



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102017278 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 03

(21) 申请号 200980114172. 9

(22) 申请日 2009. 04. 21

(30) 优先权数据

61/124, 923 2008. 04. 21 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 10. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2009/005303 2009. 04. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02009/130562 FR 2009. 10. 29

(73) 专利权人 I. S. 2 简易股份公司

地址 法国萨尔堡

(72) 发明人 R · 韦尔特

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 柳冀

(51) Int. Cl.

H01M 14/00 (2006. 01)

H01G 9/00 (2006. 01)

H01L 31/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2007-277513 A, 2007. 10. 25, 全文.

JP 特开 2000-12882 A, 2000. 01. 14, 全文.

审查员 路忠琴

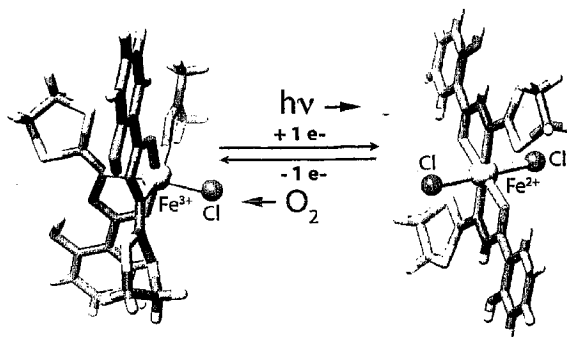
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

用于生产和储存电能的方法和设备

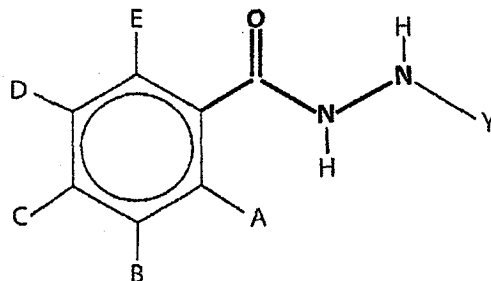
(57) 摘要

本发明涉及用于使用铁络合物、使用铁 +III 分子络合物以及光还原的铁 +II 络合物生产和储存电能的方法和设备,所述络合物均通过苯甲酰肼型配体进行化学络合。



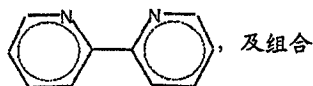
1. 用于使用金属络合物生产和储存电能的方法,其特征在于使用衍生自苯甲酸的铁的分子络合物,该络合物包含至少一个苯甲酰肼类型的有机配体,并通过在不存在空气的条件下使所述铁的分子络合物暴露于光并反过来在不存在光的条件下使所述铁的分子络合物暴露于空气而在所述铁的分子络合物中形成氧化还原反应。

2. 根据权利要求1的方法,其特征在于所述有机配体选自下式定义的配体类:

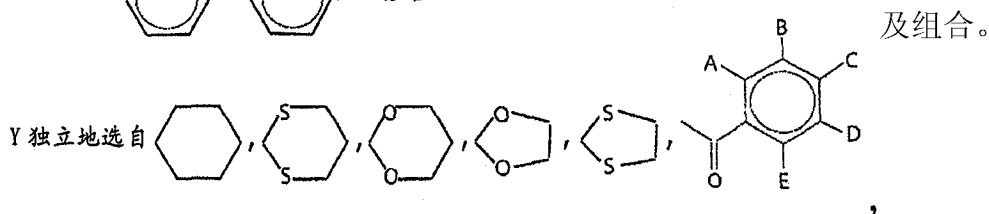


其中:

A、B、C、D、E独立地选自:
H、COOH、OH、F、Cl、Br、I



及组合



3. 根据权利要求1的方法,其特征在于所述铁络合物为:或者由式 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})_x\text{Cl}]$, 溶剂] 定义的铁 Fe^{3+} 络合物,或者由式 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L})_2\text{Cl}_2]$ 定义的铁 Fe^{2+} 络合物。

4. 根据权利要求3的方法,其特征在于通过在不存在氧气的条件下暴露于光而将所述 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})_x\text{Cl}]$, 溶剂] 络合物中的铁 Fe^{3+} 还原成所述 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L})_2\text{Cl}_2]$ 络合物中的铁 Fe^{2+} 。

