

行政院原子能委員會核能研究所

委託研究計畫報告

有機液流電池電解液開發研究

The electrolyte development of organic redox flow battery

計畫編號：111B005

受委託機關(構)：國立臺灣科技大學

計畫主持人：王丞浩

聯絡電話：02-2730-3715

E-mail address：chwang@mail.ntust.edu.tw

研究期程：中華民國 111 年 4 月 22 日至 11 月 14 日

研究經費：新臺幣 78.4 萬元

核研所聯絡人員：古鴻賢

報告日期：111 年 11 月 15 日

目 錄

目 錄.....	I
圖目錄.....	II
表目錄.....	III
中文摘要.....	1
英文摘要.....	3
壹、計畫緣起與目的.....	5
一、計畫背景、目的、重要性.....	5
二、國內外有關本計畫之執行情況.....	7
(一) NAORFB 的陽極活性材料.....	9
(二) NAORFB 的陰極活性材料.....	13
貳、研究方法與過程.....	17
一、開發最適之正極與負極有機電解液.....	18
二、有機電解液進階效能測試.....	24
2-1 電化學活性穩定度測試.....	24
2-2 單電池充放電測試.....	26
三、有機液流電池系統穩定度測試.....	33
3-1 單電池充放電穩定度測試.....	33
3-2 單電池穩定度測試前後電解液之光譜學分析.....	35
參、主要發現與結論.....	41
肆、參考文獻.....	50

圖目錄

圖 1、常用的有機材料於非水相氧化還原液流電池中之電化學視窗[4]	6
圖 2、平衡發電和需求電力轉移示意圖[5]	8
圖 3、液流電池運作示意圖[6]	9
圖 4、計畫工作項目與執行架構	18
圖 5、候選有機電解液活性分子之化學結構	20
圖 6、半電池循環伏安曲線	22
圖 7、多重掃描速率之半電池循環伏安曲線	24
圖 8、半電池循環伏安法穩定度測試 (100 圈)	26
圖 9、單電池充放電測試 (10 mA cm^{-2})	30
圖 10、BTD 與 MPT 單電池充放電測試	32
圖 11、BTD 與 MPT 單電池充放電 100 圈穩定度測試之各項效率表現 (5 mA cm^{-2})	33
圖 12、BTD 與 MPT 單電池穩定度測試之不同圈數充電與放電曲線比較圖 (5 mA cm^{-2})	35
圖 13、單電池穩定度測試前後之 BTD/MPT 電解液的 UV-Vis 吸收光譜	37
圖 14、單電池穩定度測試前後之 BTD/MPT 電解液的 FTIR 吸收光譜	39

表目錄

表 1、單電池充放電測試之充放電容量與充放電能量	33
表 2、BTD/MPT 電池系統與其它文獻之非水相有機液流電池效能彙 整表	40
表 3、四種電解液組合之優缺點比較.....	45
表 4、本研究重要量化指標.....	46
表 5、本研究預定進度與查核點說明.....	48

中文摘要

本計畫的第一階段乃進行正極與負極有機電解液之開發，將選擇易取得、寬電化學視窗、高溶解度、高電化學活性的有機電解質來作為有機液流電池（Organic redox flow battery, ORFB）系統的氧化還原活性有機材料，並達到多圈充放電循環後依舊表現穩定的目標。經過半電池循環伏安法測試，9-fluorenone (FL)/phenothiazine (PT)、2,1,3-benzothiadiazole (BTD)/10-methylphenothiazine (MPT)的正負極分子組合分別擁有 2.33 V 與 2.23 V 的電池電壓且具備較為優異的電化學活性，已達到正極與負極有機電解液半電池組合之電池電壓需大於 2 V 的查核點目標。

本計畫的第二階段則針對 FL/PT 與 BTD/MPT 電解液進行進階效能測試，在半電池循環伏安法穩定度測試中，BTD/MPT 電解液的正極端 MPT 氧化還原峰間距於循環 100 圈後完全無增加，負極端 BTD 則在循環 100 圈後較第 1 圈增加了 1.7%；在單電池充放電測試裡，BTD/MPT 電解液系統於電流密度 10 mA cm^{-2} 的情況下能量效率達到 44.4%。上述結果顯示了 BTD/MPT 電解液優良的電化學穩定性，且查核目標皆已達成。

