(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6715500号
(P6715500)

(45)発行日　令和2年7月1日(2020.7.1)　(24)登録日　令和2年6月11日(2020.6.11)

(51)Int.Cl.		F I		
C01B 3/00	(2006.01)	C01B	3/00	B
B01J 23/46	(2006.01)	B01J	23/46	M
C22C 5/04	(2006.01)	C22C	5/04	
G02F 1/17	(2019.01)	G02F	1/17	
C22C 28/00	(2006.01)	C22C	28/00	A

請求項の数 8　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願2018-540913(P2018-540913)
(86)(22)出願日　平成29年8月10日(2017.8.10)
(86)国際出願番号　PCT/JP2017/029127
(87)国際公開番号　WO2018/055946
(87)国際公開日　平成30年3月29日(2018.3.29)
審査請求日　平成31年4月8日(2019.4.8)
(31)優先権主張番号　特願2016-185565(P2016-185565)
(32)優先日　平成28年9月23日(2016.9.23)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者　301021533
国立研究開発法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関１－３－１
(74)代理人　100107766
弁理士　伊東　忠重
(74)代理人　100070150
弁理士　伊東　忠彦
(72)発明者　山田　保誠
愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ケ洞２２６６番地の９８　国立研究開発法人産業技術総合研究所　中部センター内
(72)発明者　吉村　和記
愛知県名古屋市守山区大字下志段味字穴ケ洞２２６６番地の９８　国立研究開発法人産業技術総合研究所　中部センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水素吸蔵体、ガスクロミック型調光素子、水素感知素子及び水素センサー

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
水素化及び脱水素化により、光学特性が可逆的に変化する材料を含む水素吸蔵層と、
パラジウム・ルテニウム合金を含む触媒層とを備え、
前記パラジウム・ルテニウム合金が、一般式
$Pd_{1-x}Ru_x$（０．１＜ｘ＜０．６）
で表されることを特徴とする水素吸蔵体。
【請求項２】
前記光学特性が可逆的に変化する材料が、マグネシウム・イットリウム合金であることを特徴とする請求項１に記載の水素吸蔵体。
【請求項３】
前記水素吸蔵層と前記触媒層との間に、ニオブ、バナジウム、チタン、及びタンタルからなる群より選択される材料によって構成される拡散防止層をさらに備えることを特徴とする請求項２に記載の水素吸蔵体。
【請求項４】
前記触媒層の厚さが、１ｎｍ以上２０ｎｍ以下であることを特徴とする請求項１に記載の水素吸蔵体。
【請求項５】
前記触媒層に対して、前記水素吸蔵層とは反対側に、保護層をさらに備えることを特徴とする請求項１に記載の水素吸蔵体。

【請求項６】
請求項１に記載の水素吸蔵体を備えることを特徴とするガスクロミック型調光素子。
【請求項７】
請求項１に記載の水素吸蔵体を備えることを特徴とする水素感知素子。
【請求項８】
請求項１に記載の水素吸蔵体を備えることを特徴とする水素センサー。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、水素吸蔵体、ガスクロミック型調光素子、水素感知素子及び水素センサーに関する。
【背景技術】
【０００２】
水素化及び脱水素化により、光学特性が可逆的に変化する水素吸蔵層と、水素吸蔵層における水素化及び脱水素化を促進する触媒層とを備える水素吸蔵体は、常温・常圧で使用することができる。
【０００３】
このため、上記の水素吸蔵体は、光や熱の流入及び流出を制御することが可能なガスクロミック型調光素子（例えば、特許文献１～５参照）や、水素感知素子（例えば、特許文献６、７参照）や、水素センサー（例えば、特許文献８、９参照）に適用することができる。
【０００４】
触媒層を構成する材料としては、パラジウム、白金（例えば、特許文献１参照）が知られている。
【０００５】
また、水素吸蔵層を構成する材料としては、酸化タングステン、希土類元素、マグネシウムと希土類金属との合金、マグネシウムと遷移金属との合金（例えば、特許文献２～７参照）が知られている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【特許文献１】米国特許第５６３５７２９号明細書
【特許文献２】米国特許第５９０５５９０号明細書
【特許文献３】米国特許第６６４７１６６号明細書
【特許文献４】特開２０１０－６６７４７号公報
【特許文献５】特開２０１３－８３９１１号公報
【特許文献６】特開２０１１－２１９８４１号公報
【特許文献７】特開２０１３－２４５３７０号公報
【特許文献８】米国特許第６００６５８２号明細書
【特許文献９】米国特許第６５９６２３６号明細書
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
しかしながら、上記の水素吸蔵体は、触媒層を構成する材料が非常に高価であるため、製造コストが高くなるという問題点があった。
【０００８】
本発明の一態様は、上記の点に鑑み、製造コストを低下させると共に、常温・常圧で使用することが可能な水素吸蔵体を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００９】