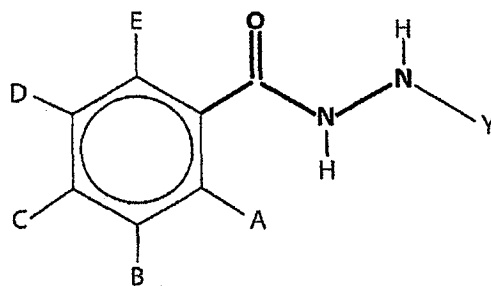
5. 根据权利要求3的方法,其特征在于通过在不存在光的条件下产生与氧化剂的化学或电化学接触而将所述 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L})_2\text{Cl}_2]$ 络合物中的铁 Fe^{2+} 氧化成所述 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})_x\text{Cl}]$, 溶剂] 络合物中的铁 Fe^{3+} 。

6. 根据权利要求5的方法,其特征在于所述氧化剂选自: O_2 、 I_2 、 Cu^{2+} 、 Co^{3+} 、 FeCl_3 、 H^+ 、锰酸盐和高锰酸盐、高铁酸盐。

7. 根据权利要求3、4或5任意之一的方法,其特征在于在下列溶剂中选择所述溶剂: 二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)、乙醇、水。

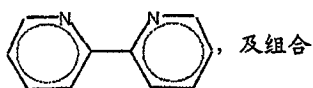
8. 用于生产和储存电能的设备,该设备用于实施根据权利要求1至7任意之一的方法,其特征在于所述设备包含铁的分子络合物,该络合物包含至少一个苯甲酰肼类型的有机配体。

9. 根据权利要求8的设备,其特征在于所述有机配体选自下式定义的配体类:

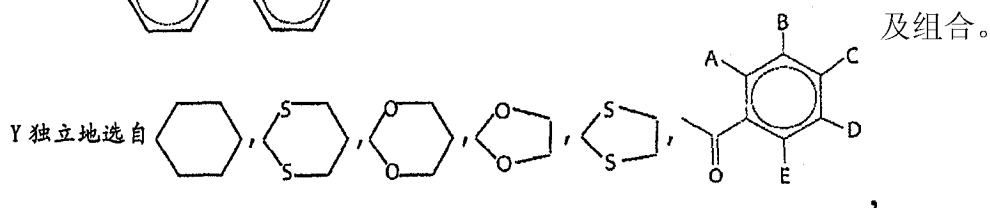


其中：

A、B、C、D、E 独立地选自：
H、COOH、OH、F、Cl、Br、I



及组合



10. 根据权利要求 8 的设备,其特征在于所述铁络合物为:或者由式 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})_x\text{Cl}]$, 溶剂] 定义的铁 Fe^{3+} 络合物,或者由式 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L})_2\text{Cl}_2]$ 定义的铁 Fe^{2+} 络合物。

11. 根据权利要求 8 的设备,其特征在于该设备包含用于将所述 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})_x\text{Cl}]$, 溶剂] 络合物中的铁 Fe^{3+} 还原成所述 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L})_2\text{Cl}_2]$ 络合物中的铁 Fe^{2+} 的装置,所述装置包括在不存在氧化剂的条件下将所述铁 Fe^{3+} 络合物暴露于光。

12. 根据权利要求 8 的设备,其特征在于该设备包含用于将所述 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L})_2\text{Cl}_2]$ 络合物中的铁 Fe^{2+} 氧化成所述 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})_2\text{Cl}]$, 溶剂] 络合物中的铁 Fe^{3+} 的装置,所述装置包括在不存在光的条件下使合适的氧化剂作用于所述铁 Fe^{2+} 络合物。

用于生产和储存电能的方法和设备

技术领域

[0001] 本发明涉及用于使用金属络合物生产和储存电能的方法。

[0002] 本发明还涉及用于实施用于生产和储存电能的该方法的设备。

背景技术

[0003] 科学文献提供了一些光诱导还原的例子。特别可以引用下列文章：-D. A. S. Finden, E. Tipping, G. H. M. Jaworski 和 C. S. Reynolds, Nature, 第 309 卷, 1984 年 6 月 28 日 -; -G. K. Oster, G. Oster, J. AM. Chem. Soc. 1959, 81, 5543 ;E. L. Wehry. R. A. Ward, Inorg. Chem., 1971, 10, 12, 2660- ; -B. C. Faust 和 R. G. Zepp, Environ. Sci. Technol. 1993, 27, 2517- ; -J. Sima 和 J. Makanova, Coordination Chemistry Reviews, 160, 1997, 161- ; -L. Emmenegger, R. Schonenberger, L. Sigg 和 B. Sulzberger, Limnol. Oceanogr., 46(1), 2001, 49- ; 以及 -J. Sima, L. Horvathova, M. Izakovic, Monat. Chem., 2004, 135, 5-。

