

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6958814号
(P6958814)

(45) 発行日 令和3年11月2日(2021.11.2)

(24) 登録日 令和3年10月11日(2021.10.11)

(51) Int.Cl. F 1
GO2F 1/15 (2019.01) GO2F 1/15 502
CO9K 9/02 (2006.01) CO9K 9/02 A

請求項の数 9 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2017-541410 (P2017-541410)	(73) 特許権者	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(86) (22) 出願日	平成29年7月21日(2017.7.21)	(73) 特許権者	504136568 国立大学法人広島大学 広島県東広島市鏡山1丁目3番2号
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/026425	(74) 代理人	110001232 特許業務法人 官▲崎▼・目次特許事務所
(87) 国際公開番号	W02018/016616	(72) 発明者	孫 仁徳 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
(87) 国際公開日	平成30年1月25日(2018.1.25)	(72) 発明者	中壽賀 章 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
審査請求日	令和2年3月30日(2020.3.30)		
(31) 優先権主張番号	特願2016-144052 (P2016-144052)		
(32) 優先日	平成28年7月22日(2016.7.22)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

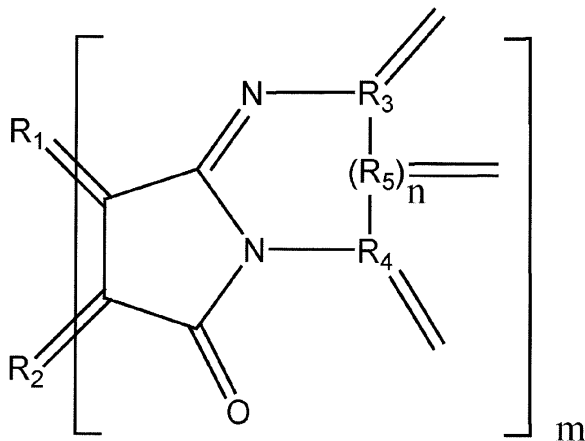
(54) 【発明の名称】 調光材料、調光フィルム及び調光積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

グラフェンライク炭素材料を含み、
 前記グラフェンライク炭素材料のアスペクト比が3以上、330以下であり、
 前記グラフェンライク炭素材料の表面が、下記式14で表される有機官能基により修飾されている、調光材料。

【化1】



(式14中、 R_1 及び R_2 は、グラフェンライク炭素材料における芳香環の炭素であり、 $R_3 \sim R_5$ は、芳香環又は複素環を有する基における芳香環又は複素環の炭素であり、 n は0又は1であり、 m は有機官能基の数である。)

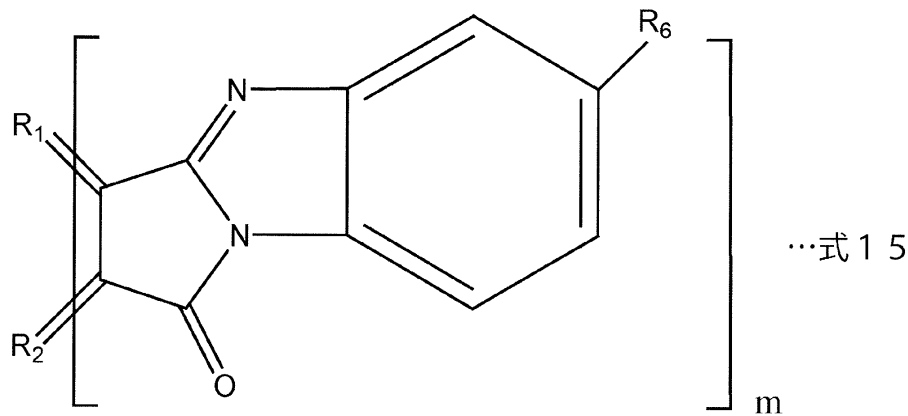
【請求項2】

前記グラフェンライク炭素材料の面方向寸法が1nm以上、100nm以下である、請求項1に記載の調光材料。

【請求項3】

前記有機官能基が、下記式15で表される官能基である、請求項1または2に記載の調光材料。

【化2】

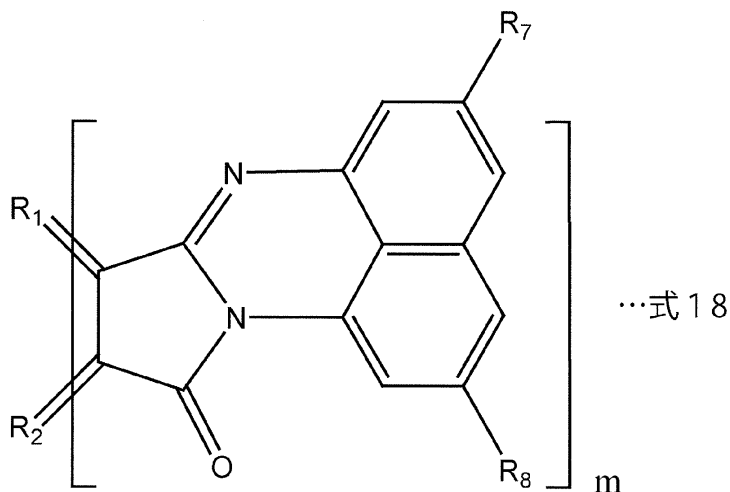


(式15中、 R_1 及び R_2 は、グラフェンライク炭素材料における芳香環の炭素であり、 R_6 は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基(アルキル基の炭素数が1~20)、シアノ基、ニトロ基、アミノ基又はアシルアミノ基であり、 m は有機官能基の数である。)

【請求項4】

前記有機官能基が、下記式18で表される官能基である、請求項1または2に記載の調光材料。

【化3】



(式18中、 R_1 及び R_2 は、グラフェンライク炭素材料における芳香環の炭素であり、 R_7 及び R_8 は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基(アルキル基

10

20

30

40

50

の炭素数が1～20)、シアノ基、ニトロ基、アミノ基又はアシルアミノ基であり、mは有機官能基の数である。)

【請求項5】

前記有機官能基による修飾率が5%以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載の調光材料。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか1項に記載の調光材料を含む、調光フィルム。

【請求項7】

第1の支持体と、

前記第1の支持体上に設けられている、第1の導電膜と、

前記第1の導電膜上に設けられている、請求項6に記載の調光フィルムと、

前記調光フィルム上に設けられている第2の導電膜と、

前記第2の導電膜上に設けられている第2の支持体とを備える、調光積層体。

10

【請求項8】

前記調光フィルムと前記第2の導電膜との間に、電解質層が設けられている、請求項7に記載の調光積層体。

【請求項9】

前記第1, 第2の支持体がガラス基板である、請求項7または8に記載の調光積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、建築物、自動車、飛行機等の窓の光線透過率を制御するために有用な、エレクトロクロミック調光材料、それを用いた調光フィルム及び調光積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

特定の波長領域の光の透過率を制御し得るエレクトロクロミック調光材料は、特定の波長の光を遮断することにより透過率の調整を行うことや、色味の調整を行うことを目的に利用されている。調光材料は、室内部材、建築部材、電子部品等、様々な分野において利用されている。

【0003】

30

また、近年では、赤外線領域の透過率の制御を可能とする省エネ型調光材料も注目を集めており、種々の検討が行われている。例えば、自動車の車内等の温度を制御するために、調光材料を含む調光フィルムを中間層として用いた、合わせガラスが提案されている。対向する一対の透明電極基板の間に、調光フィルム及び電解質層が挟み込まれた合わせガラスが提案されている。これにより、合わせガラスの透過率を制御し得ると考えられている。

【0004】

例えば、下記の特許文献1及び特許文献2には、無機酸化物を含有するエレクトロクロミック層、イオン伝導層、無機酸化物を含有するエレクトロクロミック層の3層が順次積層された積層体が、2枚の導電性基板間に挟み込まれた調光積層体が開示されている。また、下記の特許文献3及び特許文献4には、対向する一対の電極基板の間に、有機エレクトロクロミック材料を含有するエレクトロクロミック層と電解質層とが挟み込まれた調光積層体が開示されている。

40

【0005】

このような有機エレクトロクロミック材料として、例えば、下記の特許文献5には、特定の構造を有するポリアセチレン化合物が記載されている。特許文献5に記載されたポリアセチレン化合物は、化学的または電氣的な刺激により、あるいは、圧力や温度を変化させる等の物理的な刺激により、広い波長領域における透過率の制御が可能である。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 0 6 】

【特許文献1】特開2004-062030号公報

【特許文献2】特開2005-062772号公報

【特許文献3】特表2002-526801号公報

【特許文献4】特表2004-531770号公報

【特許文献5】国際公開第2007/061061号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

しかしながら、特許文献5に記載されたポリアセチレン化合物は、可視光を遮断する際、赤外光を透過させるため、夏場等の暑い時期には使用が困難であるという問題があった。また、ポリアセチレン以外の調光材料も多数検討されているが、いずれの場合にも、調光性が不十分であり、長期安定性が低い等の問題が残っている。

10

【 0 0 0 8 】

本発明の目的は、電圧を印加することにより可視光から赤外光までの幅広い領域での光線透過率を制御できる調光材料を提供することにある。

【 0 0 0 9 】

本発明の他の目的は、上記調光材料を含む調光フィルム及び調光積層体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

20

【 0 0 1 0 】

本発明に係る調光材料は、グラフェンライク炭素材料を含み、前記グラフェンライク炭素材料のアスペクト比が3以上、330以下である。

【 0 0 1 1 】

本発明に係る調光材料のある特定の局面では、前記グラフェンライク炭素材料の面方向寸法が1nm以上、100nm以下である。

【 0 0 1 2 】

本発明に係る調光材料の他の特定の局面では、前記グラフェンライク炭素材料の表面が官能基により修飾されている。

【 0 0 1 3 】

30

本発明に係る調光材料のさらに他の特定の局面では、前記官能基が有機官能基である。

【 0 0 1 4 】

本発明に係る調光材料の別の特定の局面では、前記有機官能基が、アミン誘導体である。前記アミン誘導体とは、アミノ基(-NH₂)の水素原子が他の成分によって置換されたものをいい、その成分は脂肪族であってもよく、芳香族であってもよい。

【 0 0 1 5 】

本発明に係る調光材料のさらに別の特定の局面では、前記有機官能基が、窒素を含む芳香環又は複素環を有する。例えば、前記有機官能基が、含窒素芳香族官能基を有する。

【 0 0 1 6 】

本発明に係る調光材料のさらに別の特定の局面では、前記有機官能基が、環状イミド基を有する。

40

【 0 0 1 7 】

本発明に係る調光材料のさらに別の特定の局面では、前記有機官能基が、カーボン-カーボン二重結合(C=C)を2個以上含む。

【 0 0 1 8 】

本発明に係る調光材料のさらに別の特定の局面では、前記有機官能基が、ベンゼン環を1個以上含む。

【 0 0 1 9 】

本発明に係る調光材料のさらに別の特定の局面では、前記有機官能基が、ベンジル基、ヘキサデシルオキシ基、シルセス基、及びポリアルコキシベンジル基からなる群から選択

50

される少なくとも1種を含む。

【0020】

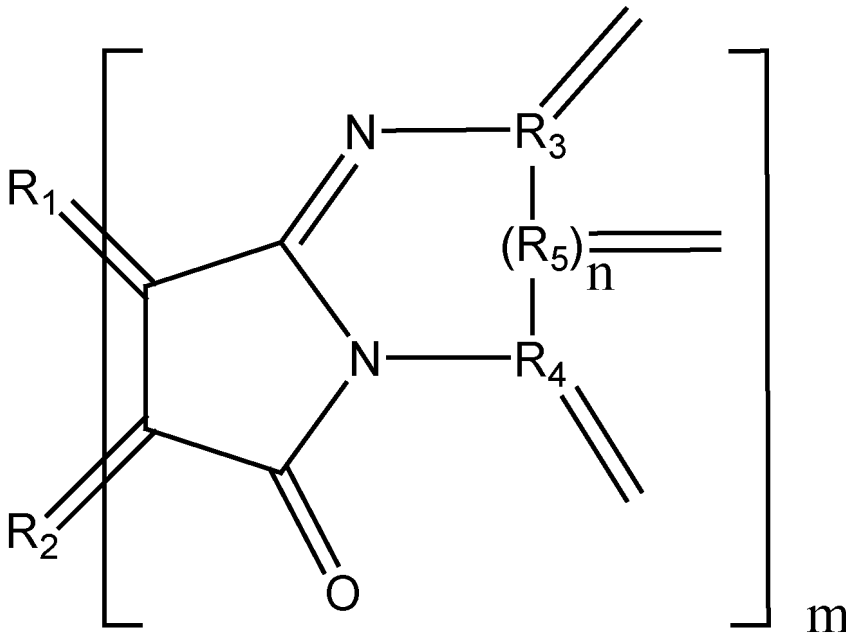
本発明に係る調光材料のさらに別の特定の局面では、前記有機官能基が、3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジル、3,5-ビス(3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジル及び3,5-ビス(3,5-ビス(3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジルからなる群より選ばれる1種の dendrimer を有する嵩高い基、3,4,5-トリ(ヘキサデシルオキシ)ベンジル並びにポリヘドラルオリゴメリックシルセスキオキサンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む。