本発明の一態様は、水素吸蔵体において、水素化及び脱水素化により、光学特性が可逆的に変化する材料を含む水素吸蔵層と、パラジウム・ルテニウム合金を含む触媒層とを備え、前記パラジウム・ルテニウム合金が、一般式

$Pd_{1-x}Ru_x$（０．１＜ｘ＜０．６）

で表される。

【発明の効果】

【００１０】

本発明の一態様によれば、製造コストを低下させると共に、常温・常圧で使用することが可能な水素吸蔵体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１１】

【図１】本発明の第１の実施形態に係る水素吸蔵体の構成例を示す断面図である。
【図２】本発明の第１の実施形態に係る水素吸蔵体の変形例を示す断面図である。
【図３】本発明の第２の実施形態に係る水素吸蔵体の構成例を示す断面図である。
【図４】本発明の第３の実施形態に係るガスクロミック型調光素子の構成例を示す断面図である。
【図５】本発明の第３の実施形態に係るガスクロミック型調光素子の変形例を示す断面図である。
【図６】光透過率の測定装置の構成を示す断面図である。
【図７Ａ】比較例１のガスクロミック型調光素子の光透過率の測定結果を示す図である。
【図７Ｂ】比較例１のガスクロミック型調光素子の光透過率の測定結果を示す図である。
【図８Ａ】実施例２のガスクロミック型調光素子の光透過率の測定結果を示す図である。
【図８Ｂ】実施例２のガスクロミック型調光素子の光透過率の測定結果を示す図である。
【図９Ａ】実施例４のガスクロミック型調光素子の光透過率の測定結果を示す図である。
【図９Ｂ】実施例４のガスクロミック型調光素子の光透過率の測定結果を示す図である。
【図１０】パラジウム・ルテニウム合金の組成比に対する、反射状態から透明状態へのスイッチング時間の関係を示す図である。
【図１１】パラジウム・ルテニウム合金の組成比に対する、透明状態から反射状態へのスイッチング時間の関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

以下、本発明を実施するための形態について図面を参照して説明するが、本発明は、下記の実施形態に制限されることはなく、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。

【００１３】

［第１の実施形態］

本実施形態では、本発明の第１の実施形態に係る水素吸蔵体について説明する。

【００１４】

本発明の第１の実施形態に係る水素吸蔵体は、水素化及び脱水素化により、光学特性が可逆的に変化する材料（以下、「水素吸蔵材料」という）を含む水素吸蔵層と、パラジウム・ルテニウム合金を含む触媒層とを備える。

【００１５】

図１に、本発明の第１の実施形態に係る水素吸蔵体の構成例を示す。

【００１６】

水素吸蔵体１００は、水素吸蔵層１０と、触媒層２０を備える。

【００１７】

水素吸蔵層１０は、水素吸蔵材料を含み、触媒層２０は、パラジウム・ルテニウム合金を含む。このため、水素吸蔵体１００を常温・常圧で使用することができる。

【００１８】

ここで、ルテニウムは、パラジウムと比較して、１０分の１程度の価格である。このた

め、パラジウム・ルテニウム合金を含む触媒層２０を有する水素吸蔵体１００は、パラジウムを含む触媒層を有する水素吸蔵体よりも、製造コストを低下させることができる。

【００１９】

触媒層２０に含まれるパラジウム・ルテニウム合金は、水素吸蔵層１０に含まれる水素吸蔵材料の水素化及び脱水素化を促進する機能を有する。このため、触媒層２０によって、水素吸蔵層１０の光学特性の変化に要する時間、即ち、スイッチング時間を短縮することができる。

【００２０】

なお、触媒層２０は、パラジウム・ルテニウム合金以外の元素を、微量成分（不可避成分）として、さらに含んでいてもよい。

【００２１】

次に、パラジウム・ルテニウム合金について説明する。

【００２２】

パラジウム・ルテニウム合金は、ルテニウムの組成比が大きい程、安価であるが、ルテニウムの組成比は、特に限定されるものではない。

【００２３】

パラジウム・ルテニウム合金は、大気中に長時間保管する場合のスイッチング時間を短縮する観点から、一般式

$Pd_{1-x}Ru_x$（０．１＜ｘ＜０．６）・・・（１）

で表される化合物であることが好ましく、一般式

$Pd_{1-x}Ru_x$（０．１５＜ｘ＜０．５５）・・・（２）

で表される化合物であることがより好ましい。

【００２４】

触媒層２０の厚さは、水素吸蔵層１０の反応性、パラジウム・ルテニウム合金の触媒能により適宜選択されるものであり、特に限定されるものではないが、１ｎｍ以上２０ｎｍ以下であることが好ましい。触媒層２０の厚さが１ｎｍ以上であると、触媒層２０の機能を向上させることができる。一方、触媒層２０の厚さが２０ｎｍ以下であると、触媒層２０の光透過率を向上させることができる。

