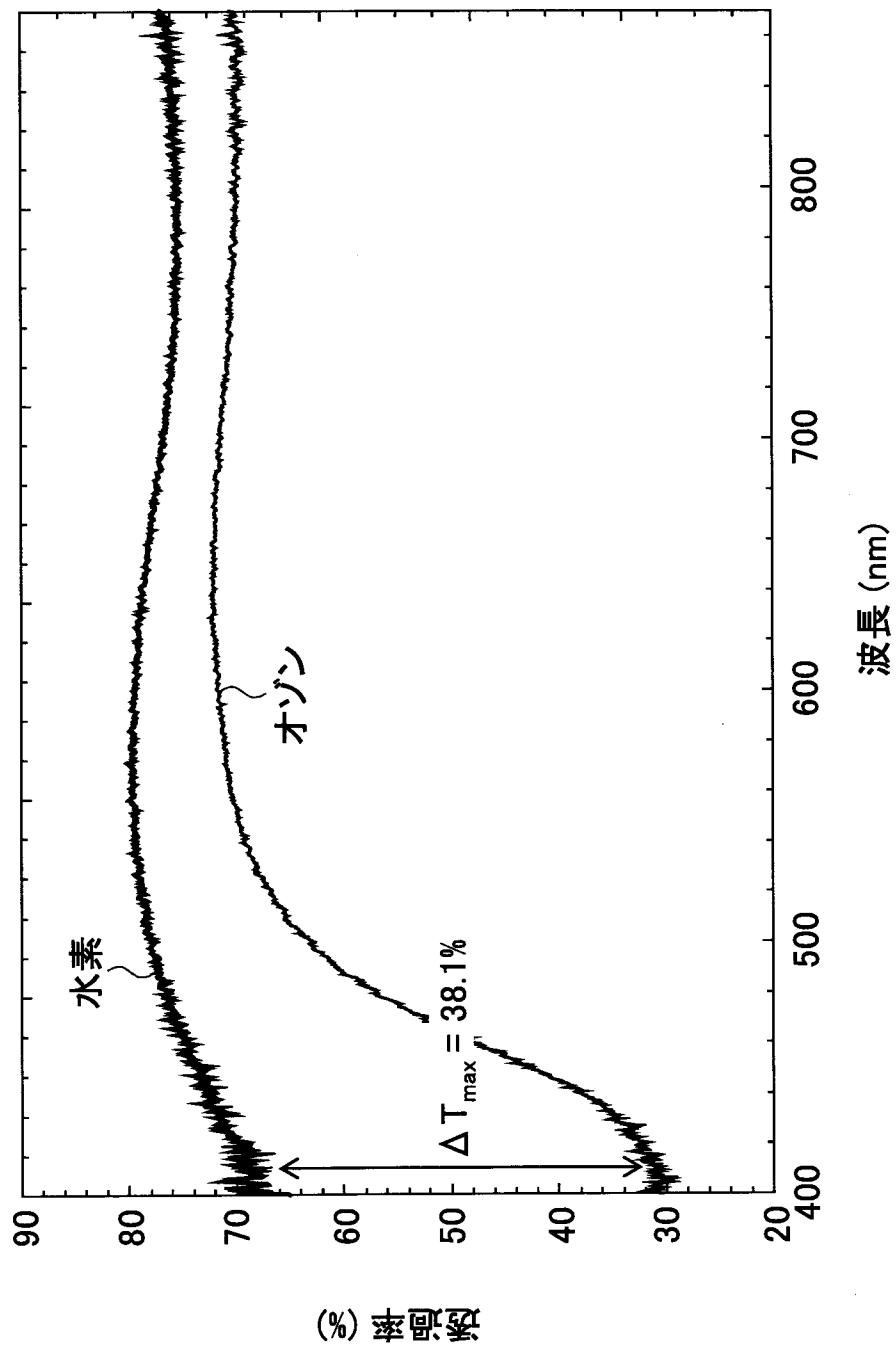
[図15]