本計畫的第三階段聚焦於 BTD/MPT 電解液之單電池穩定度

測試，於 5 mA cm^{-2} 電流密度下進行充放電 100 圈，最初三圈的平均能量效率為 41.9%，最終 3 圈的平均能量效率為 38.7%，維持率可達到 92.4%；此外，藉由 UV-Vis 吸收光譜之吸收峰形變化，以及 FTIR 吸收光譜在 661 cm^{-1} 與 760 cm^{-1} 吸收峰消失推測，電解液之 MPT 活性分子在穩定度測試後應部份呈現二聚體或寡聚體的型態。上述顯示了此電解液的高穩定度與本研究對其特性之更加了解，且查核目標皆已達成。

關鍵詞：有機液流電池、氧化還原活性有機材料、電化學視窗、電化學活性、能量效率

英文摘要

The first stage of this project is to develop positive and negative organic electrolytes of organic redox flow battery (ORFB). To reach the target of high application value and operational stability, suitable redox-active organic materials (ROMs) are chosen based on availability, potential window, solubility, electrochemical activity, etc. After cyclic voltammetry tests, the cell voltages of 9-fluorenone (FL)/phenothiazine (PT) and 2,1,3-benzothiadiazole (BTD)/10-methylphenothiazine (MPT) can be acquired as follows, 2.33 V and 2.23 V, respectively. Moreover, FL/PT and BTD/MPT possess better electrochemical activity, and the latter even more outstanding in the reversibility and stability. On the basis of the key performance indicators in the first stage of the project, including the half-cell voltage between catholyte and anolyte should be larger than 2 V, all the targets have been reached here.

In the second stage of this project, the FL/PT and BTD/MPT electrolytes which were chosen from previous works would be arranged for further performance tests. During the cyclic voltammetry stability tests of BTD/MPT, the peak separation of MPT on the positive side has no change even after 100 cycles. On the other hand,

the peak separation of BTD on the negative side increased for 1.7% after 100 cycles as comparing with the first cycle. In the single cell tests, the energy efficiency (EE) of BTD/MPT can reach to 44.4% at the current density of 10 mA cm^{-2} . These results indicated the superior electrochemical activity and stability of BTD/MPT. From above, the targets were all achieved by BTD/MPT.

In the third stage of the project, the single cell stability tests of BTD/MPT were conducted for 100 charge-discharge cycles. At 5 mA cm^{-2} , the average EE of the first three cycles and the final three cycles were 41.9% and 38.7%, respectively, which showed 92.4% maintaining rate. Otherwise, based on the change of the absorption peaks in UV-Vis spectra and the disappearance of the absorption peaks on 661 cm^{-1} and 760 cm^{-1} in FTIR spectra, some MPT molecules might become dimers or oligomers after stability tests. To sum up, all the targets of the project were reached, and we also acquired plenty of BTD/MPT electrolyte information from this research including its high stability and material features.

Keywords: organic redox flow battery (ORFB), redox-active organic materials (ROMs), potential window, electrochemical activity, energy efficiency (EE)

壹、計畫緣起與目的

一、計畫背景、目的、重要性

石化燃料是我國主要的能源來源，近年來因為國際趨勢與政府政策，再生能源的重要性日益提升，然而，當具有間歇性發電特性的再生能源逐漸成為電網的主要供電來源時，穩定電網的輸出成為首要課題，儲能系統的重要性也在此展現。氧化還原液流電池（redox flow batteries, RFBs）是最具應用前景的大規模儲能裝置之一，因為其在不同位置進行發電與儲能，故在儲能系統的結構設計上十分具有彈性，且能輕易地因空間大小進行不同規模的建置[1]。鈮氧化還原液流電池（vanadium redox flow batteries, VRFB）是目前最成熟的水性氧化還原液流電池技術，它在正負兩極皆使用鈮離子作為活性分子，並具有下列諸多特點：(1) 避免兩極活性分子交叉汙染；(2) 不易燃，安全性高；(3) 潛在成本低，適合大規模應用；(4) 高導電性和快速反應動力學，適合高功率操作[2]。然而，由於使用昂貴的過渡金屬物質（如：鈮）、強腐蝕性酸性電解質以及有限的工作電壓（小於1.5 V）和能量密度，這都限制了其進一步發展。

為改善上述問題，有機氧化還原液流電池（organic redox flow batteries, ORFB）的開發提供了可行的解決方案，這是一種在水相或非水相電解液中，搭配使用有機化合物作為氧化還原活性分子，