【0021】

本発明に係る調光材料のさらに別の特定の局面では、下記式14で表される有機官能基を有する。

【0022】

【化1】



…式14

10

20

30

【0023】

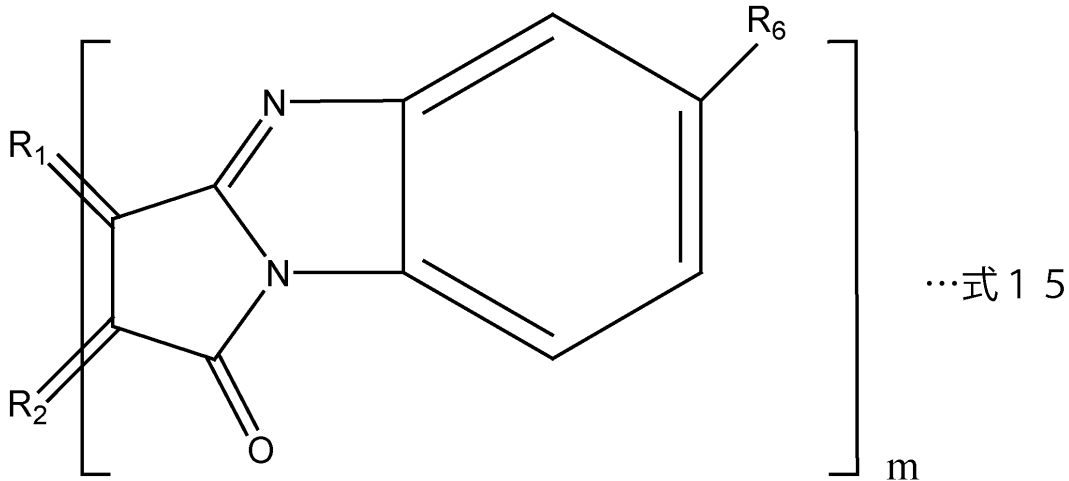
(式14中、R₁及びR₂は、グラフェンライク炭素材料における芳香環の炭素であり、R₃~R₅は、芳香環又は複素環を有する基における芳香環又は複素環の炭素であり、nは0又は1であり、mは有機官能基の数である。)

【0024】

本発明に係る調光材料のさらに別の特定の局面では、前記有機官能基が、下記式15で表される官能基である。

【0025】

【化2】



10

【0026】

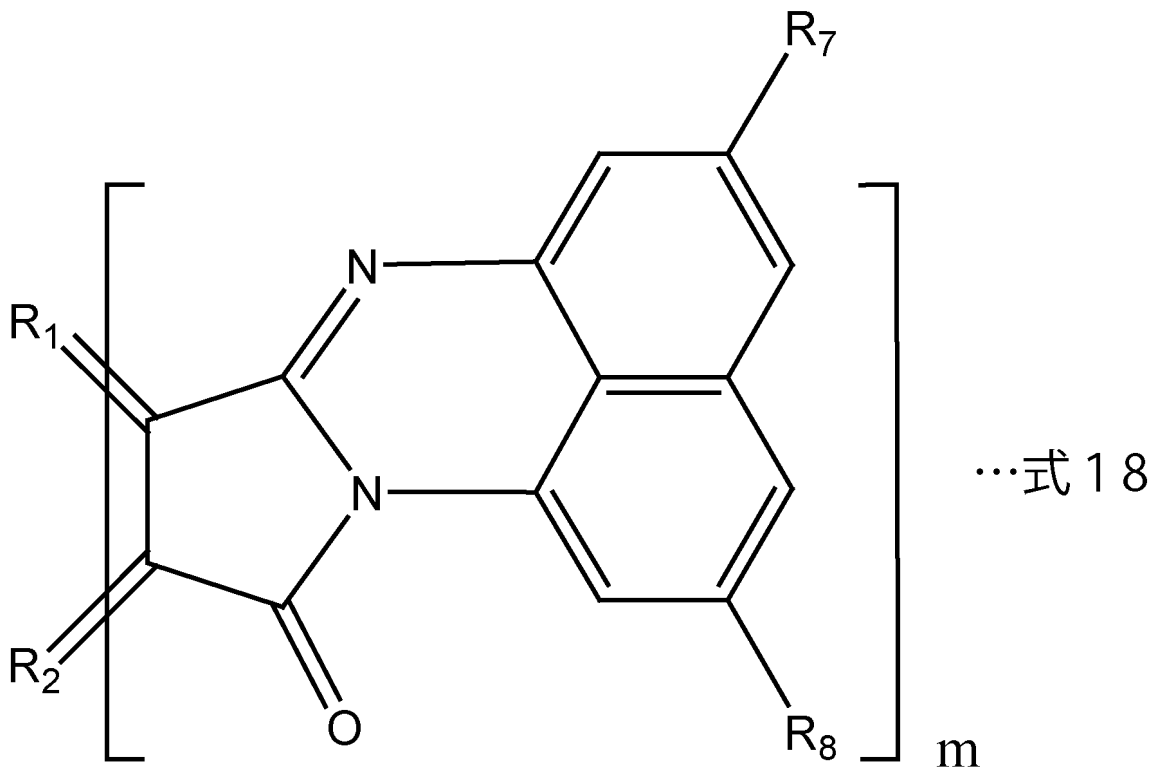
(式15中、 R_1 及び R_2 は、グラフェンライク炭素材料における芳香環の炭素であり、 R_6 は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基(アルキル基の炭素数が1~20)、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、又はアシルアミノ基であり、 m は有機官能基の数である。)

【0027】

本発明に係る調光材料のさらに別の特定の局面では、前記有機官能基が、下記式18で表される官能基である。

【0028】

【化3】



30

40

【0029】

(式18中、 R_1 及び R_2 は、グラフェンライク炭素材料における芳香環の炭素であり、 R_7 及び R_8 は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基(アルキル基の炭素数が1~20)、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、又はアシルアミノ基であり、 m は有機官能基の数である。)

50

【0030】

本発明に係る調光材料のさらに別の特定の局面では、前記官能基による修飾率が5%以上である。

【0031】

本発明に係る調光フィルムは、本発明に従い構成された調光材料を含む。

【0032】

本発明に係る調光積層体は、第1の支持体と、前記第1の支持体上に設けられている、第1の導電膜と、前記第1の導電膜上に設けられている、本発明に従い構成された調光フィルムと、前記調光フィルム上に設けられている第2の導電膜と、前記第2の導電膜上に設けられている第2の支持体とを備える。

10

【0033】

本発明に係る調光積層体のある特定の局面では、前記調光フィルムと前記第2の導電膜との間に、電解質層が設けられている。

【0034】

本発明に係る調光積層体の他の特定の局面では、前記第1、第2の支持体がガラス基板である。

【発明の効果】

【0035】

本発明によれば、電圧を印加することにより可視光から赤外光までの幅広い領域での光線透過率を制御でき、長期安定性に優れた調光材料を提供することができる。

20

【0036】

また、本発明によれば、上記調光材料を含む調光フィルム及び調光積層体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1】図1は、本発明の第1の実施形態に係る調光積層体の模式的正面断面図である。

【図2】図2は、式1及び式7で示すグラフェンライク炭素材料の製造方法の一例を説明するための反応スキームを示す図である

【図3】図3は、式14で示す官能基により修飾されたグラフェンライク炭素材料の製造方法の一例を説明するための反応スキームを示す図である。

30

【図4】図4は、グラフェンライク炭素材料における厚みの測定方法を説明するための高さプロファイルを示す図である。

【図5】図5は、実施例6で得られたグラフェンライク炭素材料のFT-IRスペクトルを示す図である。

【図6】図6は、実施例6で得られたグラフェンライク炭素材料の¹H-NMRスペクトルを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0038】

以下、図面を参照しつつ、本発明の具体的な実施形態を説明することにより、本発明を明らかにする。

40

【0039】

図1は、本発明の第1の実施形態に係る調光積層体の模式的正面断面図である。

【0040】

調光積層体1は、第1、第2の支持体2A、2Bを有する。調光積層体1は、第1、第2の支持体2A、2Bに、後述する調光フィルム5が挟み込まれた構成を有する。本実施形態では、第1、第2の支持体2A、2Bはガラス基板である。なお、第1、第2の支持体2A、2Bは、ガラス以外の透明性が高い適宜の材料からなってもよい。

【0041】

第1の支持体2A上には、第1の導電膜3Aが設けられている。第1の導電膜3Aには、例えば、ITO等の透明電極を用いることができる。第1の支持体2A及び第1の導電

50

膜 3 A により、第 1 の導電膜付き基板 4 A が構成されている。同様に、第 2 の支持体 2 B 上にも、第 2 の導電膜 3 B が設けられている。第 2 の支持体 2 B 及び第 2 の導電膜 3 B により、第 2 の導電膜付き基板 4 B が構成されている。なお、第 2 の導電膜 3 B は、第 1 の導電膜 3 A と同様の材料からなる。

【 0 0 4 2 】

第 1 の導電膜 3 A 上には、調光フィルム 5 が設けられている。調光フィルム 5 上には、電解質層 6 が設けられている。より具体的には、調光フィルム 5 上には、電解質層 6 を囲むように設けられた支持部材 7 が設けられている。支持部材 7 上には、電解質層 6 を封止するように、上記第 2 の導電膜付き基板 4 B が設けられている。

【 0 0 4 3 】

なお、第 2 の導電膜付き基板 4 B においては、第 2 の導電膜 3 B が支持部材 7 及び電解質層 6 側に位置する。第 1 , 第 2 の導電膜 3 A , 3 B は、調光積層体 1 の対向電極である。

【 0 0 4 4 】

調光フィルム 5 、第 2 の導電膜 3 B 及び支持部材 7 により囲まれた空間に、電解質溶液が封入されている。電解質溶液としては、特に限定されないが、例えば、エチレンカーボネート (E C) やジメチルカーボネート (D M C) 等を溶媒とし、 $LiPF_6$ 等を含む電解質溶液を用いることができる。これにより、電解質層 6 が設けられている。

【 0 0 4 5 】

上記のように構成された調光積層体 1 に電圧を印加することにより、各波長における光線透過率が変化する。なお、上記電解質層 6 は必ずしも設けられていなくともよい。もっとも、本実施形態のように、電解質層 6 を有することにより、光線透過率を効果的に変化させることができる。

【 0 0 4 6 】

以下において、本実施形態における調光フィルム 5 及び調光フィルム 5 に含まれる調光材料の詳細を説明する。

【 0 0 4 7 】

調光フィルム 5 における調光材料は、グラフェンライク炭素材料を含む。グラフェンライク炭素材料としては、例えば、グラフェンまたはグラフェン積層体を用いることができる。なお、グラフェン積層体とは、グラフェンシートの積層体である。グラフェン積層体は、薄片化黒鉛のように黒鉛を剥離処理して得られるものであることが好ましい。グラフェン積層体におけるグラフェンシートの積層数は、特に限定されないが、好ましくは 2 層以上、より好ましくは 3 層以上、好ましくは 30 層以下、より好ましくは 20 層以下である。グラフェンライク炭素材料は、酸化グラフェンや酸化グラフェン積層体のように酸化されたものであってもよい。また、グラフェンライク炭素材料の形状は、例えば、シート形状または面方向において細長いリボン形状である。

【 0 0 4 8 】

本実施形態における調光材料は、エレクトロクロミック調光材料である。グラフェンライク炭素材料の表面は、官能基により修飾されていることが望ましい。これにより、グラフェン構造体が構成されていることが望ましい。なお、グラフェンライク炭素材料に用いられるグラフェン等は優れた化学的安定性を有するため、調光材料及びこれを含む調光フィルム 5 は長期的安定性に優れる。

【 0 0 4 9 】

上記官能基としては、特に限定されないが、ベンジル基、ヘキサデシルオキシ基、シルセスキ、又はポリアルコキシベンジル基を含んでいることが好ましい。これらは、単独で用いてもよく、複数を併用してもよい。このような官能基としては、例えば、3, 5 - ビス (ベンジルオキシ) ベンジル、3, 5 - ビス (3, 5 - ビス (ベンジルオキシ) ベンジルオキシ) ベンジル及び 3, 5 - ビス (3, 5 - ビス (3, 5 - ビス (ベンジルオキシ) ベンジルオキシ) ベンジルオキシ) ベンジルからなる群より選ばれる 1 種の dendrimer を有する嵩高い基、3, 4, 5 - トリ (ヘキサデシルオキシ) ベンジル並びにポリヘドラ