【００２５】

触媒層２０の形成方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、スパッタリング法、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、化学気相蒸着法（ＣＶＤ）、めっき法、ゾルゲル法等の一般的な成膜方法を用いることができる。

【００２６】

水素吸蔵層１０は、常温・常圧で、水素化及び脱水素化により、光学特性が可逆的に変化する水素吸蔵材料を含むことが好ましい。

【００２７】

次に、水素吸蔵材料について説明する。

【００２８】

水素吸蔵材料は、水素化及び脱水素化により、光学特性が可逆的に変化する材料であれば、特に限定されるものではない。

【００２９】

具体的には、水素吸蔵材料は、水素化及び脱水素化により、光学特性が可逆的に変化するクロミック特性を有する材料であればよい。

【００３０】

水素吸蔵材料としては、水素化及び脱水素化により、着色状態と透明状態との間で状態が可逆的に変化する金属酸化物、有機ポリマー、金属錯体、水素化による透明状態と脱水素化による反射状態（金属状態）との間で状態が可逆的に変化する合金、希土類金属の水素化物を用いることが好ましい。

【００３１】

金属酸化物としては、例えば、酸化タングステン、酸化モリブデン、酸化バナジウム、

酸化ニッケル、二酸化チタン、酸化イリジウム等が挙げられる。

【００３２】

有機ポリマーとしては、例えば、ポリアニリン、ＰＥＤＯＴ－ＰＳＳ、ポリピロール等が挙げられる。

【００３３】

金属錯体としては、例えば、プルシアンブルー型錯体等が挙げられる。

【００３４】

合金としては、例えば、Ｙ－Ｍｇ合金、Ｌａ－Ｍｇ合金、Ｇｄ－Ｍｇ合金、Ｓｍ－Ｍｇ合金等の希土類金属・マグネシウム合金、Ｍｇ－Ｎｉ合金、Ｍｇ－Ｍｎ合金、Ｍｇ－Ｃｏ合金、Ｍｇ－Ｆｅ合金等のマグネシウム・遷移金属合金、第２族元素から選択される少なくとも１種の元素と、第３族元素及び希土類元素から選択される２種以上の元素とを含む合金等が挙げられる。

【００３５】

希土類金属の水素化物としては、例えば、YH_2、LaH_2、GdH_2、SmH_2等が挙げられる。

【００３６】

なお、水素吸蔵層１０は、水素吸蔵材料以外の元素を、微量成分（不可避成分）として、さらに含んでいてもよい。

【００３７】

また、図２に示すように、水素吸蔵層１０と触媒層２０との間に、拡散防止層５０を挿入して、水素吸蔵体２００としてもよい。

【００３８】

拡散防止層５０を構成する材料としては、パラジウム・ルテニウム合金が水素吸蔵層１０に拡散することを防ぐと共に、触媒層２０を透過した水素が水素吸蔵層１０に効果的に拡散する能力を有するものであれば、特に限定されるものではないが、ニオブ、バナジウム、チタン、タンタルを用いることが好ましい。

【００３９】

拡散防止層５０の形成方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、スパッタリング法、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、化学気相蒸着法（ＣＶＤ）、めっき法、ゾルゲル法等の一般的な成膜方法を用いることができる。

【００４０】

以上に説明してきたように、水素吸蔵体１００、２００は、製造コストを低下させると共に、常温・常圧で使用することができる。

【００４１】

そして、水素吸蔵体１００、２００は、水素化及び脱水素化により、光学特性が可逆的に変化する、即ち、スイッチングするクロミック特性を有する。即ち、水素吸蔵体１００、２００は、水素化及び脱水素化によって、光透過率及び光反射率が変化する機能を有するため、ガスクロミック型調光素子に好適に適用することができる。さらに、水素吸蔵体１００、２００は、光透過率及び光反射率の変化を目視で判断することができるため、水素感知素子に好適に適用することができる。また、水素吸蔵体１００、２００は、光透過率及び光反射率の変化をセンサー等で測定することにより、水素の吸蔵量の変化を見積もることができるため、水素センサーに好適に適用することができる。