藉由其更寬的電化學視窗（大於1.8 V）來提高工作電壓（圖1），進而使能量密度一併提升[3]。此外，在這群結構多樣的氧化還原活性有機材料（redox-active organic materials, ROMs）中，因其成本較低、結構多樣、安全性與化學穩定性高，遂逐漸取代傳統金屬無機材料，成為下一階段液流電池開發之重點[1]。

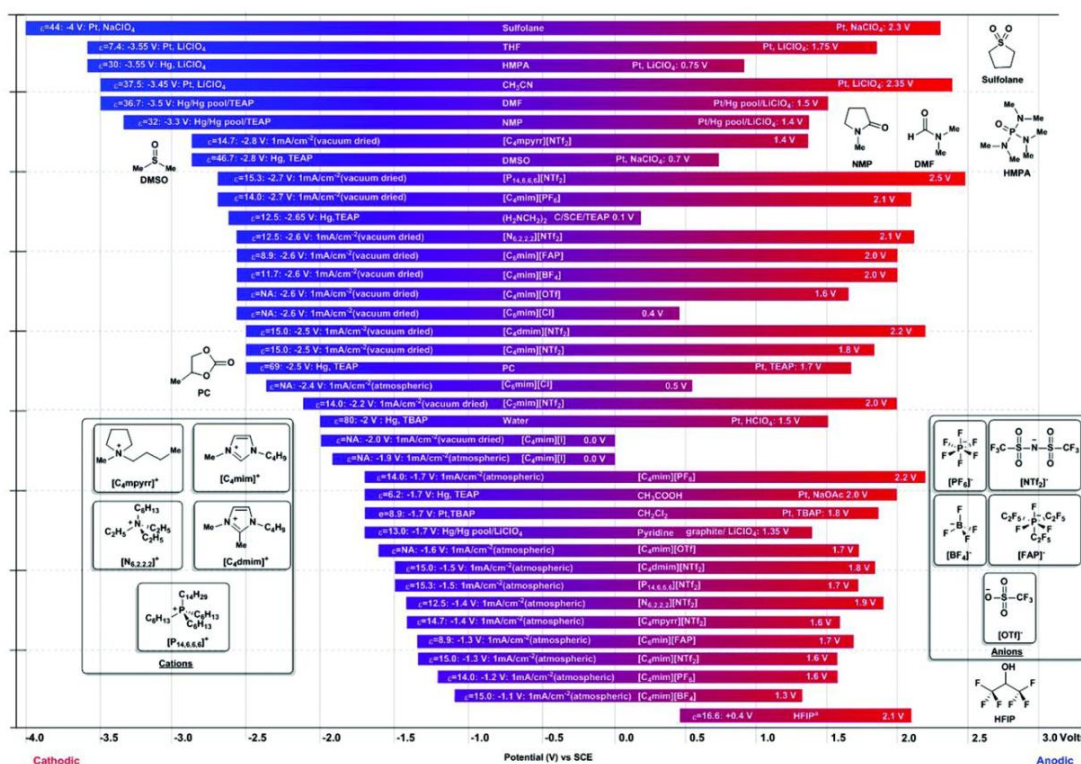


圖 1、常用的有機材料於非水相氧化還原液流電池中之電化學視窗[4]

液流電池效率主要可以區分為伏特效率、庫倫效率、能量效率及功率效率，計算方式依序為下列式1~4：

$$\eta_v = \frac{V_{cc}(\text{discharge})}{V_{cc}(\text{charge})} = \frac{\frac{1}{(t_d - t_{do})} \int_{do}^d V dt}{\frac{1}{(t_c - t_{co})} \int_{co}^c V dt} \quad (\text{式1})$$

$$\eta_c = \frac{Q(\text{discharge})}{Q(\text{charge})} = \frac{\int_{do}^d I dt}{\int_{co}^c I dt} \quad (\text{式2})$$

$$\eta_e = \frac{E(\text{discharge})}{E(\text{charge})} = \frac{\int_{do}^d I \cdot V dt}{\int_{co}^c I \cdot V dt} \quad (\text{式3})$$

$$\eta_p = \frac{I \cdot V_{cc}(\text{discharge})}{I \cdot V_{cc}(\text{charge})} = \frac{\frac{1}{(t_d - t_{do})} \int_{do}^d I \cdot V dt}{\frac{1}{(t_c - t_{co})} \int_{co}^c I \cdot V dt} \quad (\text{式4})$$