10

20

30

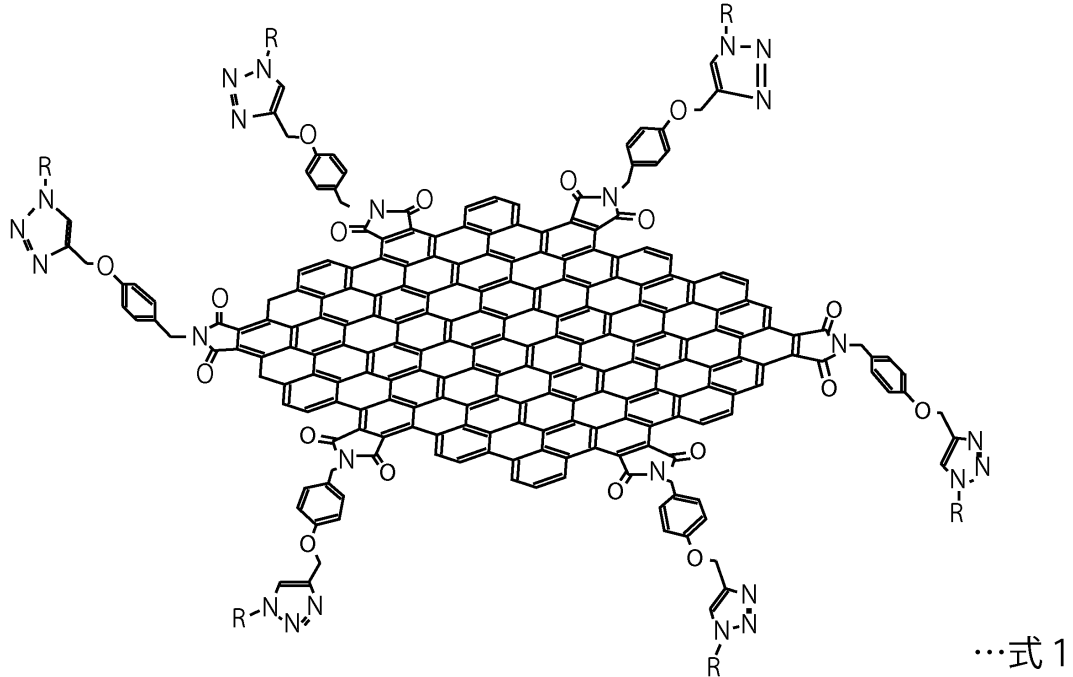
40

50

ルオリゴメリックシルセスキオキサンからなる群より選ばれる少なくとも1種である有機官能基を含む。調光材料におけるグラフェンライク炭素材料の例を、下記の式1に示す。なお、式1や、以下に示す化学式、図面において、グラフェンや多環芳香族炭化水素を構成する芳香環における二重結合は省略される場合があるものとする。

【0050】

【化4】

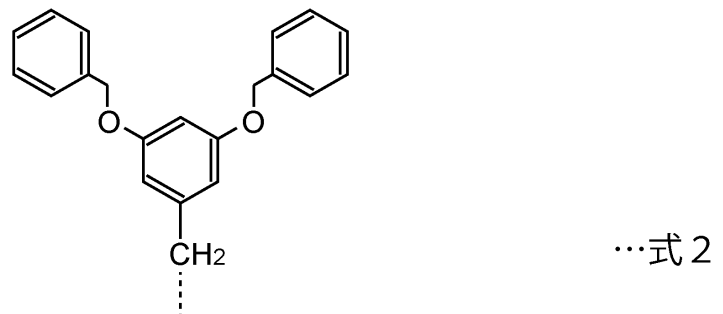


【0051】

式1中のRは、上記有機官能基を示す。上記に挙げた各デンドリマーを下記の式2～式4に示す。なお、式2は、3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジルを示している。式3は、3,5-ビス(3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジルを示している。式4は、3,5-ビス(3,5-ビス(3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジルを示している。また、以下に示す式2～式4の官能基は、式1中のRに相当し、破線で示す位置において、式1で表すグラフェンライク炭素材料に結合されている。

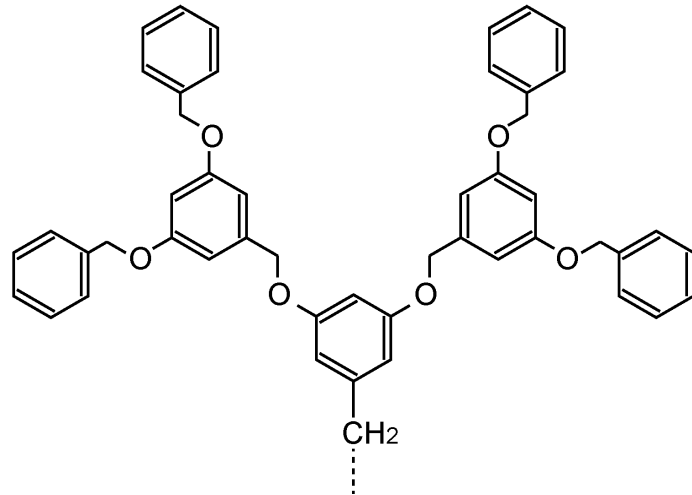
【0052】

【化5】



【0053】

【化6】

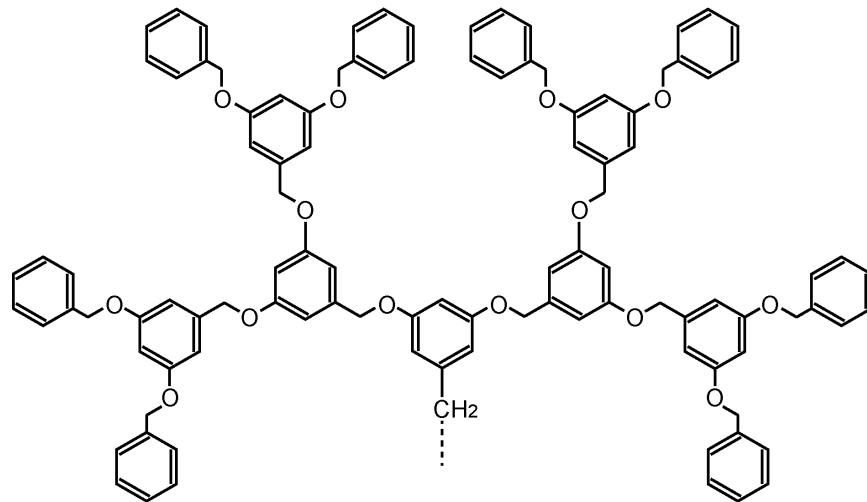


10

…式3

【0054】

【化7】



20

30

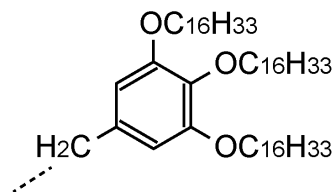
…式4

【0055】

3, 4, 5 - トリ(ヘキサデシルオキシ)ベンジルを下記の式5に示す。また、以下に示す式5の官能基は、式1中のRに相当し、破線で示す位置において、式1で表すグラフェンライク炭素材料に結合されている。

【0056】

【化8】



40

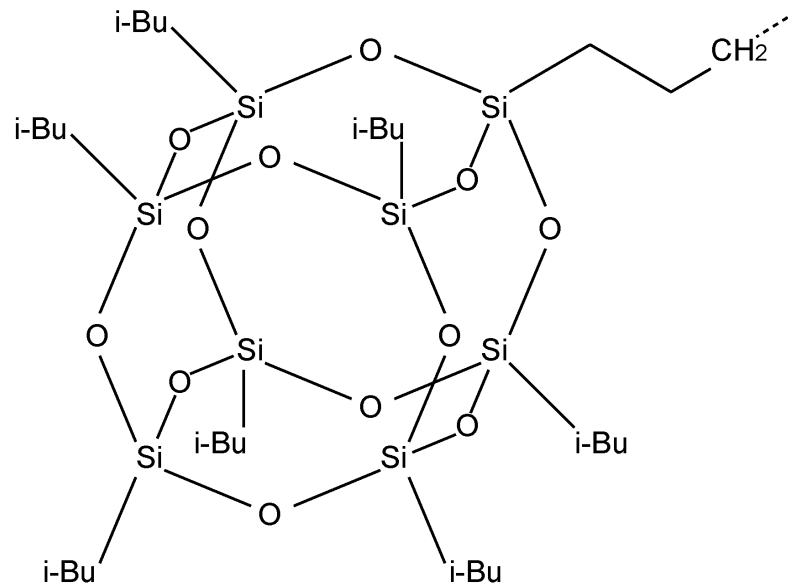
…式5

【0057】

ポリヘドラルオリゴメリックシルセスキオキサンを下記の式6に示す。また、以下に示す式6の官能基は、式1中のRに相当し、破線で示す位置において、式1で表すグラフェンライク炭素材料に結合されている。

【0058】

【化9】



10

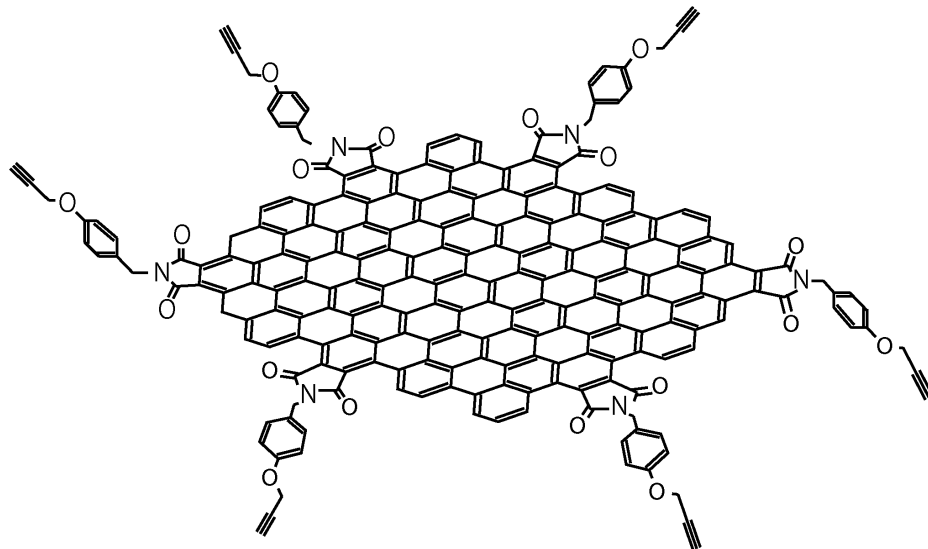
【0059】

あるいは、下記の式7に示すように、グラフェンライク炭素材料の官能基の末端はアルキンであってもよい。

20

【0060】

【化10】



30

【0061】

上記式1及び式7で示すグラフェンライク炭素材料は、例えば、特開2015-134702号公報に開示されている方法に従って製造することができる。

40

【0062】

具体的には、図2に示す反応スキームに従って得ることができる。式1及び式7で表されるグラフェンライク炭素材料を得るには、まず、図2に式8で例示するグラファイトを、濃硫酸と硝酸との混合溶液中に加え、グラファイトを酸化処理する。それによって、グラファイトの端面部に酸素含有官能基であるカルボキシル基を導入し、式9に示す端面部が酸化されたグラフェンライク炭素材料を得る。

【0063】

次に、式9に示すグラフェンライク炭素材料を塩化オキサリルに溶解し、この溶液に、N,N-ジメチルホルムアミドを添加することにより、カルボン酸塩化物を合成する。次に、塩化オキサリルを除去した後、残留物をN,N-ジメチルホルムアミドに溶解し、こ

50

の溶液に、4 - プロピニルオキシベンジルアミン、N, N - ジメチル - 4 - アミノピリジン、及びトリエチルアミンを加える。それによって、カルボン酸塩化物と4 - プロピニルオキシベンジルアミンとを反応させることにより、式7に示すグラフェンライク炭素材料を得ることができる。

【0064】

なお、式7に示すグラフェンライク炭素材料の精製は、粒子充填型カラムを用いたカラムクロマトグラフィーにおいて、ジクロロメタンと酢酸エチルの混合溶媒（極性溶媒）を移動相として使用することにより精製することができる。

【0065】

粒子充填型カラムとしては、例えば、高純度シリカゲル（金属不純物が極めて少ないシリカゲル）が充填されたカラム（例えば、富士シリシア化学社製、商品名「クロマトグラフィー用シリカゲルPSQ - 100B」）を使用することができる。

【0066】

ここで、一般に、グラフェンライク炭素材料は、水等の極性溶媒にしか溶解しないが、式7で表されるグラフェンライク炭素材料は、酢酸エチル、アセトン、1, 2 - ジクロロエタン、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、又はアセトニトリル等の一般的な有機溶媒に可溶である。

【0067】

式9で表されるグラフェンライク炭素材料と4 - プロピニルオキシベンジルアミンを反応させることにより、端面の一部が、4 - プロピニルオキシベンジル基により被覆される。この4 - プロピニルオキシベンジル基の部分が、 π - スタッキング相互作用によって、自己凝集を防止し、SP²の炭素表面の立体保護を行うためであると考えられる。

【0068】

また、グラフェンライク炭素材料の端面の形状は、「アームチェア型」と「ジグザグ型」の2種類の形状があるが、本発明のグラフェンライク炭素材料は、アームチェア型の端面がメインであるため、端面が、5員環フタルイミド構造を有している。