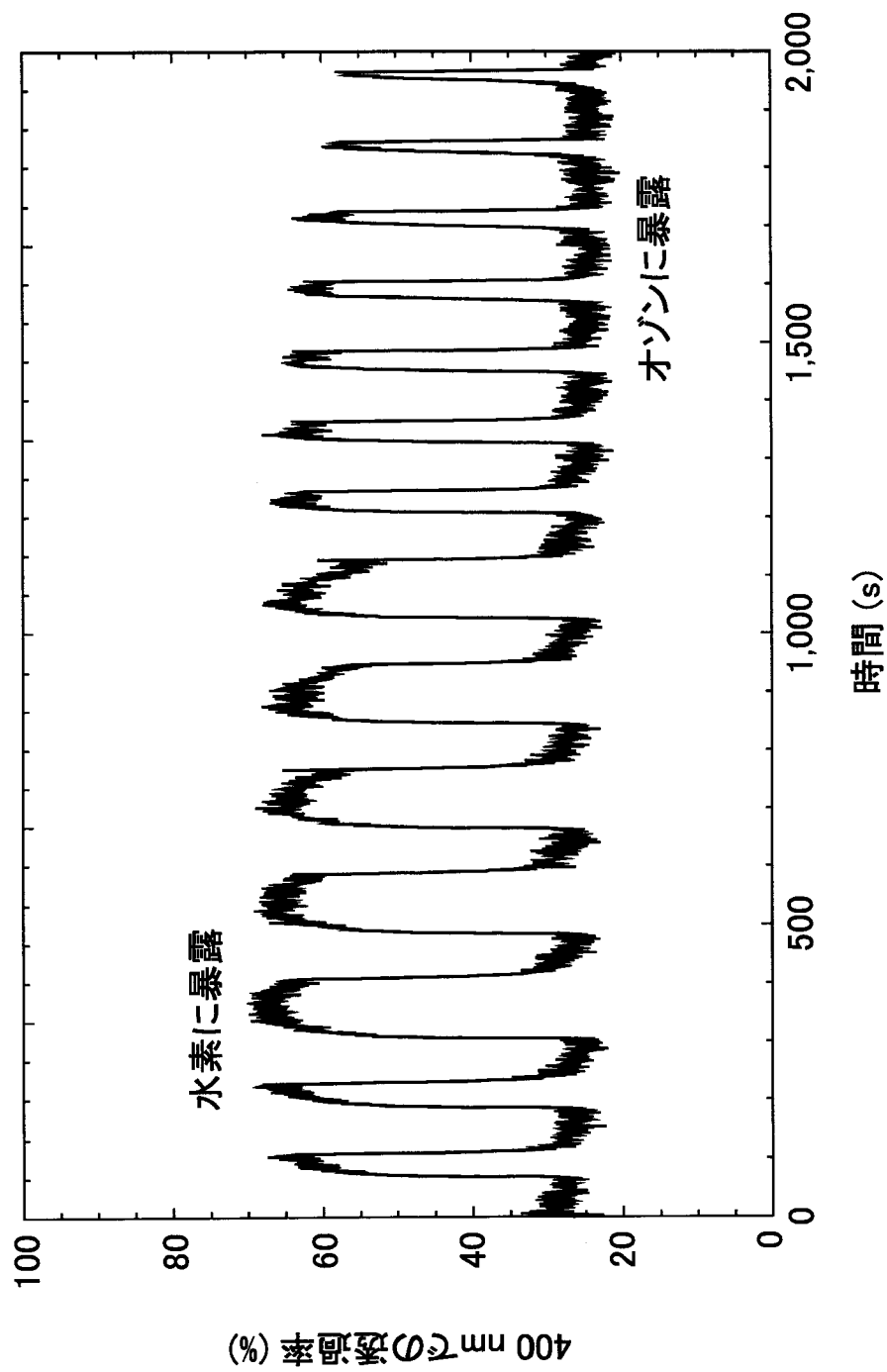
[図16]