其中 P、I、V 各別為電池的功率、電流及電壓，而 η_v 、 η_c 、 η_e 、 η_p 分別為伏特效率，庫倫效率，能量效率，功率效率。

二、國內外有關本計畫之執行情況

液流電池起源於1979年NASA的Redox Flow Cell Development and Demonstration計畫[5]，可應用於大規模儲能並平穩電網，進而改善電力系統品質及增加可靠度，如圖2所示，在夜間離峰時發電廠所製造多餘的電力可由液流電池等儲能系統以化學能儲存，待日間用電尖峰時段負載量大增時，儲能系統便能輸出能量以減輕供電系統負擔，以達到妥善分配電力的目標。

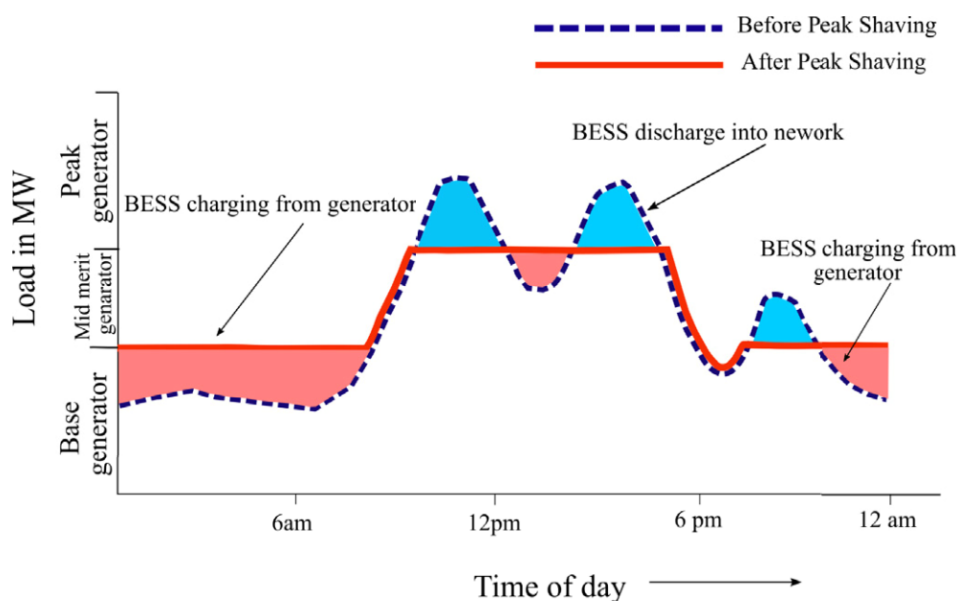


圖 2、平衡發電和需求電力轉移示意圖[5]

有機氧化還原液流電池是一種在水相或非水相電解液中，搭配使用有機化合物作為活性分子的電池，因具備更寬的電化學視窗與更高的能量密度而備受矚目，此外，氧化還原活性有機材料的結構多樣性、成本效益、較高之安全性與化學穩定度等特性，已快速吸引各研究團隊進行開發。液流電池運作時，幫浦會將電解液輸入電池內的槽體，活性分子進而在電極表面進行電子轉移，將能量儲存或釋放出來，其中液流電池系統運作與結構示意如圖3。

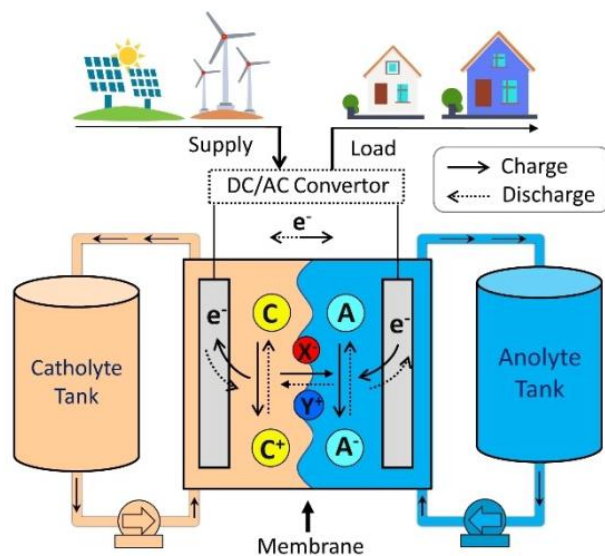


圖3、液流電池運作示意圖[6]