【0069】

次に、式7に示すグラフェンライク炭素材料と、式2～式6で表されるR基を有する窒素化合物である酸アジド（例えば、式2であれば、3, 5 - ビス（ベンジルオキシ）ベンジルアジド）をクロロホルムに溶解させた溶液を得る。この溶液に、触媒として作用する臭化トリフェニルホスフィン銅（ $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_3$ ）を添加し、ヒュスゲン環化付加反応（アルキンと窒素化合物による環化反応）を行う。それによって、上記式1で示すグラフェンライク炭素材料を得ることができる。

【0070】

なお、式1に示すグラフェンライク炭素材料の精製は、粒子充填型カラムを用いたカラムクロマトグラフィーにおいて、アセトンまたはヘキサンを移動相として使用することにより精製することができる。各グラフェンライク炭素材料の構造同定は、¹H - NMRとIRスペクトルなどを用いて、構造の近いモデル化合物との比較により行うことができる。

【0071】

上記官能基とグラフェンライク炭素材料との間において電子の授受を行うことにより、電子密度を大きく変化させることができる。従って、化学的な刺激や電気的な刺激、圧力や温度などの物理的な刺激に応答して、可視光から赤外光までの幅広い領域での光線透過率を制御できる。また、長期安定性にも優れている。このように、グラフェンライク炭素材料が官能基により修飾されていることが好ましい。なお、上記官能基は有機官能基には限定されない。

【0072】

官能基は、アミン誘導体であることが好ましい。アミン誘導体とは、アミノ基（-NH₂）の水素原子が他の成分によって置換されたものをいい、その成分は脂肪族であってもよく、芳香族であってもよい。また、官能基は、カーボン - カーボン二重結合（C=C）

10

20

30

40

50

を2個以上含むことが好ましい。さらに、官能基は、ベンゼン環を1個以上含むことが好ましい。それによって、電子の授受をより一層好適に行うことができる。

【0073】

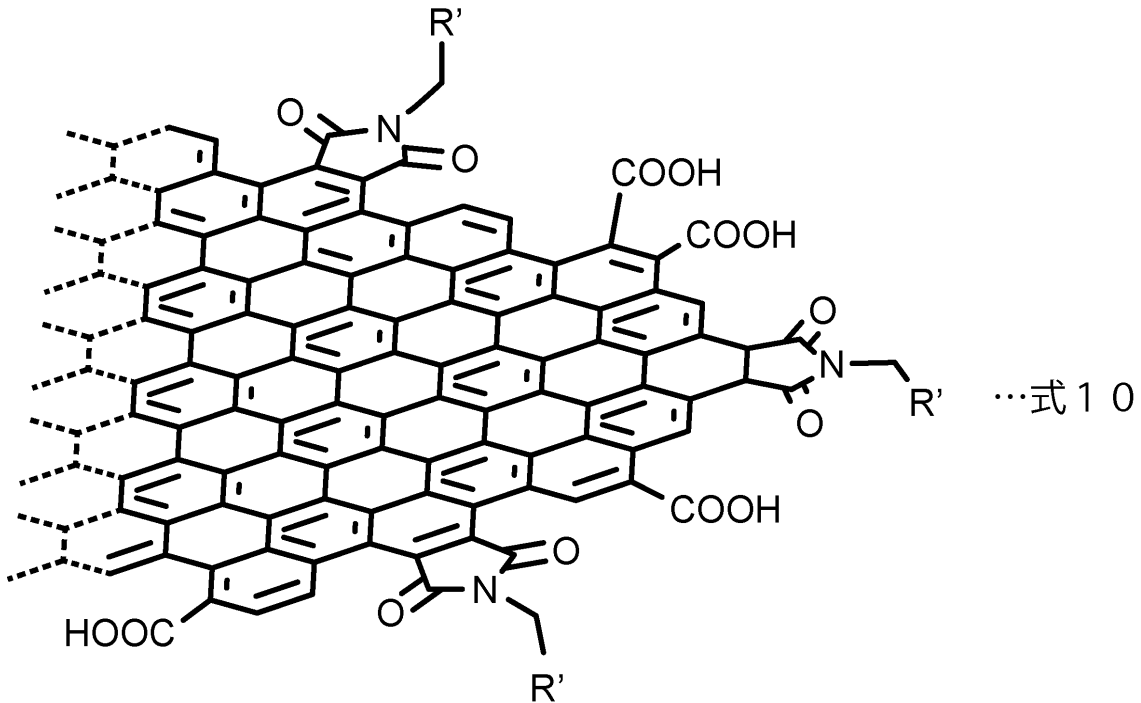
また、官能基は、窒素を含む芳香環又は複素環を有していることが好ましい。官能基は、環状のイミド基を有していてもよい。

【0074】

環状のイミド基、すなわち環状イミド基を有する官能基が表面に修飾されたグラフェンライク炭素材料の例としては、例えば、下記式10で表されるグラフェンライク炭素材料が挙げられる。

【0075】

【化11】

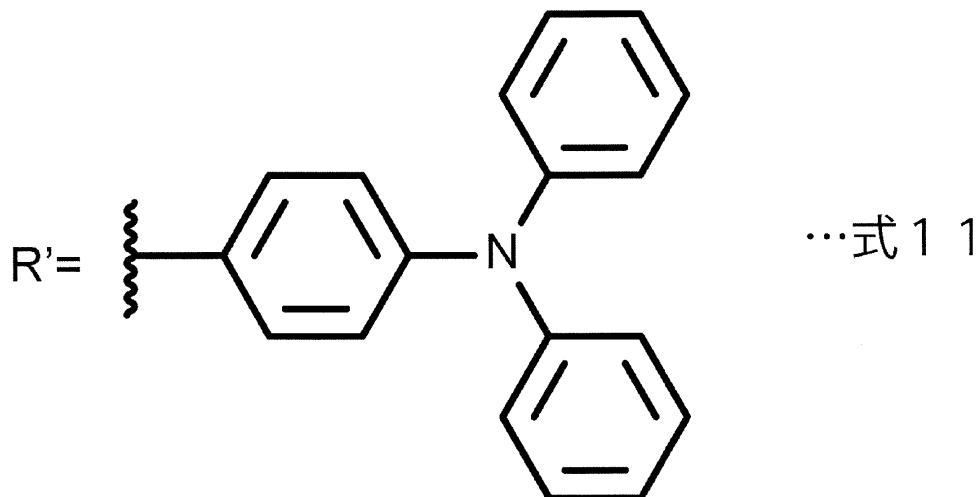


【0076】

式10中、R'は、例えば、下記式11又は式12で表される基である。

【0077】

【化12】



【0078】

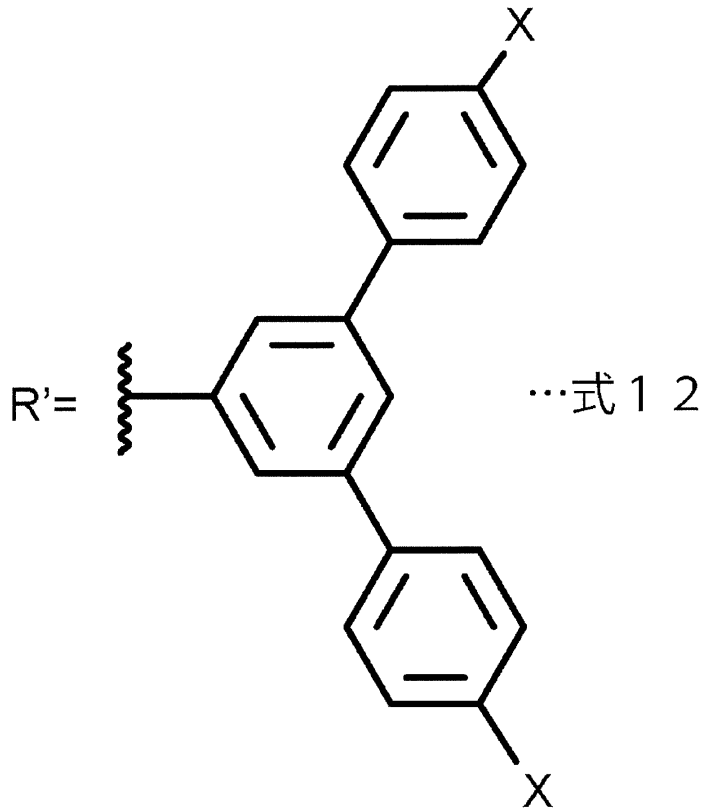
10

20

30

40

【化13】



10

20

【0079】

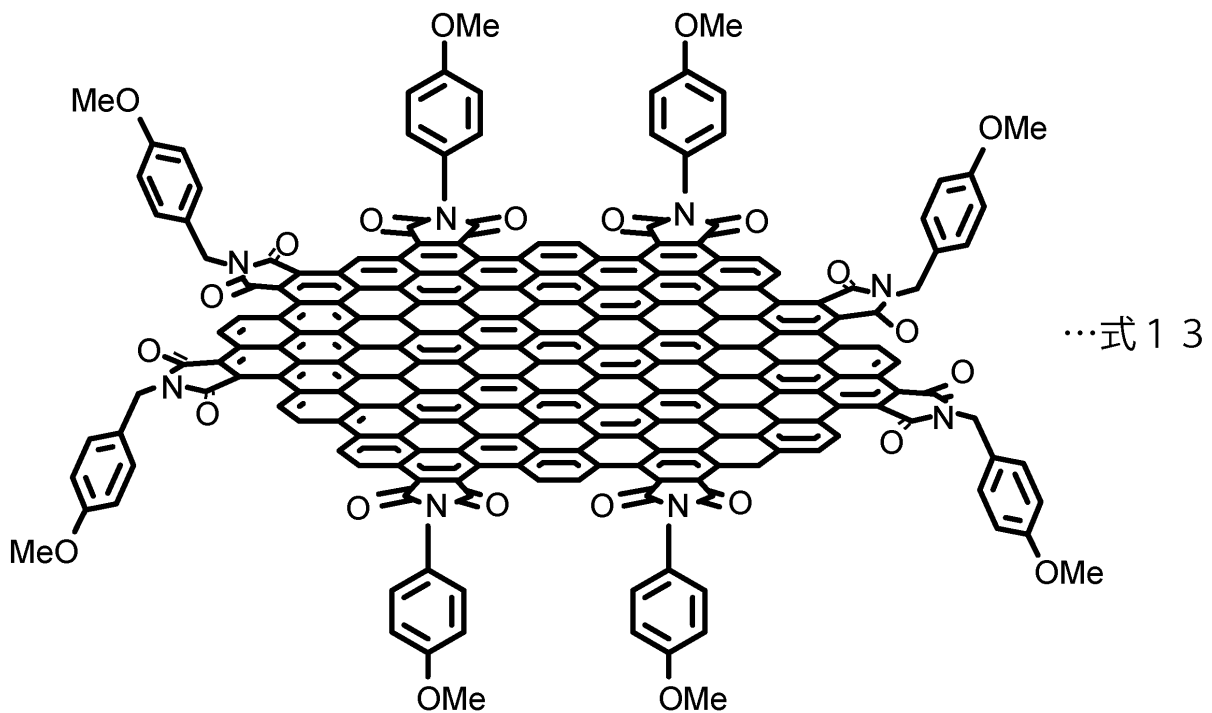
式12中、Xは、水素原子(H)、メトキシ基(CH₃)、又はトリフルオロメチル基(CF₃)である。