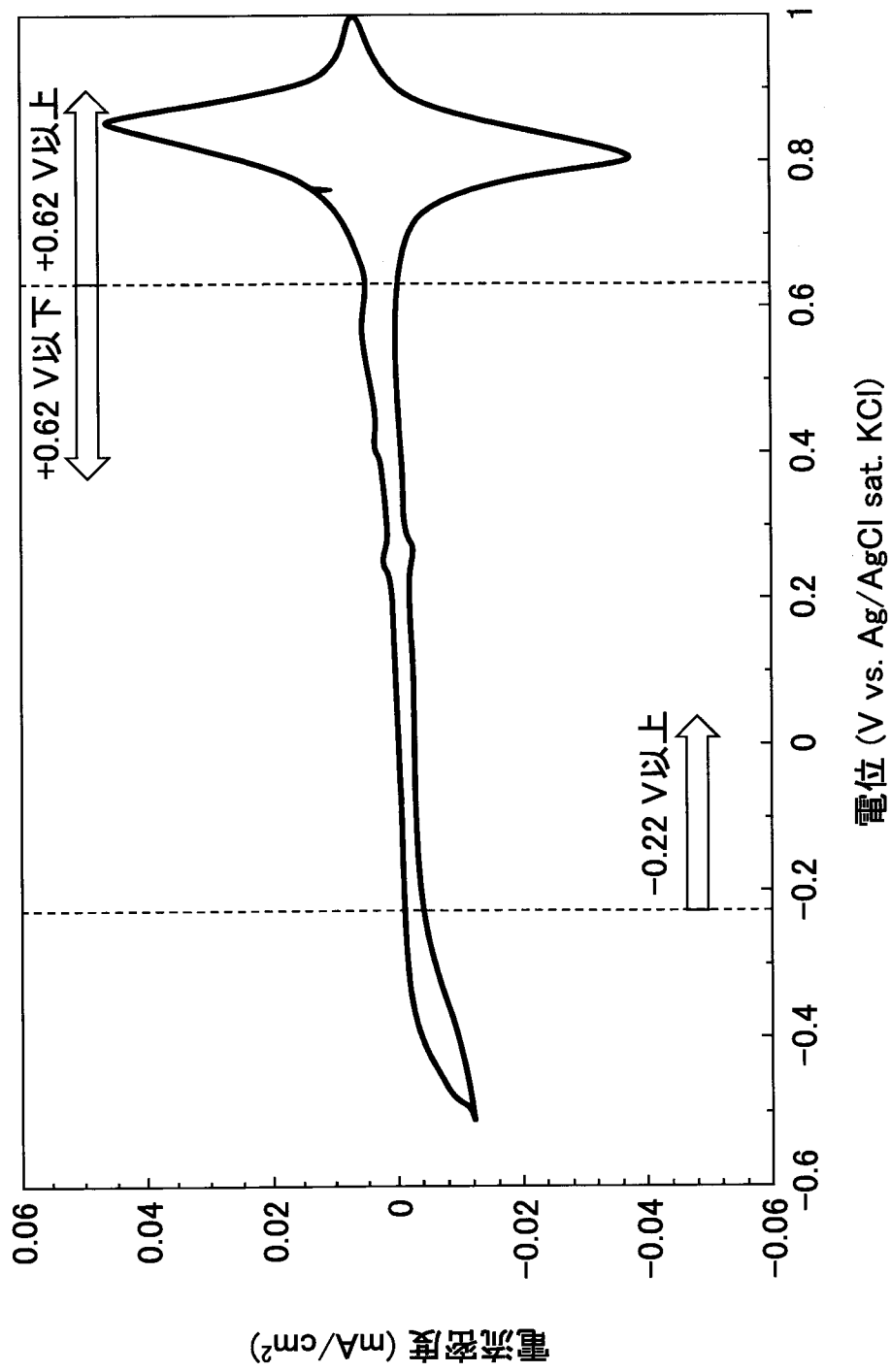
[図17]