然而，目前存在一些問題有待解決，像是膜電阻較高以及電解質電導率低下造成的低工作電流能力，這直接影響了高功率密度的目標是否能實現；而在高濃度狀態下，充放電循環穩定性與電容量的保持，也是另一個尚需突破的瓶頸。事實上，要提升有機液流電池的性能與工作電壓，有機活性分子的選擇十分重要，要考慮的因素包含成本與取得的難易度、電化學視窗是否夠大、在溶液中的溶解度等。

(一)NAORFB 的陽極活性材料

在非水相液流電池（non-aqueous organic redox flow battery，

NAORFB) 開發的 ROM 中，因為以有機羰基化合物 (OCCs) 的高容量、低成本和高度可修改性，使其受到了廣泛的關注[7]。近期開發應用於非水相有機液流電池的陽極活性材料依據羰基在活性物質中的位置，可分為羧酸鹽 (carboxylate)、醯亞胺 (imide)、醌 (quinone) 或酮 (ketone)。

以醯亞胺和酮為例，Wei 等人首先提出了以 9-芴酮 (9-fluorenone, FL) 作為具有低電位 ($1.64\text{ V vs. Ag/Ag}^+$) 和高溶解度 (在 MeCN 中為 2.0 M) 的陽極電解液[8]。當與合適的陰極電解液組合為全電池時，其電池電壓可達到 2.37 V 。值得注意的是，當使用高導電度的輔助電解質 (1.0 M LiTFSI) 和多孔隔膜，能在 15 mA cm^{-2} 的電流密度下達到不錯的效率 (86% 庫倫效率和 71% 的能量效率)。此外，該研究也透過了電子自旋共振理論發現了降解機制之解釋，由於酮基自由基陰離子 FL^- 的親核性和先天特性，降解包括親核取代反應，並伴隨著缺電子分子、去質子化、頻哪醇 (pinacol) 耦合的發生，此假設是在 TEA-TFSI/MeCN 系統中得到證實，這導致 100 次循環充放電後損失了 80% 之電容量；相較之下，藉由選擇 TEA-TFSI/DME 系統，電容量能在循環充放電超過 50 次依舊保有 90%。由此可知，為降低 FL 和其他 OCC 於充放電過程中的分解，溶劑與輔助電解質的選擇十分重要。使用最佳化的溶劑系統，FL 已與其他陰極電解液整合成具有高能量密度的

NAORFB[9,10]。

醯亞胺，特別是鄰苯二甲醯亞胺 (phthalimides)，是另一類在新一代 ROM 中被研究較多的 OCC。與 FL 不同，鄰苯二甲醯亞胺具有兩個羰基，允許雙電子轉移以進一步提高能量密度。2011 年，Li 等人開創了 N-甲基鄰苯二甲醯亞胺 (N-Methylphthalimide, NMe-Ph) 在 RFB 的研究[11]，雖然據稱庫倫效率可達 90%，但也只進行了 20 個充放電循環。2016 年，NMe-Ph 的研究再次被提出，此時因為多孔隔膜、溶劑、支持電解液的差異，大幅提升了反應動力學與電池充放電循環表現[12]，如同 FL 的例子，溶劑和鹽類在 NMe-Ph 的穩定性方面扮演了十分關鍵的角色。此研究測試了 5 種不同厚度與孔徑的 Daramic 和 Celgard 多孔膜，它們在 50 mA cm^{-2} 的電流密度下，能量效率最佳可達 70%。最近，OCCs 如噻噸酮 (thioxanthone) [13]、二苯基酮 (benzophenones) [14] 和芘二亞胺 (perylene diimide) [15] 也被引入 NAORFB 中。芘二亞胺鹽 (PDI) 與四茂鐵 (tetraferrocene) 陰極電解液組合成之 RFB 穩定性優異，庫倫效率達到 99.87% 且維持超過一個多月之穩定充放電表現，這使得 NAORFB 穩定度提升到新的里程碑。雖然 PDI 受到其氧化還原電位 ($-0.7 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$) 影響而使得能量密度較低，但它的高度穩定性可能會幫助我們更加了解擁有優良電化學穩定性材料所需具備的結構特性。預期 OCC 將繼續在 NAORFB 的發