【００４２】

［第２の実施形態］

本実施形態では、本発明の第２の実施形態に係る水素吸蔵体について説明する。

【００４３】

本発明の第２の実施形態に係る水素吸蔵体は、本発明の第１の実施形態に係る水素吸蔵体の表面に保護層をさらに備える。

【００４４】

図３に、本発明の第２の実施形態に係る水素吸蔵体の構成例を示す。

【００４５】
水素吸蔵体３００は、水素吸蔵体２００の表面に、保護層３０をさらに備える。
【００４６】
なお、水素感知素子３００の保護層３０以外の構成は、水素吸蔵体２００と同様であるので、水素感知素子３００の保護層３０以外の説明を省略する。
【００４７】
水素吸蔵体３００は、触媒層２０の水素吸蔵層１０とは反対側の面の少なくとも一部に、保護層３０を備える。
【００４８】
保護層３０は、水素透過性及び水に対する非透過性を有する層であり、触媒層２０と協働して、水や酸素による水素吸蔵層１０の酸化を防止する機能を有する。
【００４９】
触媒層２０は、水素吸蔵層１０の酸化を防止する機能も有するが、保護層３０を形成することで、水素吸蔵層１０の酸化を防止する機能を高めることが可能になる。
【００５０】
さらに、保護層３０は、水や酸素による触媒層２０の酸化を防止する機能を有する。
【００５１】
保護層３０を構成する材料としては、水素（水素イオン）に対する透過性（水素透過性）及び水に対する非透過性を有するものであれば、特に限定されるものではないが、例えば、フッ素樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、酢酸セルロース等のポリマーや、二酸化チタン等の無機材料が用いられる。
【００５２】
保護層３０の形成方法としては、例えば、ポリマーが分散している分散液を塗布した後、乾燥させる方法、スパッタリング法、真空蒸着法により無機薄膜を成膜する方法等の一般的な成膜方法を用いることができる。
【００５３】
保護層３０を形成することによって、水や酸素による触媒層２０及び水素吸蔵層１０の酸化を防止することができる。このため、触媒層２０及び水素吸蔵層１０の劣化を防止し、耐久性を高めることが可能になる。
【００５４】
なお、水素吸蔵体１００と同様にして、水素吸蔵層１０と触媒層２０との間に、拡散防止層５０を挿入しなくてもよい。
【００５５】
［第３の実施形態］
本実施形態では、本発明の第３の実施形態に係るガスクロミック型調光素子について説明する。
【００５６】
本発明の第３の実施形態に係るガスクロミック型調光素子は、本発明の第１の実施形態に係る水素吸蔵体の表面に、基材をさらに備える。
【００５７】
本発明の第１の実施形態に係る水素吸蔵体は、水素化及び脱水素化により、光学特性が可逆的に変化する機能を有する。
【００５８】
このため、本発明の第３の実施形態に係るガスクロミック型調光素子は、周囲の雰囲気の変化により、水素化又は脱水素化する、即ち、水素を吸蔵又は放出することにより、水素吸蔵材料の光透過率又は光反射率を変化させることで、光及び熱の流入又は流出を制御することができる。
【００５９】
図４に、本発明の第３の実施形態に係る実施形態のガスクロミック型調光素子の構成例を示す。

【００６０】
ガスクロミック型調光素子４００は、水素吸蔵体２００の表面に、基材４０をさらに備える。
【００６１】
なお、ガスクロミック型調光素子４００の基材４０以外の構成は、水素吸蔵体２００と同様であるので、ガスクロミック型調光素子４００の基材４０以外の説明を省略する。
【００６２】
ガスクロミック型調光素子４００は、水素吸蔵体２００の水素吸蔵層１０の触媒層２０とは反対側の面の少なくとも一部に、基材４０を備える。
【００６３】
基材４０を構成する材料としては、可視光を透過するものであれば、特に限定されるものではないが、例えば、ガラス又はプラスチックを用いることが好ましい。
【００６４】
ここで、プラスチックとしては、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）、ナイロン、アクリルを用いることが好ましい。
【００６５】
なお、水素吸蔵体１００と同様にして、水素吸蔵層１０と触媒層２０との間に、拡散防止層５０を挿入しなくてもよい。
【００６６】
以上、本発明の第１の実施形態に係る水素吸蔵体の表面に基材をさらに備えるガスクロミック型調光素子について説明したが、本発明の第２の実施形態に係る水素吸蔵体の表面に基材をさらに備えるガスクロミック型調光素子とすることもできる。すなわち、図５に示すように、水素感知素子３００の水素吸蔵層１０の触媒層２０とは反対側の面の少なくとも一部に、基材４０が設けられているガスクロミック型調光素子５００としてもよい。
【００６７】
［第４の実施形態］
本実施形態では、本発明の第４の実施形態に係る水素センサーについて説明する。
【００６８】
本発明の第４の実施形態に係る水素センサーは、本発明の第３の実施形態に係るガスクロミック型調光素子と同様の構成であり、本発明の第１の実施形態に係る水素吸蔵体の表面に、基材をさらに備える。
【００６９】
本発明の第１の実施形態に係る水素吸蔵体は、水素化及び脱水素化により、光学特性が可逆的に変化する機能を有する。
【００７０】
このため、本発明の第４の実施形態に係る水素センサーは、周囲の雰囲気の変化により、水素を吸蔵又は放出した水素吸蔵体の光透過率又は光反射率の変化を測定することにより、雰囲気中の水素を感知することができる。
【００７１】
例えば、ガスクロミック型調光素子４００（図４参照）と同様の構成である水素センサーの場合、水素吸蔵層１０の光透過率又は光反射率の変化を検出する方法としては、例えば、基材４０側又は触媒層２０側からの反射光又は透過光を検出する方法を用いることができる。
【００７２】
透過光又は基材４０側からの反射光を検出する水素センサーの場合、基材４０を構成する材料は、検出に用いる光に対して透明である、即ち、検出に用いる光の透過を阻害しないことが望ましい。
【００７３】
ただし、触媒層２０側からの反射光を検出する水素センサーの場合、基材４０の光学特性は、特に限定されない。