[0004] 然而, 所记载的体系均不具有使得既可以在溶液中并且 / 或者可以在固态下使用的足够稳定性。

发明内容

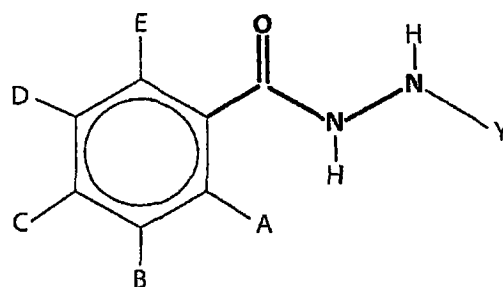
[0005] 本发明的目的在于开拓简单且经济的物理化学设备的新的制造方法, 所述设备用于使用自然光生产电能。此外, 本发明完全满足对于环境保持和不损害生物圈所施加的恢复和 / 或转化准则。

[0006] 该目的通过如前序部分中所定义的本发明方法而达到, 其特征在于使用衍生自苯甲酸的分子金属络合物, 该络合物包含至少一个苯甲酰肼类型的有机配体。

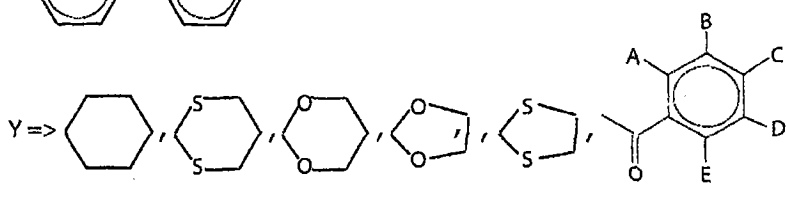
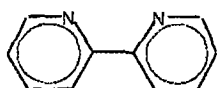
[0007] 根据一种优选实施方案, 所使用的络合物的所述金属是铁。

[0008] 特别有利地, 所述有机配体选自下式定义的配体类：

[0009]



A、B、C、D、E选自：
H、COOH、OH、F、Cl、Br、I及组合



[0010] 所述铁络合物优选为：或者由式 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})_x\text{Cl}]$ ，溶剂] 定义的铁 (Fe^{3+}) 络合物，或者由式 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L})_2\text{Cl}_2]$ 定义的铁 (Fe^{2+}) 络合物。

[0011] 根据一种实施方案，通过在不存在氧气的条件下暴露于光而将所述 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})_x\text{Cl}]$ ，溶剂] 络合物中的铁 (Fe^{3+}) 还原成所述 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L})_2\text{Cl}_2]$ 络合物中的铁 (Fe^{2+})。

[0012] 根据另一种实施方案，通过在不存在光的条件下产生与氧化剂的化学或电化学接触而将所述 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L})_2\text{Cl}_2]$ 络合物中的铁 (Fe^{2+}) 氧化成所述 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})_x\text{Cl}]$ ，溶剂] 络合物中的铁 (Fe^{3+})。

[0013] 有利地，所述氧化剂可以选自： O_2 、 I_2 、 Cu^{2+} 、 Co^{3+} 、 FeCl_3 、 H^+ 、锰酸盐和高锰酸盐、高铁酸盐。

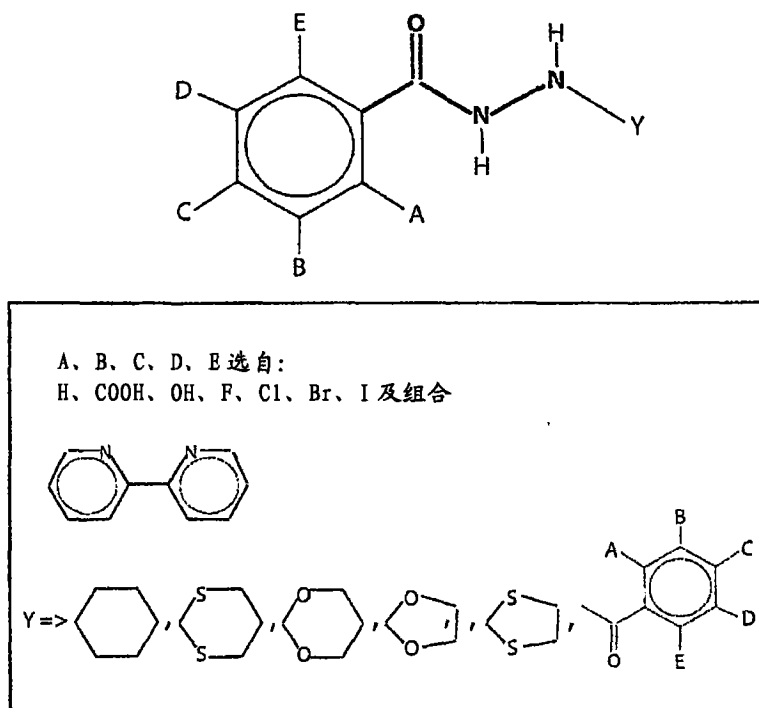
[0014] 有利地，所述溶剂可以选自下列溶剂：二甲基甲酰胺 (DMF)、四氢呋喃 (THF)、乙醇、水。