【0080】

上記式10で表されるグラフェンライク炭素材料の具体例としては、下記式13で表される化合物であってもよい。なお、式13中、OMeはメトキシ基である。

【0081】

【化14】



30

40

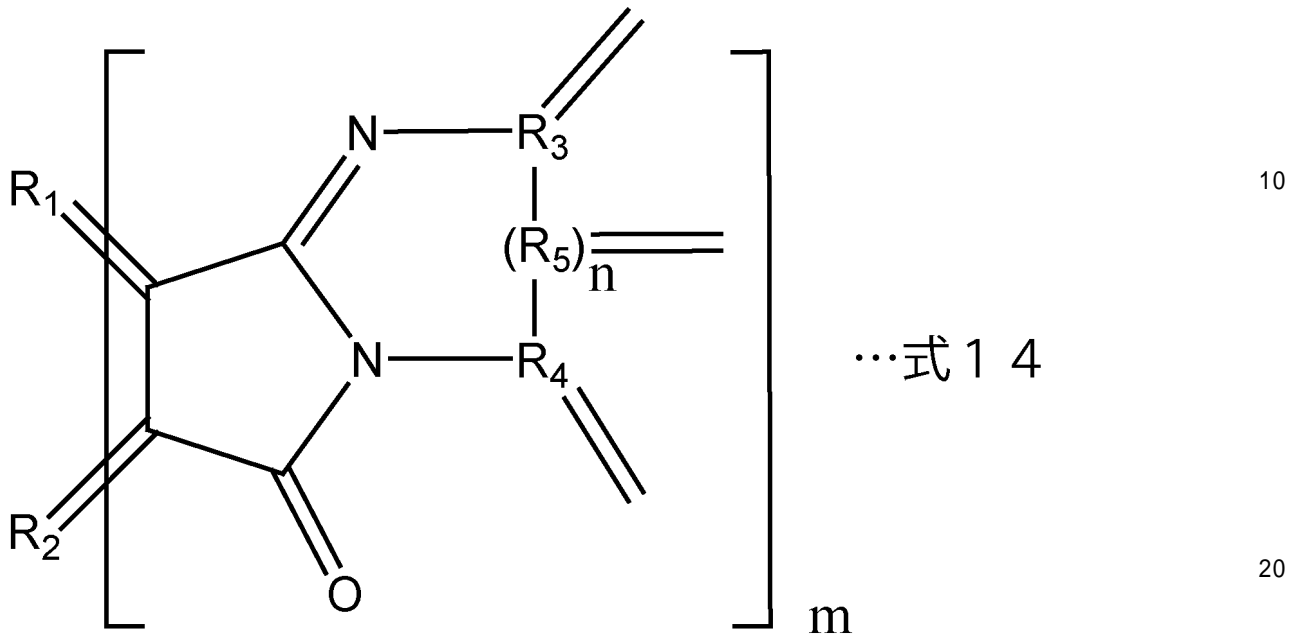
50

【 0 0 8 2 】

なお、グラフェンライク炭素材料としての多環芳香族炭化水素の表面が下記式 1 4 で示す官能基により修飾されたグラフェンライク炭素材料であってもよい。

【 0 0 8 3 】

【 化 1 5 】



【 0 0 8 4 】

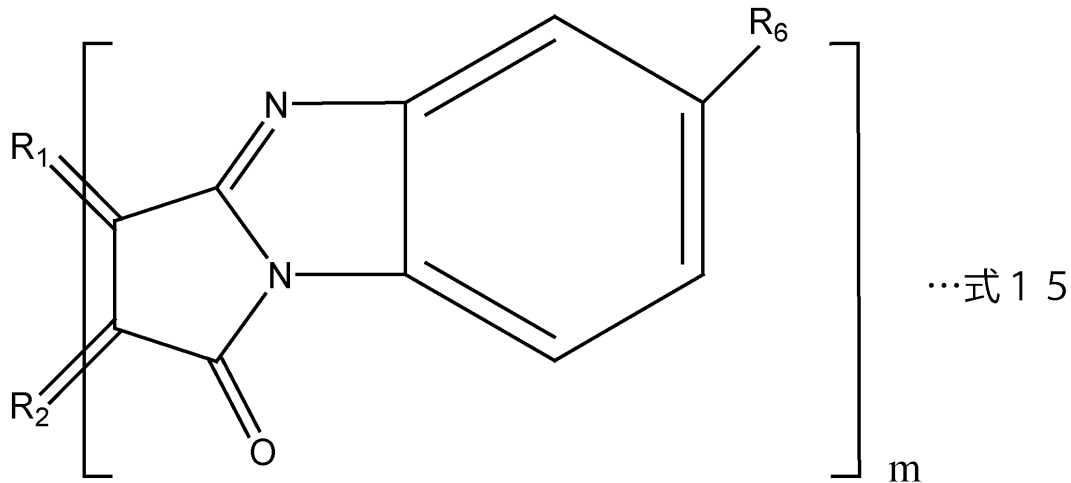
上記式 1 4 中、 R_1 及び R_2 は、多環芳香族炭化水素における芳香環由来の炭素である。従って、 R_1 及び R_2 は、官能基に含まれず、 R_1 及び R_2 を含む多環芳香族炭化水素が設けられていることを意味している。 $R_3 \sim R_5$ は、芳香環又は複素環を有する基における芳香環又は複素環由来の炭素である。すなわち、 $R_3 \sim R_5$ を含む芳香環又は複素環を有する基が設けられていることを意味している。 n は 0 又は 1 である。従って、 R_5 は設けられていなくともよい。なお、 m は官能基の数を意味している。上記官能基の数 m は、好ましくは 20 個以上、より好ましくは 30 個以上、好ましくは 40 個以下、より好ましくは 50 個以下である。上記官能基の数 m が上記下限以上である場合、官能基と多環芳香族炭化水素との間において電子の授受を行うことにより、電子密度をより一層大きく変化させることができる。また、上記官能基の数 m が上記上限以下である場合、電子の授受が起こりにくくなり、バンドギャップがより一層広がる。

【 0 0 8 5 】

$n = 0$ である場合の式 1 4 で表される官能基としては、例えば、下記式 1 5 で表される官能基が挙げられる。

【 0 0 8 6 】

【化16】



10

【0087】

式15中、 R_1 及び R_2 は、上記と同様に、多環芳香族炭化水素における芳香環由来の炭素である。 R_6 は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基(アルキル基の炭素数が1~20)、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、又はアシルアミノ基である。また、 m は、上記と同様に、官能基の数である。

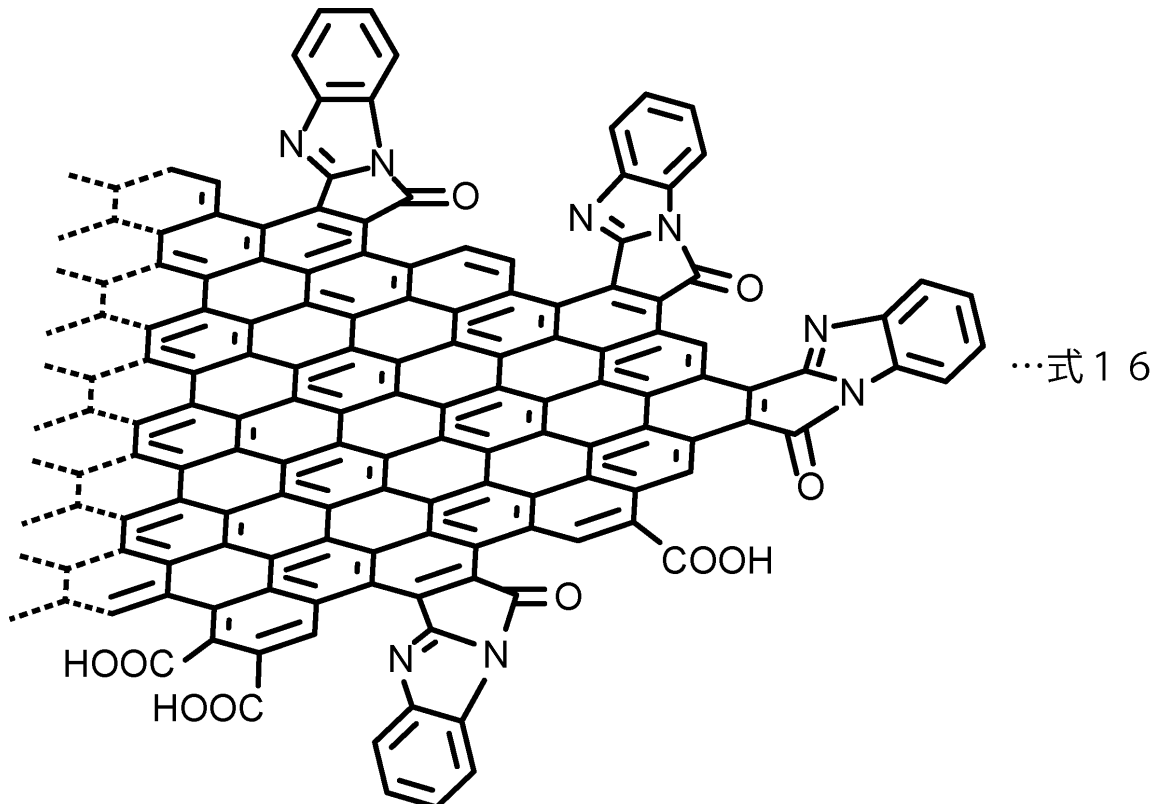
20

【0088】

具体的に、 R_6 が水素原子である場合、官能基は、[d]9H-9-Oxo-benzo[4,5]imidazo[2,1-a]pyrro基である。具体的には、下記式16で表されるグラフェンライク炭素材料である。