展中發揮重要作用，對結構特性的完整理解將有助於預測 OCC 的特性。進一步的研究指出，氮摻雜異環結構適合作為有機陽極電解液，2015 年，Sanford 研究團隊發現了聯吡啶 (bipyridine) 衍生物表現出可逆的循環伏安曲線，這是一種電化學活性分子之基本指標。經過系統化的研究之後，作者發現了 N-甲基 4-乙酰吡啶鎧(N-methyl 4-acetylpyridinium)[16]這種具備應用潛力的陽極活性分子，它表現出良好的溶解度（在 MeCN 中為 1.6 M），並且經過一步驟即可製備。這種吡啶鎧衍生物經歷兩次可逆的單電子還原（-1.0 V 和 -1.4 V (vs. Ag/Ag⁺)），且還原態在數天後依舊穩定。這些吡啶鎧化合物進一步在後來的研究中使用統計建模進行了優化，並產生 4-苯甲酰基-N-乙基-2,6-二甲基吡啶鎧（4-Benzoyl-N-ethyl-2,6-dimethylpyridinium）[17]這種更穩定的衍生物。吡啶類二聚體物質也是最近被合成的，與單體異丙基吡啶鎧（isopropylpyridinium）衍生物相較，電池循環充放電期間的容量衰減降低了 45%，這歸因於雙正電荷和陽極液的空間阻礙[18]。

甲基紫精（methyl viologen）是一種以 4,4'-聯吡啶（4,4'-bipyridine）為基礎的負極電解液，其在 0.83 V 和 1.25 V (vs. Fc/Fc⁺)會分別進行單電子之還原反應。Diquat di-cation 是一種 2,2'-聯吡啶鎧（2,2'-bipyridinium）化合物，其也能於 0.75 V 和 1.24 V (vs. Fc/Fc⁺)分別進行單電子之還原反應，事實上，最理想的氧化

還原活性分子是能夠可逆地容納超過一個電子，因為如此才能幫助開發出高能量密度的電池。甲基紫精和 Diquat di-cation 在兩個單電子還原過程顯示出明顯的峰分離（接近 0.4 V），使電池在進行放電時會有階段性的電壓下降，然而，最理想的多電子陽極液應在相同電位下能進行雙電子的還原反應。2019 年，Vaid 和 Sanford 發現吡啶鎘化合物基於富含電子的 2,2'-聯吡啶支架可以改善甲基紫精和 Diquat dication 的物理化學限制[19]。雙（二甲氨基）衍生物顯示出極負的氧化還原電位（ $-1.67\text{ V (Fc/Fc}^+)$ ），且在乙腈（acetonitrile）中具有良好的溶解性。儘管各界積極開發 ORFB 高效能陽極電解液，但氧化還原活性材料有限的循環效率與穩定性限制了技術推進之速度。Wei 及其同事研究一種稱為 2,1,3-苯並噻二唑（2,1,3-benzothiadiazole， $-1.58\text{ V (vs. Ag/Ag}^+)$ ）的雜環陽極液分子[3]，這種化合物因為其較高的電子親和力與電化學穩定性，傳統上應用於高分子太陽能電池中作為電子受體，此陽極液搭配 2,5-二叔丁基-1-甲氧基-4-[2'-甲氧基乙氧基]苯（2,5-di-tert-butyl-1-methoxy-4-[2'-methoxyethoxy]benzene，DBMMB）的陰極液，就非水相系統的活性分子濃度、電池效率與循環穩定性來說，具有明顯的改善。

(二) NAORFB 的陰極活性材料

苯酚 (phenol) 衍生物已知會進行氧化反應且廣泛使用於有機合成，但它們仍鮮少應用於 RFB 領域。Argonne 國家實驗室發現苯酚衍生物 2,5-二叔丁基-1,4-雙 (2-甲氧基乙氧基) 苯 (DBBB) 顯示出特殊的陰極電解液特徵[20]，像是在高電位下 (3.9 V vs. Li/Li⁺) 表現出優異的電化學可逆性與穩定性。儘管如此，DBBB 並沒有在合適的溶劑中表現出良好的溶解度。後來，Zhang 等人設計了不同的二甲氧基二叔丁基苯 (dimethoxy-di-tert-butyl-benzene) 類似物來改善溶解度問題，同時保持如同 DBBB 的傑出電化學活性，新合成的分子在 4.0 V (vs. Li/Li⁺) 展現了可逆的循環伏安活性，此外，由於類似物為液體，而具備優異電化學活性的液態有機化合物因為能在適當溶劑裡展現高溶解度，擁有作為 RFB 中氧化還原活性材料的潛力，這為未來開發高能量密度 NAORFBs 帶新的可能性。經過進一步黏度、擴散、密度泛函理論 (DFT) 計算、電池充放電循環等測試，顯示它們極具作為 NAORFBs 陰極液的應用前景。另一方面，Odom 研究團隊持續在探索吩噻嗪 (phenothiazine) 支架作為 NAORFBs 陰極電解質的可行性[21]。2016 年之初步研究指出，3,7 雙 (三氟甲基) -N-乙基吩噻嗪 (3,7 bis (trifluoromethyl) -N-ethylphenothiazine, BCF3EPT, 3.9 V (vs. Li/Li⁺)) 顯示出陰極電解液特性，並表現出高溶解度和在所研究的條件下相對穩定的自由基陽離子。這種吩噻嗪衍生物也與已知