【００７４】
透過光又は基材４０側からの反射光として、可視光を検出する水素センサーの場合の基材４０を構成する材料としては、可視光を透過するものであれば、特に限定されるものではないが、ガラス又はプラスチックを用いることが好ましい。
【００７５】
ここで、プラスチックとしては、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）、ナイロン、アクリルを用いることが好ましい。
【００７６】
なお、水素吸蔵体１００と同様にして、水素吸蔵層１０と触媒層２０との間に、拡散防止層５０を挿入しなくてもよい。
【００７７】
以上、本発明の第１の実施形態に係る水素吸蔵体の表面に、基材をさらに備える水素センサーについて説明したが、本発明の第２の実施形態に係る水素吸蔵体の表面に、基材をさらに備える水素センサーとすることもできる。すなわち、ガスクロミック型調光素子５００（図５参照）と同様の構成としてもよい。
【００７８】
［第５の実施形態］
本発明の第５の実施形態に係る水素感知素子は、本発明の第３の実施形態に係るガスクロミック型調光素子と同様の構成であるため、説明を省略する。
【実施例】
【００７９】
以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明は、実施例に限定されるものではない。
【００８０】
［実施例１～９］
本実施例では、基材４０としての、ガラス基板上に、マグネシウム・イットリウム合金からなる水素吸蔵層１０、タンタルからなる拡散防止層５０、パラジウム－ルテニウム合金からなる触媒層２０が順次積層されている、水素吸蔵体２００を有するガスクロミック型調光素子４００を作製した。
【００８１】
具体的には、厚さ１ｍｍのガラス基板（基材４０）上に、順次、膜厚５０ｎｍのマグネシウム・イットリウム合金薄膜（水素吸蔵層１０）、膜厚２ｎｍのタンタル薄膜（拡散防止層５０）、組成比を変化させた膜厚３ｎｍのパラジウム・ルテニウム合金薄膜（触媒層２０）を成膜した。
【００８２】
次に、水素吸蔵層１０、拡散防止層５０、触媒層２０の成膜条件について説明する。
【００８３】
水素吸蔵層１０のマグネシウム・イットリウム合金薄膜、拡散防止層５０のタンタル薄膜、触媒層２０のパラジウム・ルテニウム合金薄膜を成膜する際には、多元成膜が可能なマグネトロンスパッタ装置を用いた。このとき、５つのスパッタ銃に、ターゲットとして、それぞれ金属マグネシウム、金属イットリウム、金属タンタル、金属パラジウム及び金属ルテニウムをセットした。
【００８４】
最初に、ガラス基板（基材４０）を洗浄した後、真空装置の中にガラス基板をセットしてチャンバー内を真空排気した。
【００８５】
次に、金属マグネシウムと、金属イットリウムのターゲットに、それぞれ１０Ｗ及び３０Ｗの電力を同時に印加して、組成式
$Mg_{0.4}Y_{0.6}$
で表わされるマグネシウム・イットリウム合金薄膜（水素吸蔵層１０）を成膜した。この

とき、スパッタ中のアルゴンガス圧を０．３Ｐａとし、直流スパッタ法により、それぞれのターゲットに所定時間印加することでスパッタした。

【００８６】

なお、それぞれのターゲットに印加する電力によって、成膜されるマグネシウム・イットリウム合金薄膜（水素吸蔵層１０）の組成比を制御することができる。また、ターゲットに電力を印加する時間によって、成膜されるマグネシウム・イットリウム合金薄膜（水素吸蔵層１０）の膜厚を制御することができる。

【００８７】

次に、水素吸蔵層１０を成膜するのと同一の真空条件で、金属タンタルのターゲットに２０Ｗの電力を印加して、タンタル薄膜（拡散防止層５０）を成膜した。

【００８８】

次に、金属パラジウムと、金属ルテニウムのターゲットに同時に電力を印加して、組成式

$Pd_{1-x}Ru_x$（ｘ＝０．１、０．２、０．３、０．４、０．５、０．６、０．７、０．８、０．９）

で表わされるパラジウム・ルテニウム合金薄膜（触媒層２０）を成膜し、実施例１～９の水素吸蔵体２００を有するガスクロミック型調光素子４００を作製した。

【００８９】

［比較例１］

金属パラジウムのみに電力を印加して、ｘ＝０とした、即ち、パラジウム薄膜（触媒層２０）を成膜した以外は、実施例１～９と同様にして、水素吸蔵体２００を有するガスクロミック型調光素子４００を作製した。