【0089】

【化17】



30

40

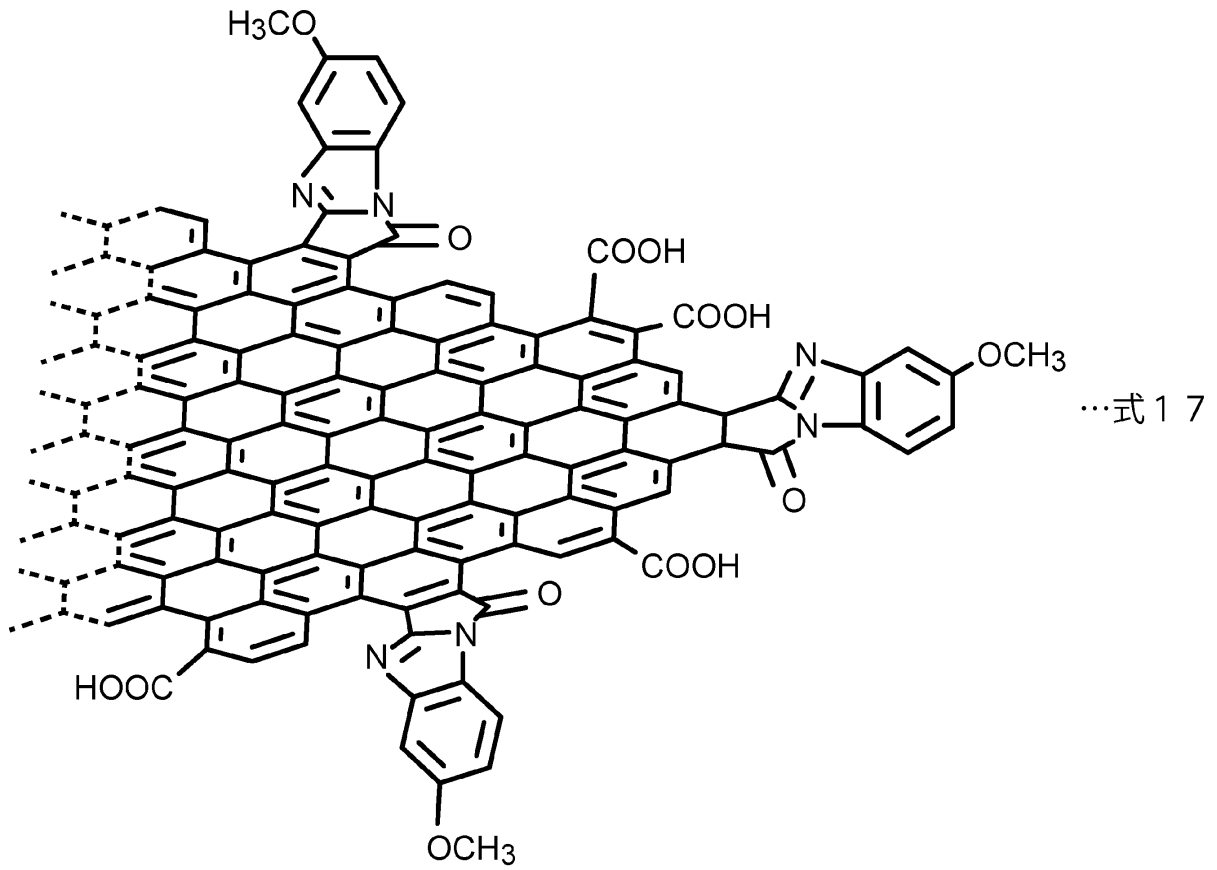
【0090】

また、 R_6 がメトキシ基(OCH_3)である場合、下記式17で表されるグラフェンライク炭素材料である。

【0091】

50

【化18】



10

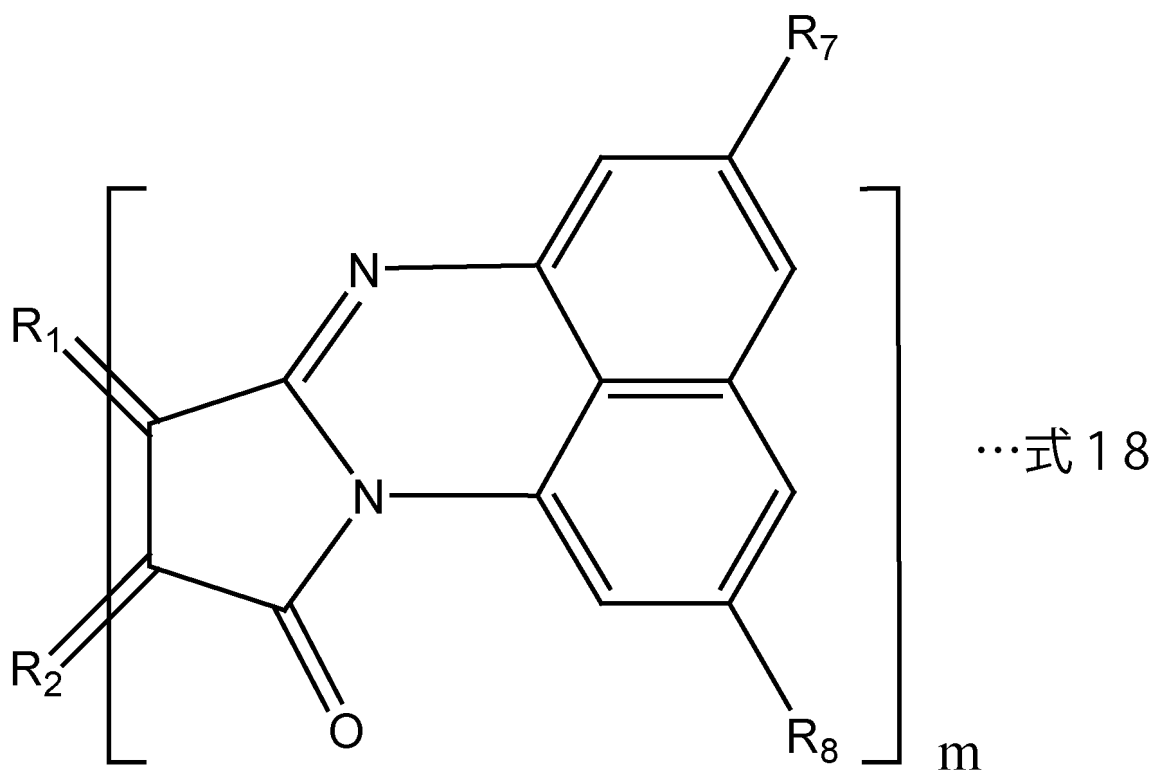
20

【0092】

また、n = 1である場合の式14で表される官能基としては、例えば、下記式18で表される官能基が挙げられる。

【0093】

【化19】



30

40

50

【0094】

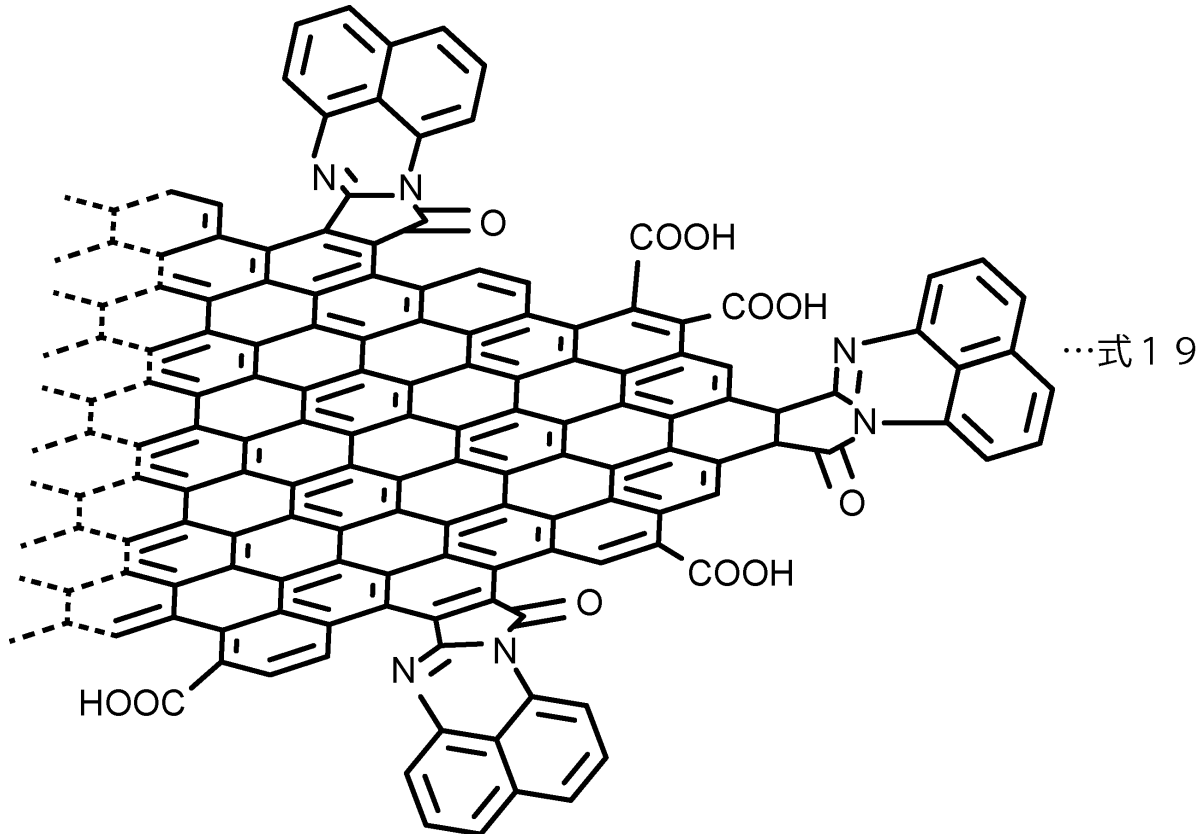
式18中、 R_1 及び R_2 は、上記と同様に、多環芳香族炭化水素における芳香環由来の炭素である。 R_7 及び R_8 は、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、アルコキシ基(アルキル基の炭素数が1~20)、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、又はアシルアミノ基である。また、 m は、上記と同様に、官能基の数である。

【0095】

具体的に、 R_7 及び R_8 が水素原子である場合、官能基は、[d]11H-11-Oxo-Perimidino[2,1-a]pyrro基である。すなわち、下記式19で表されるグラフェンライク炭素材料である。

【0096】

【化20】



【0097】

上記多環芳香族炭化水素の芳香環の数は、好ましくは2個以上、より好ましくは50個以上、好ましくは10000個以下、より好ましくは100個以下である。

【0098】

上記多環芳香族炭化水素としては、例えば、ペンタセン、ペンタフェン、ベンゾピレン、ペリレン、ジベンゾフェナントレン、ピセン、コロネン、オバレン、アントラントレン、サーキュレン、ジコロニレン、ヘリセン、ケクレン、ゼトレン、トリナフチレン、ヘプタフェン、又はヘプタセンが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、複数を併用してもよい。

【0099】

上記多環芳香族炭化水素は、上述したグラフェン又は酸化グラフェンであってもよい。また、グラフェンシートの積層体である薄片化黒鉛又は酸化薄片化黒鉛であってもよい。

【0100】

上記多環芳香族炭化水素と、上記式14で表される官能基との間で電子の授受を行うことにより、電子密度を大きく変化させることができる。従って、化学的な刺激や電気的な刺激、圧力や温度などの物理的な刺激に応答して、可視光から赤外光までの幅広い領域での光線透過率を制御できる。また、長期安定性にも優れている。

10

20

30

40

50

【0101】

上記式14で示す官能基により修飾されたグラフェンライク炭素材料は、例えば、図3に示す反応スキームに従って得ることができる。ここでは、式17で表されるグラフェンライク炭素材料を例に挙げて説明する。図3に示すように、まず、2つのカルボキシル基を有する芳香環を含む多環芳香族炭化水素を用意する。2つのカルボキシル基は、芳香環のオルト位に設けられていることが望ましい。このように2つのカルボキシル基を有する芳香環を含む多環芳香族炭化水素は、例えば、多環芳香族炭化水素の酸無水物を加水分解することにより得ることができる。また、酸化グラフェンや酸化薄片化黒鉛などを用いることができる。酸化グラフェンや酸化薄片化黒鉛は、酸化切断して用いてもよい。なお、酸化グラフェンや酸化薄片化黒鉛は、例えば、ハマーズ法などの従来公知の製造方法により製造することができる。このように、2つのカルボキシル基を有する芳香環を含む多環芳香族炭化水素は、複数の芳香環が縮合した縮合多環芳香族炭化水素の酸無水物を加水分解したものであってもよい。あるいは、酸化グラフェンや酸化薄片化黒鉛、あるいはそれらを酸化切断したものであってもよい。

10

【0102】

一方で、少なくとも2つのアミノ基により置換された芳香環又は複素環を有する化合物を用意する。なお、芳香環又は複素環を複数有する場合は、1つの芳香環又は複素環において少なくとも2つのアミノ基が置換されていてもよいし、2以上の芳香環又は複素環において少なくとも2つのアミノ基が置換されていてもよい。

【0103】

このような化合物としては、例えば、1,2-ジアミノベンゼン、4-メトキシ-1,2-ジアミノベンゼン、4-シアノ-1,2-ジアミノベンゼン、4-ニトロ-1,2-ジアミノベンゼン、ナフタレン-1,8-ジアミン、フェナントレン-9,10-ジアミン、ピレン-4,5-ジアミンなどのジアミンや、2,4-ジアミノピリジン、3,4-ジアミノチオフェンなどを用いることができる。

20

【0104】

次に、図3に示すように、2つのカルボキシル基を有する芳香環を含む多環芳香族炭化水素と、少なくとも2つのアミノ基により置換された芳香環又は複素環を有する化合物とを反応させる。それによって、上記のグラフェンライク炭素材料を得ることができる。なお、上記の反応は、後述する実施例で示すように、例えば、塩化オキサリル、ジメチルスルホキシド、トリエチルアミンなどの存在下で行なうことができる。

30

【0105】

例えば、2つのカルボキシル基を有する芳香環を含む多環芳香族炭化水素と塩化オキサリルを、60で4日間、加熱する。このとき、触媒量のN,N-ジメチルホルムアミドを加える。塩化オキサリルを除去後、酸塩化物化したカルボキシル基を有する芳香環を含む多環芳香族炭化水素を、N,N-ジメチルホルムアミドに溶解させ、トリエチルアミンと触媒量のN,N-ジメチル-4-アミノピリジンを加える。その後、少なくとも2つのアミノ基により置換された芳香環又は複素環を有する化合物を加える。この溶液を80で4日間攪拌する。溶媒除去後、テトラヒドロフランを展開溶媒に用い、バイオビーズにて精製することで、目的のグラフェンライク炭素材料を得ることができる。

40

【0106】

なお、グラフェンライク炭素材料の生成は、例えば、フーリエ変換赤外分光光度計(F T - I R)や、核磁気共鳴(N M R)装置を用いて確認することができる。

【0107】

グラフェンライク炭素材料における官能基による修飾率は、好ましくは5%以上であり、より好ましくは10%以上であり、さらに好ましくは20%以上であることが望ましい。それによって、電子密度を効果的に変化させることができる。本発明における修飾率は、赤外吸収スペクトル(F T - I R)測定により求めることができる。具体的には、修飾前後のグラフェンライク炭素材料のF T - I Rスペクトルをそれぞれ測定し、カルボキシル基(- C O O H)に対応する吸収ピークの強度(1735 c m⁻¹)から、下式によ

50

て修飾率を求めることができる。

【0108】

$$\text{修飾率 (\%)} = \{ (I_{\text{前}} - I_{\text{後}}) / I_{\text{前}} \} \times 100$$

【0109】

ここで、 $I_{\text{前}}$ は修飾前のカルボキシル基 (-COOH) に対応したピーク強度であり、 $I_{\text{後}}$ は修飾後のカルボキシル基 (-COOH) に対応したピーク強度である。

【0110】

グラフェンライク炭素材料の面方向の寸法は、好ましくは1nm以上、100nm以下であり、より好ましくは2nm以上、80nm以下であり、さらに好ましくは3nm以上、50nm以下であることが望ましい。面方向の寸法が小さすぎる場合には、バンドギャップが大きくなり、駆動電圧が高くなるおそれがある。そのため、エネルギー効率が低くなるおそれがある。面方向の寸法が大きすぎる場合には、電子密度の変化が小さくなるおそれがある。なお、面方向とは、例えば、グラフェンライク炭素材料にグラフェンやグラフェン積層体を用いられる場合、グラフェンの主面に沿う方向である。

10

【0111】

ここで、グラフェンライク炭素材料のアスペクト比を、面方向の寸法/厚みとする。このとき、グラフェンライク炭素材料のアスペクト比は、3以上、330以下である。上記アスペクト比は、好ましくは5以上、より好ましくは7以上、好ましくは300以下、より好ましくは270以下である。アスペクト比を上記範囲内とすることにより、面方向の寸法をより一層小さくし、電子密度の変化をより一層大きくすることができ、かつ駆動電圧が高くなることをより一層抑制することができる。なお、面方向の寸法(面方向寸法)とは、特に断りがない限りにおいて、面方向における最大寸法のことをいう。

20

【0112】

なお、アスペクト比を小さくする場合には、グラフェン積層体を用いることが好ましい。グラフェン積層体の層数は、2層以上、100層以下であることが好ましい。

【0113】

また、グラフェンライク炭素材料が面方向において細長いリボン形状を有していてもよい。この場合においては、グラフェンライク炭素材料のアスペクト比は、面方向の寸法を a 、 b ($a > b$) とし、厚みを c としたときに、 b/c とする。