的陽極液 2,3,6-三甲基喹喔啉 (2,3,6-trimethyl quinoxaline) 搭配，在液流電池中進行了充放電穩定度測試，並且在合理濃度(0.15 M)情況下循環 60 圈後，表現出優良的容量保持率[22]。然而，合成此化合物需較高的成本影響其在 NAORFB 的商業應用，因此，尋找更多適合實務應用的陰極電解質為當前目標。N-烷基吩噻嗪支架被發現在 NAORFBs 中顯現出適合作為活性分子的電化學活性，這些化合物易於合成且在有機溶劑中表現出良好的溶解度。當它們的陽離子鹽類用於循環伏安法 (CV) 測試，皆呈現類似的可逆性 (0.3 V (vs. Fc/Fc^+))。最後，分別將它們與合成的類似物之 BF_4^- 鹽類互相組合進行全電池穩定度測試，發現經過 100 圈充放電後，仍沒有出現可觀察到的電容量衰減[23]，顯示其高度的穩定性。

吩噻嗪產生穩定之陽離子自由基的能力，使它們具有廣泛的應用價值，包括光氧化還原催化，染料敏化太陽能電池中的氧化還原穿梭和原子轉移自由基聚合。此外，更高的氧化態將提升吩噻嗪作為 ORFBs 中氧化還原活性分子的電容量。然而，在 NAORFBs 中使用具雙陽離子的吩噻嗪因快速降解的特性，使其難以操控。Odom 團隊利用合成化學製造了吩噻嗪核心，並發現特別是甲氧基這種電子予體，對於在雜環中形成雙氧化態至關重要[24]。事實上，它確實在 0.07 V 和 0.6 V (vs. Fc/Fc^+) 出現了具電化學可逆性的

氧化峰電流，且經過 50 圈循環後電容量保持率超過 90%。未來的目標將聚焦於改善此類型化合物的溶解度和循環性能。Sanford 提出了以環丙烯 (CP) 鹽作為 NAORFBs 的可循環和高電位陰極電解液。CP 衍生物因為以下數種原因而成為具有潛力的陰極液：可直接合成、可逆的循環伏安活性、在有機溶劑中的高溶解度、固有的正電荷導致較一般電中性活性分子材料具更高的導電度。經過篩選發現其中一種合適的陰極電解液材料[25]，它在 0.84 V (vs. Fc/Fc⁺) 顯示出可逆的 CV 活性，於充放電穩定度測試顯示在 200 圈循環後平均庫倫效率仍可達 97%，此外，單電子氧化使得自由基雙陽離子在氮氣與室溫環境中得以儲存，且經過一週後仍然穩定無降解，証實其高度穩定特性。

貳、研究方法與過程

在執行計畫的一年內，申請人將選擇容易取得且具有寬電化學視窗和高溶解性的有機電解質來開發穩定的有機液流電池系統，達到多圈充放電循環後依舊表現穩定的目標。此處將盡可能簡化製程，以便適合推廣至產業應用。本研究計畫將分為三大部份，如圖 4 所示：

1. 開發最適之正極與負極有機電解液，以理論電池電壓大於 2 V 作為篩選活性分子配對參考，符合標準的活性分子對將搭配適合的輔助電解液與溶劑，利用半電池循環伏安法測試實際可能的開路電壓與動力學可逆性。
2. 有機電解液進階效能測試，針對經由半電池測試結果篩選出之可行的正負極電解液，進行循環伏安法多圈循環之穩定度測試；此外，將針對最具應用潛力之電解液進行全電池充放電測試，以建立可行之有機液流電池系統。
3. 有機液流電池系統穩定度測試，對於電池系統進行操作參數調整以優化效能表現，並進行穩定度測試；此外，以光譜學方式對電解液進行材料分析，以瞭解經多圈電池充放電後電解液性質的變化。