[0015] 还通过前序部分中定义的本发明的设备而达到本发明的目的，所述设备的特征在于它包含分子金属络合物，该络合物包含至少一个苯甲酸酰肼 (acide benzoïque hydrazide) 类型的有机配体。

[0016] 所述分子金属络合物优选是铁络合物。

[0017] 所述有机配体有利地选自以下通式定义的配体类：

[0018]



[0019] 根据一种特别有利的实施方案,所述铁络合物为:或者由式 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})_x\text{Cl}]$, 溶剂] 定义的铁 (Fe^{3+}) 络合物,或者由式 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L})_2\text{Cl}_2]$ 定义的铁 (Fe^{2+}) 络合物。

[0020] 根据一种实施方案,该设备有利地包含用于将所述 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})_x\text{Cl}]$, 溶剂] 络合物中的铁 (Fe^{3+}) 还原成所述 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L})_2\text{Cl}_2]$ 络合物中的铁 (Fe^{2+}) 的装置,所述装置包括在不存在氧化剂的条件下将所述铁 (Fe^{3+}) 络合物暴露于光。

[0021] 根据另一种实施方案,该设备有利地包含用于将所述 $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{L})_2\text{Cl}_2]$ 络合物中的铁 (Fe^{2+}) 氧化成所述 $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HL})_2\text{Cl}]$, 溶剂] 络合物中的铁 (Fe^{3+}) 的装置,所述装置包括在不存在光的条件下使合适的氧化剂作用于所述铁 (Fe^{2+}) 络合物。

附图说明

[0022] 在参照附图对作为非限制性实例给出的几个实施方案的以下说明中,将更好地揭示本发明及其优点,在所述附图中:

[0023] 图 1 是表示铁 (Fe^{2+}) 络合物向铁 (Fe^{3+}) 络合物的转变以及相反情况的示意图,

[0024] 图 2 是表示铁 (Fe^{3+}) 络合物分子的图,

[0025] 图 3 是表示铁 (Fe^{2+}) 络合物分子的图,

[0026] 图 4 表示铁 (Fe^{2+}) 络合物的循环伏安曲线,

[0027] 图 5 表示对于铁 (Fe^{3+}) 络合物和铁 (Fe^{2+}) 络合物,对玻璃碳的准静态电极测量的强度/电位曲线,

[0028] 图 6 示意性地表示根据本发明在自然光下的自发还原过程。

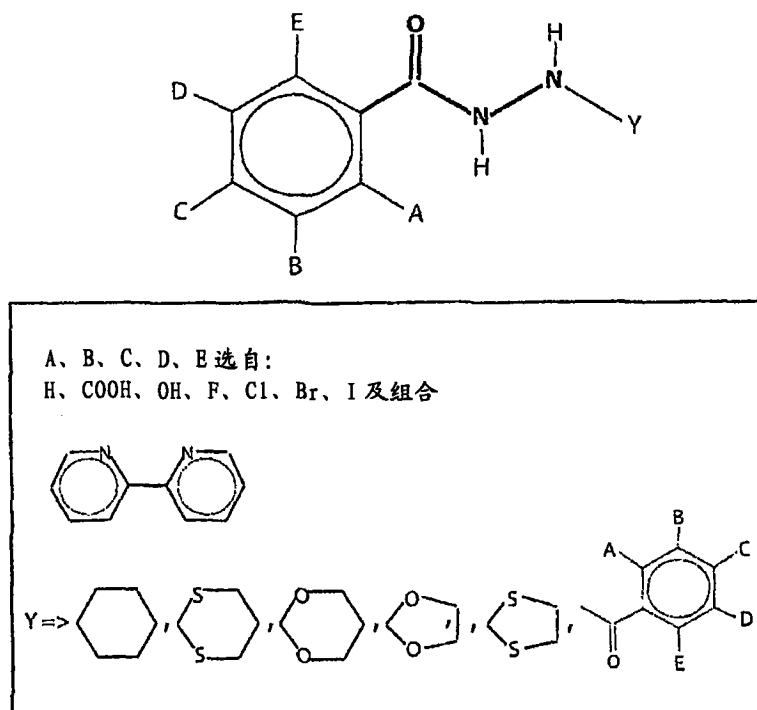
具体实施方式

[0029] 通过多种文献,已知苯甲酸酰肼型的有机配体与很多过渡金属络合,例如铁、锰,特别是以它们的通常氧化度 (2+) 或 (3+)。由苯甲酸衍生的这些配体已在实验室合成、纯化

并通过多种光谱和 X 射线衍射方法进行了表征。

[0030] 作为非限制的实例,下式给出了一些这种配体:

[0031]



[0032] 在实验室中用多种锰 (Mn^{2+}) (Mn^{3+})、铬 (Cr^{3+})、铜和铁 (Fe^{3+}) 盐进行的络合测试得到具有初始结构的新的单核络合物。特别是用铁进行了测试,并可以证实在用 C_1 表示的 $[Fe^{III}(HL)_2Cl]$, 溶剂] 络合物中在某种条件下发生铁 (Fe^{3+}) 的还原从而产生用 C_2 表示的新的铁 (Fe^{2+}) 络合物 $[Fe^{II}(H_2L)_2Cl_2]$, 并且,通过改变条件而发生相反过程。

[0033] C_1 络合物可以由溶剂中二乙醚的缓慢扩散而以固态获得,所述溶剂是二甲基甲酰胺 (DMF)。该反应在空气中在不存在光的条件下发生。该反应通过 C_1 络合物的蓝色单晶的形成而具体化。

[0034] 在不存在光的条件下,即在与可以形成 C_1 络合物的条件相反的条件下,该混合物向空气的暴露导致形成黄色溶液,然而以 C_2 络合物的黄色晶体的形式结晶。在二乙醚在 DMF 溶液中的缓慢扩散后获得的这些黄色晶体是对空气敏感的。实际上,在空气中的氧气的存在下,它们的颜色改变并且它们转变成蓝色固体。此外,对应于 C_2 络合物的黄色单晶在 DMF 溶液中在空气存在下的溶解立即产生对应于 C_1 络合物的蓝色溶液。从一种络合物到另一种络合物的变化是可逆的。

[0035] 图 1 示意性地表示该转变。在 DMF 溶剂的存在下在 H_2L 配体和氯化铁 $FeCl_3$ 之间发生基本反应。产生 C_1 和 C_2 络合物。暴露于光但是不存在空气的 C_1 络合物通过光还原转变成 C_2 络合物。在不存在光但是暴露于空气的条件下,更确切地说暴露于空气中的氧气的条件下, C_2 络合物通过氧化转变成 C_1 络合物。该可逆转变是由于与光的存在或不存在以及氧气的存在或不存在相关的氧化和还原反应。该反应可以由于伴随着二乙醚(无色液体)在 DMF 溶液中的扩散过程的颜色改变而进行实验监控。

[0036] 图 2 是说明 C_1 络合物的分子结构的示意图。椭球体含有 50% 的电子密度。虚线

表示分子间氢键。在此给出一些键长($\text{\AA}$)和一些键角($^{\circ}$): Fe-02, 1.973 $\text{\AA}$ (4); Fe-04, 1.977 $\text{\AA}$ (4); Fe-05, 2.035 $\text{\AA}$ (4); Fe-N4, 2.145 $\text{\AA}$ (5); Fe-N2, 2.213 $\text{\AA}$ (5); Fe-C1, 2.3318 $\text{\AA}$ (14); O2-Fe-04, 159.84 $^{\circ}$ (17); O5-Fe-N4, 166.56 $^{\circ}$ (17)。

[0037] 图 3 是说明 $\underline{C}_1$ 络合物的分子结构的示意图。椭球体含有 50% 的电子密度。虚线表示分子间氢键。在此给出一些键长($\text{\AA}$)和一些键角($^{\circ}$): Fe1-02, 2.115 $\text{\AA}$ (1); Fe1-04, 2.122 $\text{\AA}$ (1); Fe1-N4, 2.199 $\text{\AA}$ (1); Fe1-N2, 2.229 $\text{\AA}$ (1); Fe1-C11, 2.4396 $\text{\AA}$ (7); Fe1-C12, 2.4613 $\text{\AA}$ (7); O2-Fe1-04, 175.41 $^{\circ}$ (4); O4-Fe1-N4, 74.55 $^{\circ}$ (4)。氢原子在中心氮上的存在或不存在使得可以确认铁原子的电荷 (Fe^{2+}) 或 (Fe^{3+})。