【0114】

ここで、アスペクト比は、例えば、電子顕微鏡や走査型プローブ顕微鏡(SPM)を用いて、グラフェンライク炭素材料の面方向の寸法および厚みを計測することにより得ることができる。

30

【0115】

上記構成を有するため、調光積層体1は、電圧を印加することにより可視光から赤外光までの幅広い領域での光線透過率を制御でき、長期安定性にも優れる。

【0116】

以下に示す実施例により、本発明をより詳細に説明する。

【0117】

(調光積層体の作製)

40

(実施例1)

図2に示す反応スキームに従って、グラフェンライク炭素材料を合成した。まず、式8に記載のグラファイト7.50gを、濃硫酸(360ml)及び硝酸(120ml)の混合溶液に加え、この溶液を3時間、超音波処理し、120℃で24時間、攪拌した。次いで、この混合物を、室温(20℃)まで冷却して、脱イオン水で希釈し、炭酸カリウムを使用して中和(pH5-6)した。次いで、0.2μmのポリテトラフルオロエチレン(PTFE)膜を使用して溶液を濾過した。その後、数日間、透析バッグ(2000ダルトン)を用いて透析を行うことにより、式9に示すグラフェンライク炭素材料を得た(収量は、3.78g)。

【0118】

50

次に、式9に示すグラフェンライク炭素材料(0.40g)が溶解した塩化オキサリル(5ml)溶液に、N,N-ジメチルホルムアミド(20μl)を添加した後、この溶液を3時間、超音波処理し、60℃で3日間、攪拌した。

【0119】

次に、この混合物を室温まで冷却し、塩化オキサリルを減圧下で除去した後、残留物をN,N-ジメチルホルムアミド(10ml)に溶解した。この溶液に、4-プロピニルオキシベンジルアミン(0.60g、3.7mmol)、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン(4.5mg、0.038mmol)、及びトリエチルアミン(3ml)を加えた。

【0120】

次に、この溶液を100℃で3日間、攪拌した後、室温まで冷却し、ジクロロメタンを加えた。そして、沈殿物を濾過により除去した後、溶媒を蒸発させた。

【0121】

次に、残留物をジクロロメタンに溶解した後、この溶液を脱イオン水で洗浄し、真空条件下で濃縮した。そして、シリカゲルが充填されたカラム(富士シリシア化学社製、商品名「クロマトグラフィー用シリカゲルPSQ-100B」)を使用したカラムクロマトグラフィー(移動相は、ジクロロメタン：酢酸エチル=4：1の溶液を使用)により、反応混合物を精製した。それによって、式7に示すグラフェンライク炭素材料を得た(収量は、0.10g)。

【0122】

次に、式7に示すグラフェンライク炭素材料(21mg)と、式5に示す3,4,5-トリ(ヘキサデシルオキシ)ベンジル基を有する3,4,5-トリ(ヘキサデシルオキシ)ベンジルアジド(248mg、290μmol)が溶解したクロロホルム(5ml)溶液を用意した。この溶液に臭化トリフェニルホスフィン銅($CuBr(PPh_3)_3$)を12mg(13μmol)を添加した後、この溶液を、20℃で108時間、攪拌した。

【0123】

次に、真空条件下で溶媒を除去した後、シリカゲルが充填されたカラム(富士シリシア化学社製、商品名「クロマトグラフィー用シリカゲルPSQ-100B」)を使用したカラムクロマトグラフィー(移動相は、アセトンを使用)により、反応混合物を精製した。それによって、式1に示すグラフェンライク炭素材料を得た(収量は、37mg)。

【0124】

このようにして用意した上記式5に示す3,4,5-トリ(ヘキサデシルオキシ)ベンジル基によって修飾された上記式1に示すグラフェンライク炭素材料(アスペクト比：50、面方向の寸法(面方向寸法)：20)を1重量%の濃度でトルエンに添加した。次に、超音波照射を30分間行うことによりトルエン中にグラフェンライク炭素材料を分散させ、分散液を得た。

【0125】

ここで、ガラス基板の上にITOからなる導電膜が設けられた、導電膜付き基板を2枚用意した。一方の導電膜付き基板の上に、上記分散液を、スピンコーティングにより塗布した。次に、85℃で1時間加熱することによってトルエンを除去し、導電膜付き基板においてグラフェンライク炭素材料を乾燥させた。これにより、導電膜付き基板の上に設けられた調光フィルムを得た。

【0126】

次に、調光フィルム上に支持部材を設けた。次に、上記2枚の導電膜付き基板のうち他方の導電膜付き基板を、支持部材上に設けた。調光フィルム、支持部材及び導電膜付き基板に囲まれた空間に電解質溶液(LiPF₆...1mol/L、溶媒...EC：DMC=1：2(体積比))を注入し、封止した。以上により、調光積層体を得た。

【0127】

なお、実施例及び比較例において、グラフェンライク炭素材料の面方向寸法及びアスペクト比の測定は、原子間力顕微鏡(AFM、Agilent Technology社製

10

20

30

40

50

、商品名「Picoplus5100」)を用いて行なった。具体的には、得られたグラフェンライク炭素材料0.002gを10mlのジクロロメタン(溶媒)に分散させて得た分散液をマイカの表面に薄くコーティングし、乾燥させた。乾燥させたサンプルをAFMで観察し、そのAFM像から、面方向寸法を算出した。また、一例としてのAFMによる図4に示す高さプロファイルからその厚みを算出した。なお、図4に示すXは、面方向における長さを示している。厚みは、図4に示す高さプロファイルにおける最も高い位置と、最も低い位置との差により求めた。面方向寸法及び厚みは、それぞれ、50個のサンプルの平均値とした。アスペクト比は、上記面方向寸法と厚みとの比で算出した。

【0128】

(実施例2)

実施例1において、3,4,5-トリ(ヘキサデシルオキシ)ベンジルアジドの代わりに、3,5-ビス(3,5-ビス(3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジルアジドを用いたこと以外は、実施例1と同様にしてグラフェンライク炭素材料を得た。

【0129】

このようにして得た式4に示す3,5-ビス(3,5-ビス(3,5-ビス(ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジルオキシ)ベンジルによって修飾された上記式1に示すグラフェンライク炭素材料(アスペクト比:320、面方向寸法:98)を用いた。その他の点は、実施例1と同様の方法により、調光積層体を作製した。

【0130】

(実施例3)

実施例1の式1に示すグラフェンライク炭素材料の代わりに式7に示すグラフェンライク炭素材料(アスペクト比:3.5、面方向寸法:1.5nm)を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法により、調光積層体を作製した。なお、式7に示すグラフェンライク炭素材料は、実施例1の式1に示すグラフェンライク炭素材料の合成の途中で得られたものを用いた。

【0131】

(実施例4)

まず、酸化グラフェンを、文献(J. J. Zhu, P. M. Ajayan, et al., Nano Lett., 2012, 12, 844-849)に記載されている方法を用いて、調製した。

【0132】

具体的には、5Lの三口フラスコ中に、混酸(濃硫酸:濃硝酸=3:1(体積比))1600mlを入れ、さらにパウダー状(粒径<20 μ m)のグラファイト(Aldrich社製)6.3gを投入した。続いて、三口フラスコの1つの口にジムロート冷却管を設け、残る口には閉じた状態で、三方コックを設けた。その状態で、冷却水を流しつつ、空気を雰囲気下において、マグネティックスターラーにより攪拌しながら、オイルバスにて120 $^{\circ}$ Cに加熱し、24時間反応させた。得られた反応物は、2Lのイオン交換水で希釈した。しかる後、希釈液のpHが8に近くなるまで、炭酸ナトリウムで中和し、中和処理液を得た。透析バッチに中和処理液を入れ、3日間透析処理を行い、中和塩等を除いた処理液を乾燥させ、それによって酸化グラフェン2.5gを得た。

【0133】

上記のようにして調製した酸化グラフェンを用いて、上記式13に示すグラフェンライク炭素材料を合成した。

【0134】

具体的には、三方コックを備える50mlのナスフラスコにスターラーチップを入れ、アルゴンガスを流しながらヒートガンでバークした。冷却後、ドライボックス内において、ナスフラスコ中に上記のようにして調製した酸化グラフェン152mgを秤取した。秤取後、ドライボックスよりナスフラスコを取り出し、アルゴン気流下、シリンジ操作にて、塩化オキサリル(Aldrich社製)5mlを加え、さらに、乾燥N,N-ジメチル

10

20

30

40

50

ホルムアミド (DMF、Aldrich社製) 0.1 mLを添加した。次に、ナスフラスコ中における酸化グラフェン、塩化オキサリル、DMFの混合液を、超音波処理装置 (株式会社エヌエディ社製、品番「US-103」) を用いて3時間の超音波処理を行った。しかる後、スターラーで撹拌しながら60の温水で加熱する操作を、4日間行った。このようにして反応させた後、ナスフラスコにさらに乾燥DMF 5 mL、トリエチルアミン 5 mL、4-メトキシベンジルアミン 2 mgを加え、アルゴン雰囲気下、80の温水で4日間、さらに反応を継続させた。得られた反応物を、クロロホルム/飽和NaCl水溶液にて分液ロートにより分離させ、クロロホルム回収液を回収した。クロロホルム回収液を芒硝にて12時間乾燥後、エバポレータにてクロロホルムを除去した。テトラヒドロフランを展開溶媒に用い、バイオビーズ (BIORAD社製、Bio-BeadsTMS-X1) にて精製した。それによって、上記式13に示すグラフェンライク炭素材料 215 mgを得た。

10

このようにして得た式13に示すグラフェンライク炭素材料 (アスペクト比: 5、面方向寸法: 15 nm) を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法により、調光積層体を作製した。

【0135】

(実施例5)

まず、酸化グラフェンを、文献 (J. J. Zhu, P. M. Ajayan, et al., Nano Lett., 2012, 12, 844-849) に記載されている方法を用いて、調製した。

20

【0136】

具体的には、5 Lの三口フラスコ中に、混酸 (濃硫酸: 濃硝酸 = 3:1 (体積比)) 1600 mLを入れ、さらにパウダー状 (粒径 < 20 μm) のグラファイト (Aldrich社製) 6.3 gを投入した。続いて、三口フラスコの1つの口にジムロート冷却管を設け、残る口には閉じた状態で、三方コックを設けた。その状態で、冷却水を流しつつ、空気雰囲気下において、マグネティックスターラーにより撹拌しながら、オイルバスにて120に加熱し、24時間反応させた。得られた反応物は、2 Lのイオン交換水で希釈した。しかる後、希釈液のpHが8に近くなるまで、炭酸ナトリウムで中和し、中和処理液を得た。透析バックに中和処理液を入れ、3日間透析処理を行い、中和塩等を除いた処理液を乾燥させ、それによって酸化グラフェン 2.5 gを得た。

30

【0137】

上記のようにして調製した酸化グラフェンを用いて、上記式16に示すグラフェンライク炭素材料を合成した。

【0138】

具体的には、三方コックを備える50 mLのナスフラスコにスターラーチップを入れ、アルゴンガスを流しながらヒートガンでベークした。冷却後、ドライボックス内において、ナスフラスコ中に上記のようにして調製した酸化グラフェン 189 mgを秤取した。秤取後、ドライボックスよりナスフラスコを取り出し、アルゴン気流下、シリンジ操作にて、塩化オキサリル (Aldrich社製) 5 mLを加え、さらに、乾燥N,N-ジメチルホルムアミド (DMF、Aldrich社製) 0.2 mLを添加した。次に、ナスフラスコ中における酸化グラフェン、塩化オキサリル、DMFの混合液を、超音波処理装置 (株式会社エヌエディ社製、品番「US-103」) を用いて3時間の超音波処理を行った。しかる後、スターラーで撹拌しながら60の温水で加熱する操作を、3日間行った。このようにして反応させた後、ナスフラスコにさらに乾燥ピリジン 8 mL、1,2-ジアミノベンゼン 451 mgを加え、アルゴン雰囲気下、80の温水で4日間、さらに反応を継続させた。得られた反応物を、クロロホルム/飽和NaCl水溶液にて分液ロートにより分離させ、クロロホルム回収液を回収した。クロロホルム回収液を芒硝にて12時間乾燥後、エバポレータにてクロロホルムを除去した。テトラヒドロフランを展開溶媒に用い、バイオビーズ (BIORAD社製、Bio-BeadsTMS-X1) にて精製することで上記式16に示すグラフェンライク炭素材料 111 mgを得た。

40

50

【0139】

このようにして得た式16に示すグラフェンライク炭素材料(アスペクト比:20、面方向寸法:45nm)を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法により、調光積層体を作製した。

【0140】

(実施例6)