【００９０】

表１に、実施例１～９、比較例１のガスクロミック型調光素子４００における触媒層２０を成膜する際のターゲットに印加した電力、触媒層２０の組成比を示す。

【００９１】

【表１】

	触媒層20		
	電力 [W]		組成比
	Pd	Ru	
実施例1	27.0	4.5	$Pd_{0.90}Ru_{0.10}$
実施例2	24.0	9.0	$Pd_{0.80}Ru_{0.20}$
実施例3	21.0	13.5	$Pd_{0.70}Ru_{0.30}$
実施例4	18.0	18.0	$Pd_{0.60}Ru_{0.40}$
実施例5	15.0	22.5	$Pd_{0.50}Ru_{0.50}$
実施例6	12.0	27.0	$Pd_{0.40}Ru_{0.60}$
実施例7	9.0	31.5	$Pd_{0.30}Ru_{0.70}$
実施例8	6.0	36.0	$Pd_{0.20}Ru_{0.80}$
実施例9	3.0	40.5	$Pd_{0.10}Ru_{0.90}$
比較例1	30.0	0.0	Pd

［ガスクロミック特性］

以上の手順によって作製したガスクロミック型調光素子４００は、金属光沢の反射状態になっていた。さらに、大気中で５００時間放置しても、ガスクロミック型調光素子４００は、同様に金属光沢の反射状態になっていた。パラジウム・ルテニウム合金薄膜の表面をアルゴンで４体積％に希釈した１気圧の水素ガス（以下、「水素含有ガス」という）に曝すと、マグネシウム・イットリウム合金薄膜が水素を吸蔵すること、即ち、水素化することにより、透明状態に変化した。この状態で、パラジウム・ルテニウム合金薄膜の表面を大気に曝すと、水素を放出すること、即ち、脱水素化することにより、反射状態に戻った。以上のように、常温・常圧における水素の吸蔵及び放出、即ち、水素化及び脱水素化により、ガスクロミック型調光素子４００の光学特性は変化した。

【００９２】

一方、水素を吸蔵する、即ち、水素化することにより、透明状態になる時間、及び、水素を放出する、即ち、脱水素化することにより、反射状態になる時間は、パラジウム・ル

テニウム合金の組成比により大きく変化した。

【００９３】

［光透過率］

ガスクロミック型調光素子４００を大気中で５００時間放置した後、ガスクロミック型調光素子４００の光透過率を測定した。

【００９４】

具体的には、図６に示すように、ガスクロミック型調光素子４００に、スペーサＳを介して、厚さ１ｍｍのガラス板Ｇ１を貼り合わせた。次に、ガラス板Ｇ１と、もう１枚の厚さ１ｍｍのガラス板Ｇ２の間隙に、マスフローコントローラーＭにより、所定量の水素含有ガスのフローを９５秒間実施した後、水素含有ガスのフローを６０分間停止した。水素含有ガスのフローを停止すると、空気が開口部から２枚のガラス板Ｇ１とＧ２の間隙に流入する。この操作を１サイクルとする水素含有ガスのフロー制御を所定回数繰り返し、その間、２秒毎に光透過率を測定した。光源としては、波長９４０ｎｍの発光ダイオードＬを用い、受光素子としては、フォトダイオードＰを用いた。

【００９５】

図７Ａ、図７Ｂ、図８Ａ、図８Ｂ、図９Ａ、図９Ｂに、比較例１、実施例２、４のガスクロミック型調光素子４００の光透過率の測定結果を示す。ここで、Ａ及びＢは、それぞれ反射状態から透明状態に変わる場合及び透明状態から反射状態に変わる場合である。

【００９６】

なお、図７Ａ、図７Ｂ、図８Ａ、図８Ｂ、図９Ａ、図９Ｂにおいて、経過時間は、水素含有ガスのフローの開始又は停止から経過した時間を意味する。

【００９７】

また、１サイクル目の反射状態から透明状態に変わる場合以外の光透過率は、成膜直後の反射状態の光透過率を除く、８回の反射状態の光透過率の中で最も低い値を０［任意単位］、透明状態で一定になった光透過率を１００［任意単位］と規格化した。

【００９８】

ただし、１サイクル目の反射状態から透明状態に変わる場合の光透過率は、成膜直後の光透過率を０［任意単位］とし、透明状態で一定になった光透過率を１００［任意単位］と規格化した。

【００９９】

図７Ａ、図７Ｂ、図８Ａ、図８Ｂ、図９Ａ、図９Ｂより、比較例１、実施例２、４のガスクロミック型調光素子４００において、１サイクル目より２サイクル目の方がスイッチング時間が短縮されていることがわかる。更に、実施例２、４のガスクロミック型調光素子４００は、比較例１のガスクロミック型調光素子４００に対して、反射状態から透明状態へのスイッチング時間、及び、透明状態から反射状態へのスイッチング時間が短縮していることがわかる。