[0038] 图 4 表示 DMF 中的 $\underline{C}_1$ 络合物 (1mM) 的循环伏安曲线, 其中使用铂电极、0.2M 的支持电解质 nBU4PF6 和 100mV. s^{-1} 的扫描速度。将 H_2L 配体的循环伏安曲线表示为插图, 其实验条件相同。

[0039] 图 5 表示对于 DMF 溶液中的 $\underline{C}_1$ 络合物和 $\underline{C}_2$ 络合物, 对玻璃碳的准静态电极测量的强度 / 电位曲线, 其中使用 0.2M 的支持电解质 nBU4NPF₆、2mV. s^{-1} 的扫描速度和 1000rpm 的旋转速度。

[0040] 根据图 4 和 5 中总结的电化学研究, 通过循环伏安法并通过假静态循环伏安法对 $\underline{C}_1$ 络合物进行了研究。在两种情况下, 二茂铁在介质中的存在表明电化学测量的良好有效性。 $\underline{C}_1$ 络合物的电化学信号符合可逆 $\underline{C}_1/\underline{C}_1^-$ 体系, 而 H_2L 配体仅表现出其氧化还原周期的氧化波。可以断定, 通过循环伏安法观察到的 $\underline{C}_1/\underline{C}_1^-$ 对的电化学信号对应于 $\underline{C}_1/\underline{C}_2$ 氧化还原对。

[0041] 除了容易合成和化学稳定性, 分子络合物 $\underline{C}_1$ 和 $\underline{C}_2$ 还吸收近紫外区域的光, 即波长位于约 300 和 350nm 之间的辐射。酰肼型配体对 UV 范围内的该辐射负责, 无论在溶液中还是在固态下。该体系的独创性在于可用于电子流动的氧化度的改变。铁 (Fe^{3+}) 溶液在不存在光的条件下是稳定的, 铁 +II 溶液在不存在空气的条件下是稳定的。实际上, 黄色的铁 (Fe^{2+}) 溶液在空气中非常容易氧化。作为实验, 在相对较短的时段过程中 (例如一分钟) 在含有 $\underline{C}_2$ 络合物溶液的容器中使空气通过, 足以将其转变成 $\underline{C}_1$ 络合物的深蓝色溶液。在自然光中放置几小时后, $\underline{C}_1$ 络合物的深蓝色溶液还原成 $\underline{C}_2$ 络合物的黄色溶液。将会注意到, 在这些条件下溶液中的水量增大, 因为氧气 (O_2) 还原成水 (H_2O)。

[0042] 简言之, 分子络合物 $\underline{C}_1$ 和 $\underline{C}_2$ 的光吸收伴随着金属中心 (在该情况下为铁、铜等) 的氧化或还原度的变化, 导致溶液中的或固态的新的稳定的分子络合物。该现象是光诱导的化学还原, 伴随着自发的物质分离, 所述物质一方面是还原的络合物, 另一方面是氧化的物质。

[0043] 图 6 说明该现象的机理。还原形式的稳定性与分子重组有关, 所述分子重组引起氧化还原体系的表观电位的变化。实际上, 在 $\text{Fe}(\text{Fe}^{3+})$ 还原成 $\text{Fe}(\text{Fe}^{2+})$ 的过程中, 介质中必定有物质被氧化。考虑到配体的发色团性质, 基于推理估计该配体向金属给出电子, 但是最终产物 (即溶液中的或结晶态的 $\underline{C}_2$ 络合物) 的分析清楚表明配体分子并非处于氧化状态。因而电子缺陷已在介质中转移到溶剂分子上, 因为金属中心未被自发地再氧化。

[0044] 然而, 氧化部分转移到溶剂 (可以是 DMF、THF、乙醇或水) 的该特定情形使得可以考虑新型的技术特别简单的氧化还原 (redox) 太阳能电池。根据本发明的设备构成具有自

发的物质分离的可光还原体系。

[0045] 工业实用性：

[0046] 本发明的方法和设备开启了制造简单且廉价的（因为化学元素是铁）用于将光转变成电的系统的途径。在能源变成主要问题的时期，能够将光能转变成电能的新的物理化学系统的开发是基础性的。此外，考虑到环境状况，新的能源或能量生成系统必须并且将会必须满足不损害生物圈的恢复和 / 或转化准则。