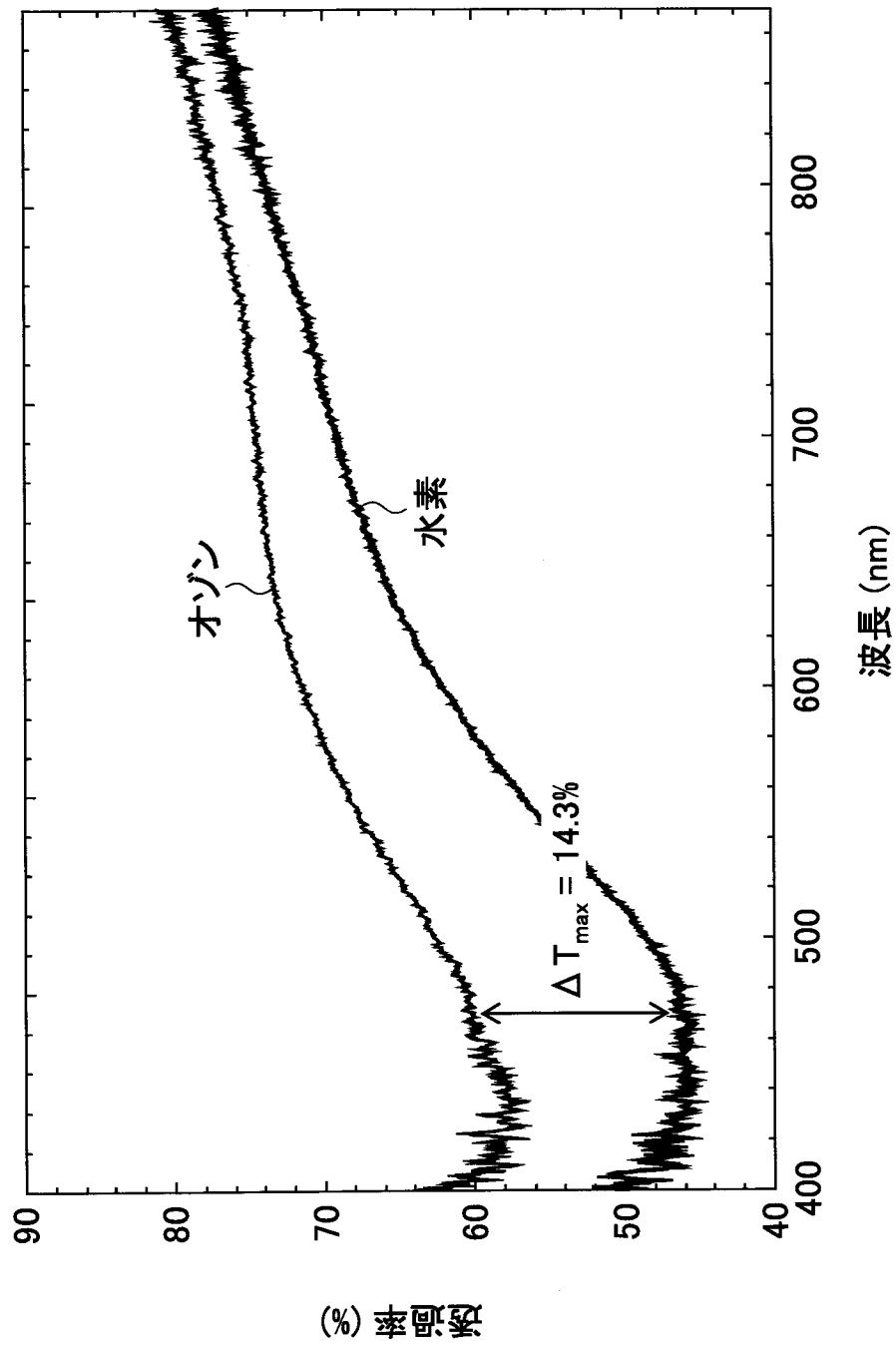
[図18]