【０１００】

ここで、水素含有ガスのフローを開始してから、光透過率が９０［任意単位］に達するまでの時間を、反射状態から透明状態へのスイッチング時間と定義した。また、水素含有ガスのフローを停止してから、光透過率が１０［任意単位］に達するまでの時間を、透明状態から反射状態へのスイッチング時間と定義した。

【０１０１】

図１０及び図１１に、それぞれ前述の組成式におけるｘに対する、反射状態から透明状態へのスイッチング時間及び透明状態から反射状態へのスイッチング時間の関係を示す。

【０１０２】

なお、図１０及び図１１において、ｘ＝０．９のスイッチング時間は、３６００秒以上であったため、省略した。

【０１０３】

また、図１１において、１サイクル目及び２サイクル目のｘ＝０．６、０．８のスイッチング時間は、３６００秒以上であったため、省略した。

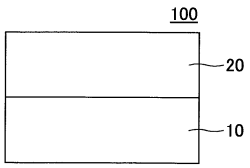
【０１０４】
図１０及び図１１から、式
０．１＜ｘ＜０．６
を満たすとき、スイッチング時間が短いことがわかる。これは、ルテニウムと合金化することで、パラジウムの触媒作用が大気中に放置しても劣化しないためであると考えられる。

【０１０５】
本国際出願は、２０１６年９月２３日に出願された日本国特許出願２０１６－１８５５６５号に基づく優先権を主張するものであり、日本国特許出願２０１６－１８５５６５号の全内容を本国際出願に援用する。

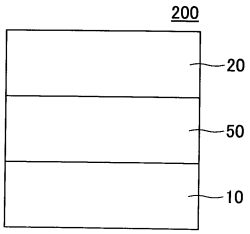
【符号の説明】

【０１０６】
１０　水素吸蔵層
２０　触媒層
３０　保護層
４０　基材
５０　拡散防止層
１００、２００、３００　水素吸蔵体
４００、５００　ガスクロミック型調光素子