実施例6においても、実施例5と同様の方法で酸化グラフェンを調製した。

【0141】

上記のようにして調製した酸化グラフェンを用いて、上記式19に示すグラフェンライク炭素材料を合成した。

【0142】

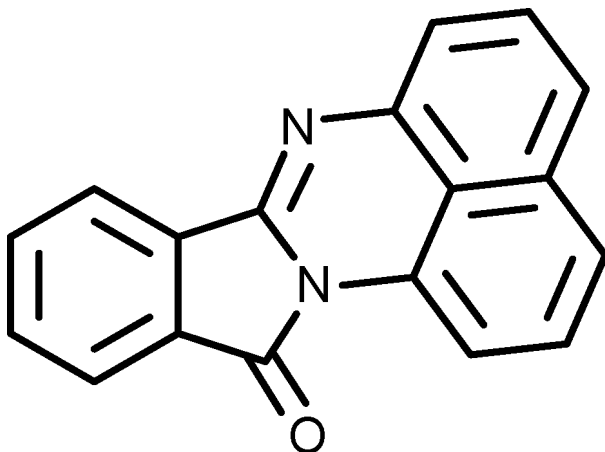
具体的には、三方コックを備える50mLのナスフラスコにスターラーチップを入れ、アルゴンガスを流しながらヒートガンで焙くした。冷却後、ドライボックス内において、ナスフラスコ中に実施例1と同様にして調製した酸化グラフェン159mgを秤取した。秤取後、ドライボックスよりナスフラスコを取り出し、アルゴン気流下、シリンジ操作にて、塩化オキサリル(Aldrich社製)6mLを加えた。さらに、乾燥N,N-ジメチルホルムアミド(DMF、Aldrich社製)0.2mLを添加した。次に、ナスフラスコ中における酸化グラフェン、塩化オキサリル、DMFの混合液を、超音波処理装置超音波処理装置(株式会社エスエヌディ社製、品番「US-103」)を用いて3時間の超音波処理を行った。しかる後、スターラーで攪拌しながら60℃の温水で加熱する操作を、4日間行った。このようにして反応させた後、塩化オキサリルを除去した。その後ナスフラスコに乾燥DMF10mL、トリエチルアミン4mL、ナフタレン-1,8-ジアミン457mgを加え、アルゴン雰囲気下、80℃の温水で4日間、さらに反応を継続させた。得られた反応物を、クロロホルム/飽和NaCl水溶液にて分液ロートにより分離させ、クロロホルム回収液を回収した。クロロホルム回収液を芒硝にて12時間乾燥後、エバポレータにてクロロホルムを除去した。テトラヒドロフランを展開溶媒に用い、バイオビーズ(BIORAD社製、Bio-BeadsTMS-X1)にて精製することで、グラフェンライク炭素材料162mgを得た。

【0143】

図5は、実施例6で得られたグラフェンライク炭素材料のFT-IRスペクトルを示す図である。図5においては、比較として、下記式20に示す化合物と未変性の酸化グラフェンのFT-IRスペクトルを併せて示している。

【0144】

【化21】



…式20

【0145】

図5に示すように、得られたグラフェンライク炭素材料では、酸化グラフェン由来のピークに加え、1600から1700 cm^{-1} 付近にショルダーピークが観察された。このショルダーピークは、式20に示す化合物のピークとほぼ同じ位置に存在しており、しか

も未変性の酸化グラフェンでは観察されないピークである。よって、得られたグラフェンライク炭素材料においても、式20に示す化合物と同じ置換基が導入されていることが確認できた。

【0146】

また、図6は、実施例6で得られたグラフェンライク炭素材料の¹H-NMRスペクトルを示す図である。図6に示すように、得られた¹H-NMRスペクトルでは、6.5 ppm~8.0 ppm付近に芳香環由来のシグナルが観察された。

【0147】

従って、図5及び図6より、上記式19に示すグラフェンライク炭素材料が生成していることが確認できた。

10

【0148】

このようにして得た式19に示すグラフェンライク炭素材料(アスペクト比:200、面方向寸法60nm)を用いたこと以外は、実施例1と同様の方法により、調光積層体を作製した。

【0149】

(比較例1)

100mg酸化グラフェン(NiSiNa Materials、Exfoliated GO)を70mlのN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)に超音波による分散した。さらにポリテトラフルオロエチレン内筒付のオートクレーブ容器にて200~24時間処理することにより、アスペクト比が340であり、面方向寸法が115nmであるグラフェンライク炭素材料を得た。その他の点は、実施例1と同様の方法により、調光積層体を作製した。

20

【0150】

(比較例2)

3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸ジイミド(東京化成)0.005gを10mlのデカヒドロナフタレンに溶解し、その溶液をITOガラスにスピンコートにより成膜し、150℃で1時間加熱した。この膜をAFMで測定したところ、アスペクト比が2であり、面方向寸法が0.7であるグラフェンライク炭素材料であることを確認した。

【0151】

(エレクトロクロミック性の評価)

調光積層体に3Vの直流電圧を印加し、光線透過率の変化を評価した。光線透過率の変化は、JASCO社製の分光装置(型番:V-670)により測定した。また、目視にて、変色の有無を確認した。

30

【0152】

(評価結果)

実施例1において、電圧印加後に可視光領域の全域及び赤外領域にわたり、光線透過率が低下した。特に、500nm付近においては、光線透過率が電圧印加前の80%から電圧印加後の55%と、大きく変化した。実施例1においてこの透過率差は25%であった。

40

【0153】

実施例2においても、電圧印加後に可視光領域の全域及び赤外領域にわたり、光線透過率が低下した。特に、500nm付近においては、光線透過率が電圧印加前の79%から電圧印加後の60%と、大きく変化した。実施例2においてこの透過率差は19%であった。

【0154】

実施例1及び2において、目視にて変色も確認された。より具体的には、電圧印加前は透明であり、電圧印加後に濃褐色に変色した。

【0155】

同様に、実施例3~6及び比較例1~2で得られた調光積層体についても、エレクトロ

50

クロミック性を評価した。なお、実施例 3 ~ 6 では、実施例 1 , 2 と同様に、電圧印加後に可視光領域の全域及び赤外領域にわたり、光線透過率を制御できることが確認できた。特に、波長 5 0 0 n m における光線透過率の透過率差 (%) 及び電圧印加前後の色変化 (目視) の結果を下記の表 1 に示す。なお、表 1 において、色変化 (目視) の評価におけるは、電圧印加前は透明であり、電圧印加後に濃褐色に変色したことを示す。一方、×は、そのような変色が観察されなかったことを示す。

【 0 1 5 6 】

【 表 1 】

	グラフェンライク炭素材料			エレクトロクロミック性評価	
	アスペクト比	面方向寸法 (nm)	グラフェンライク炭素材料の構造式	波長500nmにおける 透過率差 (%)	電圧印加前後の 色変化(目視)
実施例1	50	20	式1(式5のRで修飾)	25	○
実施例2	320	98	式1(式4のRで修飾)	19	○
実施例3	3.5	1.5	式7	30	○
実施例4	5	15	式13	45	○
実施例5	20	45	式16	36	○
実施例6	200	60	式19	25	○
比較例1	340	115	式1(式5のRで修飾)	1.5	×
比較例2	2	0.7	アミド基修飾	0.9	×

10

20

30

40

【 符号の説明 】

【 0 1 5 7 】

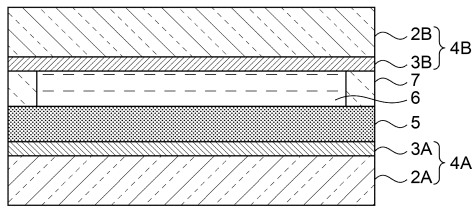
- 1 ... 調光積層体
- 2 A , 2 B ... 第 1 , 第 2 の支持体
- 3 A , 3 B ... 第 1 , 第 2 の導電膜
- 4 A , 4 B ... 第 1 , 第 2 の導電膜付き基板

50

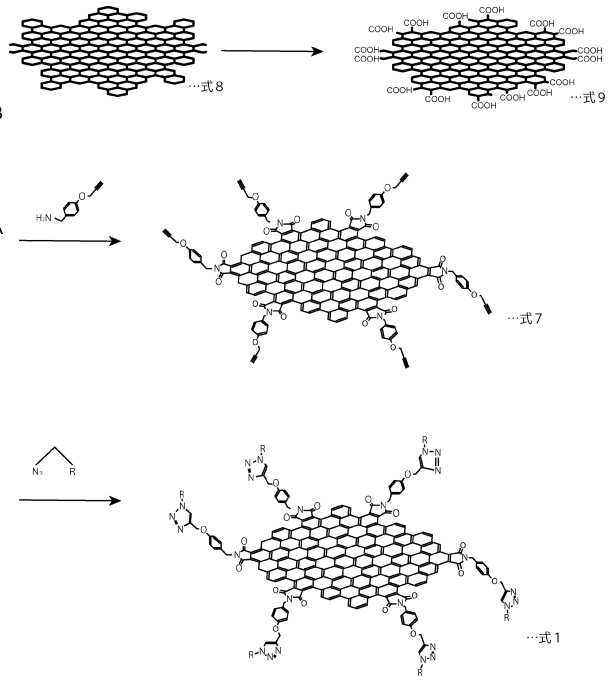
- 5 ... 調光フィルム
- 6 ... 電解質層
- 7 ... 支持部材

【図1】

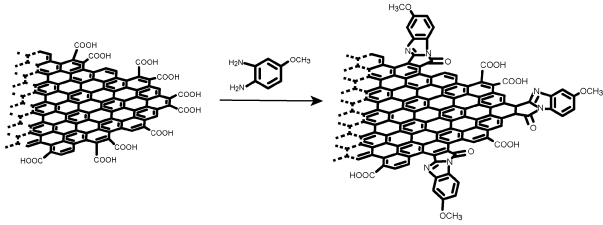
1 ↘



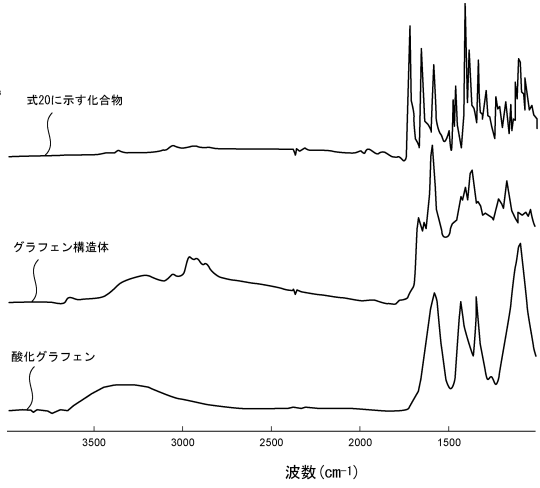
【図2】



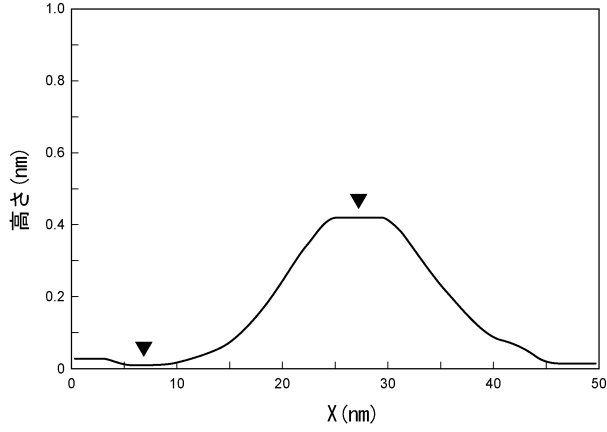
【図3】



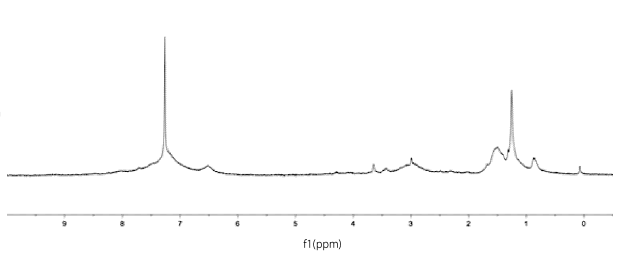
【図5】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

- (72)発明者 野里 省二
大阪府三島郡島本町百山2 - 1 積水化学工業株式会社内
- (72)発明者 大鷲 圭吾
大阪府三島郡島本町百山2 - 1 積水化学工業株式会社内
- (72)発明者 福井 弘司
大阪府三島郡島本町百山2 - 1 積水化学工業株式会社内
- (72)発明者 灰野 岳晴
広島県東広島市鏡山一丁目3番1号 国立大学法人広島大学大学院理学研究科内
- (72)発明者 関谷 亮
広島県東広島市鏡山一丁目3番1号 国立大学法人広島大学大学院理学研究科内

審査官 磯崎 忠昭

- (56)参考文献 特開2015 - 134702 (JP, A)
米国特許出願公開第2016 / 0033839 (US, A1)
SHAN, Changsheng et al., Polyethyleneimine-functionalized graphene and its layer-by-layer assembly with Prussian blue, Thin Solid Films, 2013年, Vol. 534, pp. 572-576

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F 1 / 15 - 1 / 19
C09K 9 / 02
JSTPlus / JMEDPlus / JST7580 (JDreamIII)
CAplus / REGISTRY (STN)
Scopus