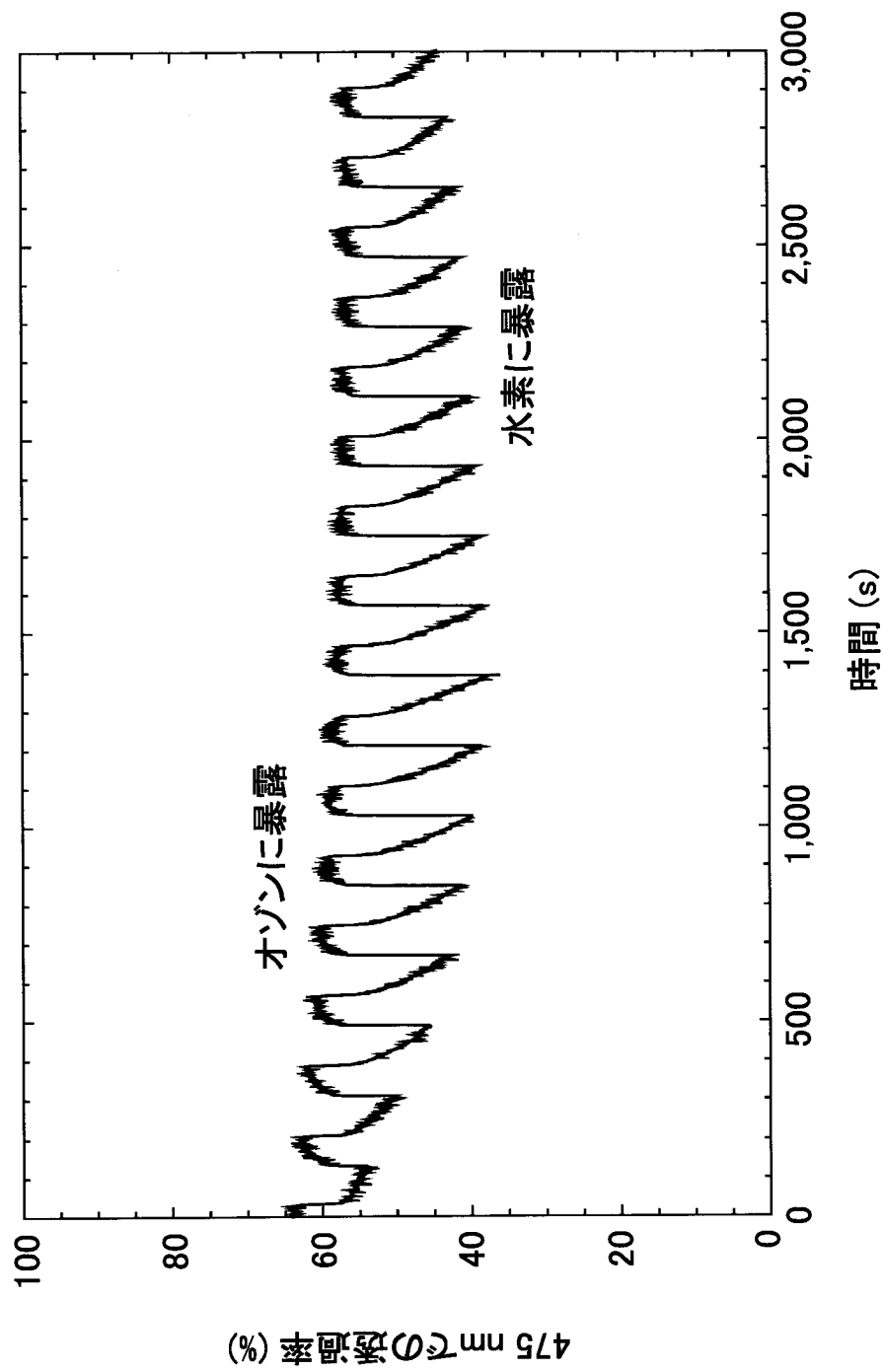
[図19]



[図20]



[図21]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/007182

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G02F1/17(2006.01)i, G02F1/19(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. G02F1/17, G02F1/19, G01N21/75, G01N21/76, G01N21/77, G01N21/78

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-180469 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 15 September 2011, paragraphs [0014]-[0072], fig. 1-7 (Family: none)	1-13
A	JP 2010-78890 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 08 April 2010, paragraphs [0014]-[0047], fig. 1-7 (Family: none)	1-13
A	JP 2008-298649 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 11 December 2008, paragraphs [0011]-[0040], fig. 1-4 (Family: none)	1-13
A	JP 2016-176778 A (KINKI DENKI KK.) 06 October 2016, paragraphs [0034]-[0053], [0061], fig. 2 (Family: none)	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 April 2018 (18.04.2018)

Date of mailing of the international search report
01 May 2018 (01.05.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02F1/17(2006.01)i, G02F1/19(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02F1/17, G02F1/19, G01N21/75, G01N21/76, G01N21/77, G01N21/78

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-180469 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2011.09.15, [0014]-[0072][図1]～[図7]（ファミリーなし）	1-13
A	JP 2010-78890 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2010.04.08, [0014]～[0047][図1]～[図7]（ファミリーなし）	1-13
A	JP 2008-298649 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2008.12.11, [0011]～[0040][図1]～[図4]（ファミリーなし）	1-13

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.04.2018

国際調査報告の発送日

01.05.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

廣田 かおり

2 L

3 8 1 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3295

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-176778 A (近畿電機株式会社) 2016. 10. 06, [0 0 3 4] ~ [0 0 5 3] [0 0 6 1] [図 2] (ファミリーなし)	1-13