[0047] 本发明不限于所述实施例，而是可以扩展到对于本领域技术人员而言明显的且处于所附权利要求定义的保护范围内的任何修改和变化方案。

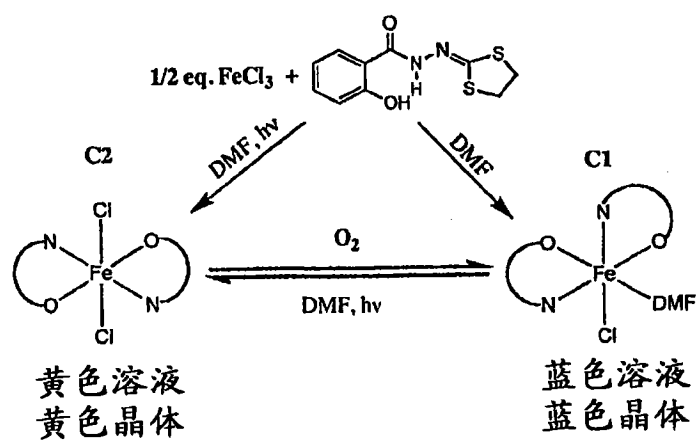


图 1

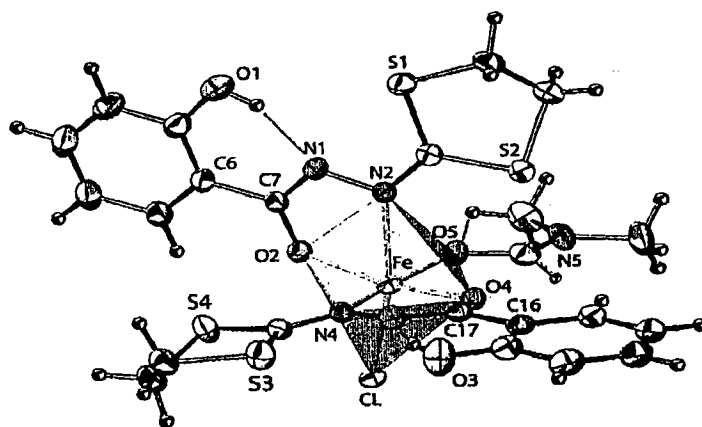


图 2