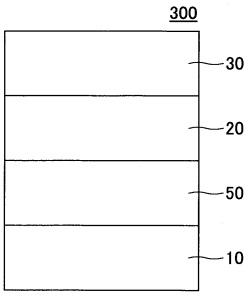
【図１】



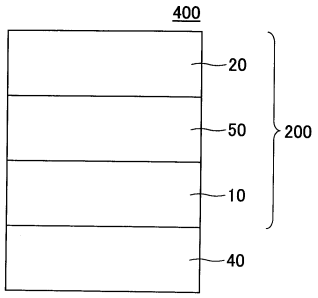
【図２】



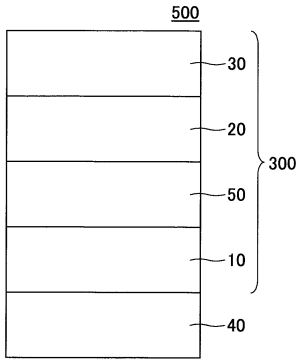
【図３】



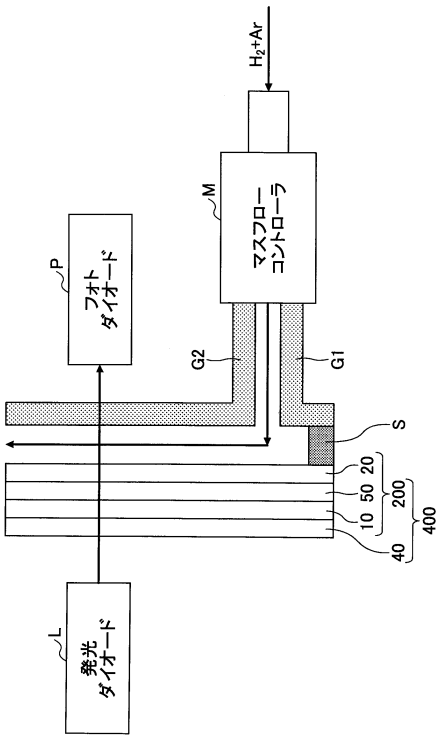
【図４】



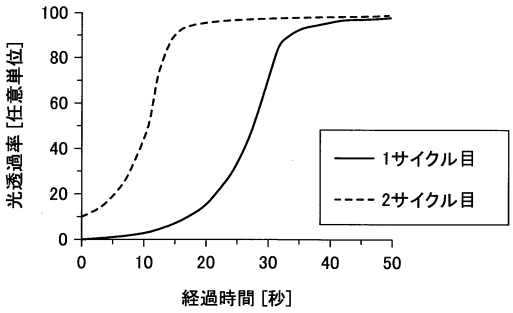
【図５】



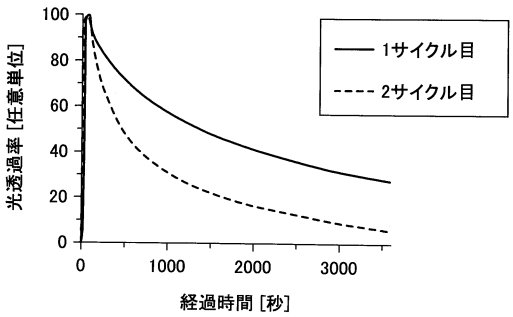
【図６】



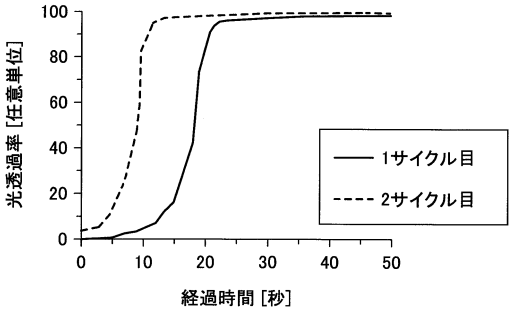
【図７Ａ】



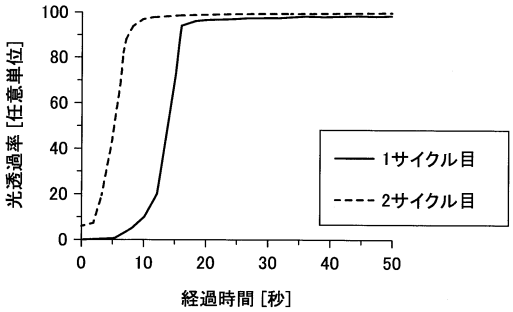
【図７Ｂ】



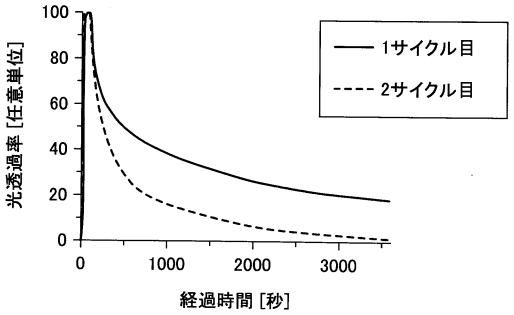
【図８Ａ】



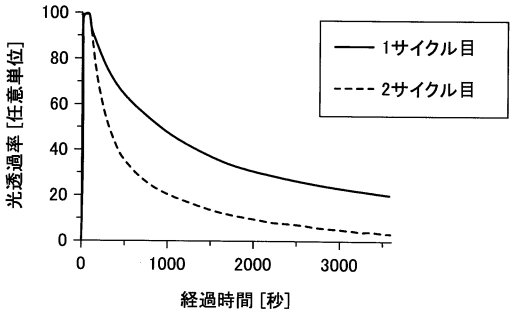
【図９Ａ】



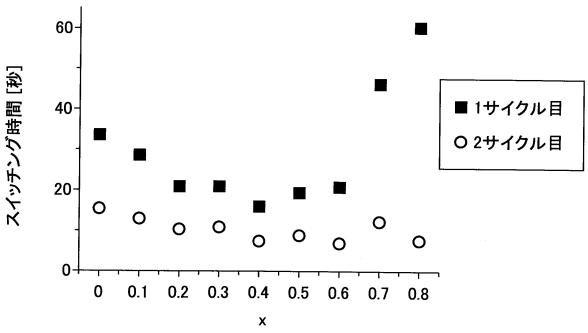
【図８Ｂ】



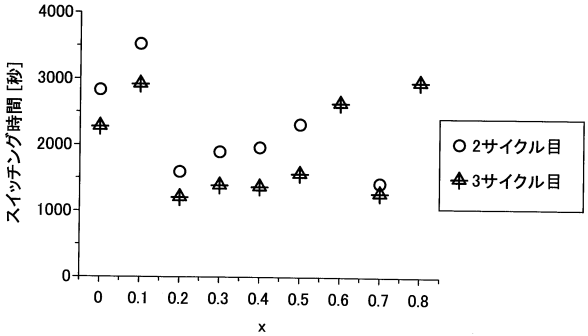
【図９Ｂ】



【図１０】



【図１１】



フロントページの続き

審査官　宮崎　大輔

(56)参考文献　特開２００７－５７２３３（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－２９８７２４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－９２３５０（ＪＰ，Ａ）
RADEVA Tsveta, Highly sensitive and selective visual hydrogen detectors based on Y x Mg1-x thin films, Sens Actuators B Chem, ２０１４年１１月, Vol.203, Page.745-751, 2.1, 2.2, 3.2, Fig.1, Fig.5
山田保誠, ガスクロミック方式を利用した新規調光ミラー, 材料の科学と工学, ２０１５年　６月２０日, Vol.52 No.3, Page.86-89, 88ページ (4.2), 図2

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
Ｃ０１Ｂ３／００
Ｂ０１Ｊ２３／４６
Ｇ０２Ｆ１／１９
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）
ＪＳＴＰｌｕｓ／ＪＭＥＤＰｌｕｓ／ＪＳＴ７５８０（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）