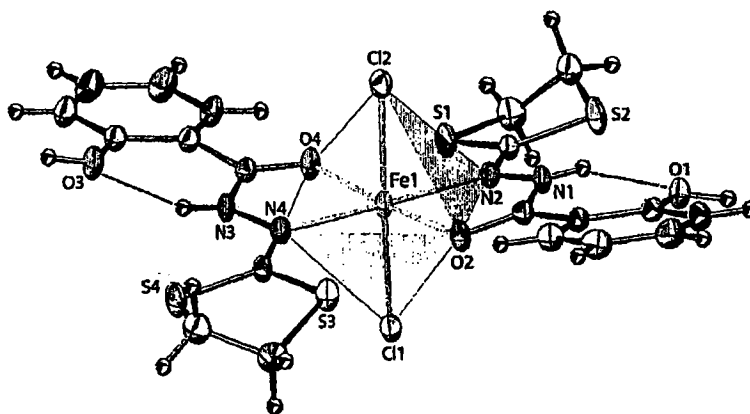


图 3

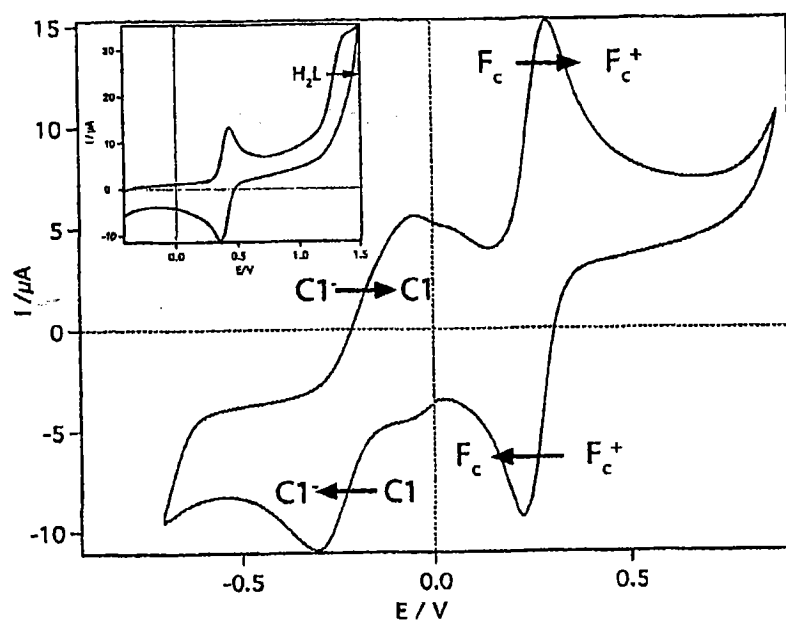


图 4

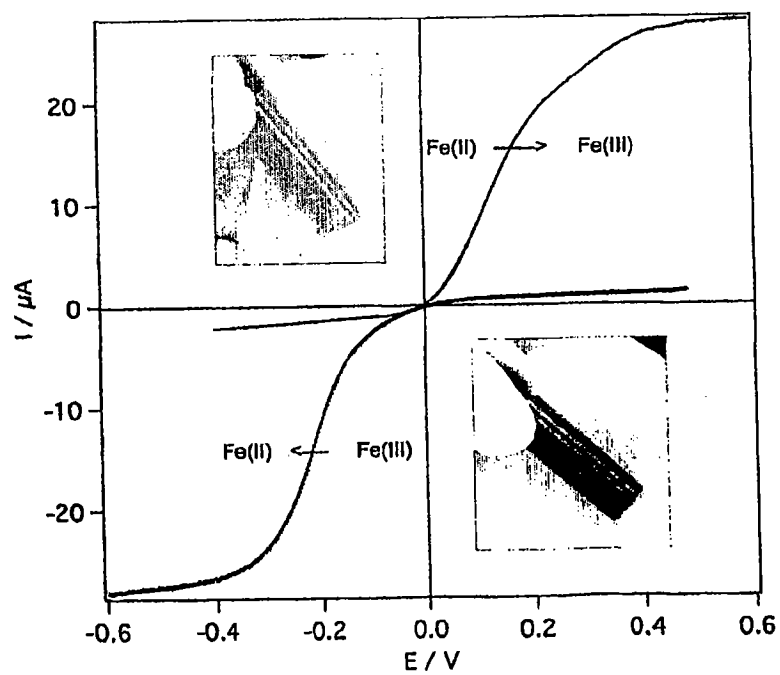


图 5

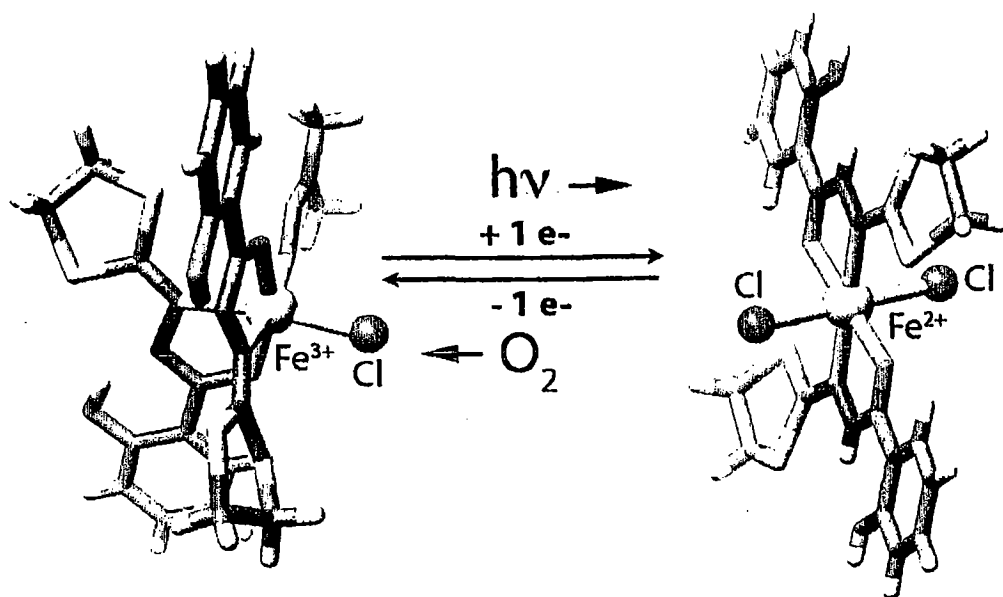


图 6