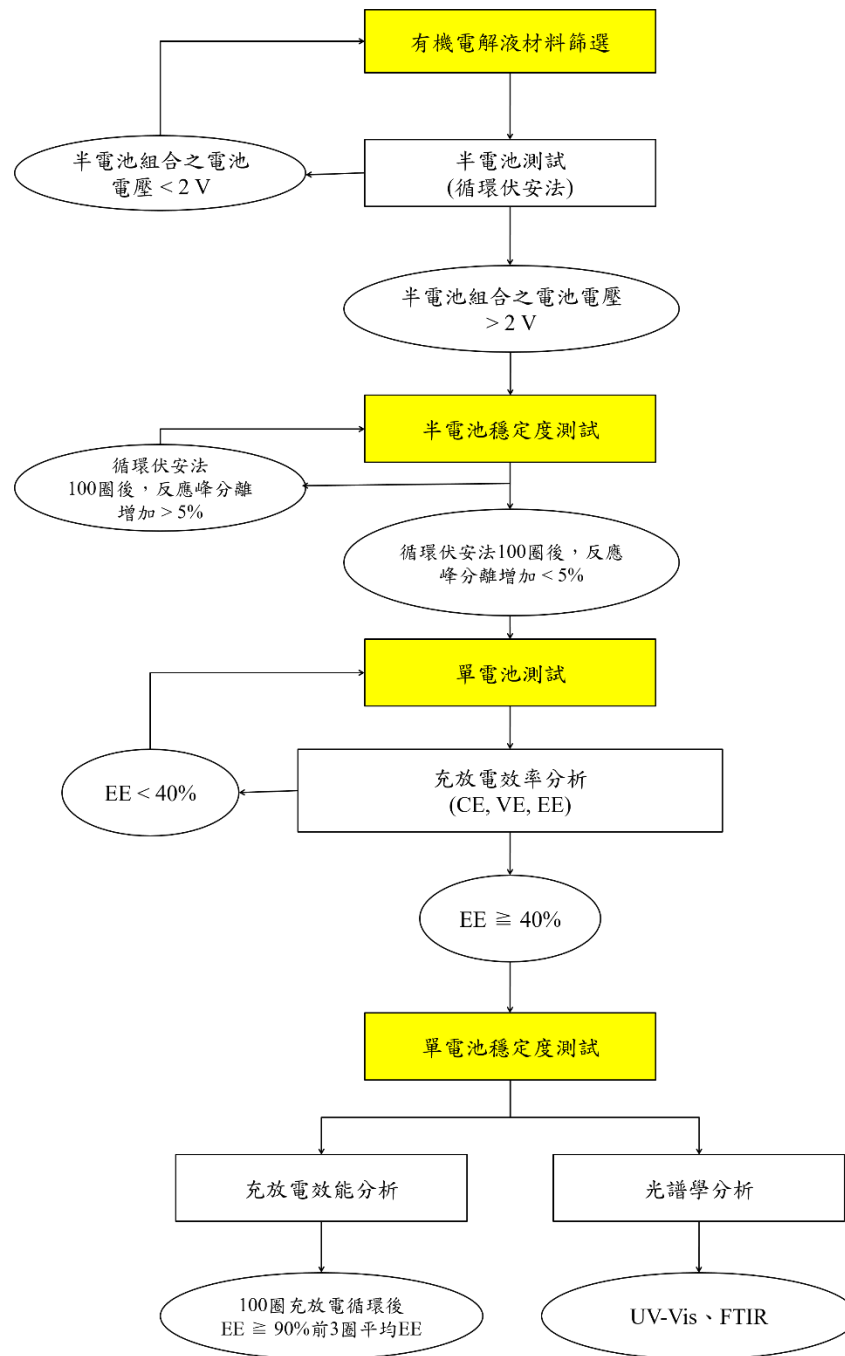


圖 4、計畫工作項目與執行架構

一、開發最適之正極與負極有機電解液

在本階段將針對具有作為有機電解液活性分子之潛力的化學

分子進行篩選 (圖 5)，包含 azobenzene (AB)、9-fluorenone (FL)、phthalimide (Ph)、2,1,3-benzothiadiazole (BTD)、phenothiazine (PT)、10-methylphenothiazine (MPT)、2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO)。選擇 AB 分子主因乃其中心有一個偶氮基團 ($N=N$)，具有可逆的氧化還原活性；此外，由兩個苯環連接形成延伸的 π 鍵共軛結構，能夠使 AB 具有穩定的電化學可逆性和低氧化還原電位，亦已被證實具有可用作高能量密度 ORFB 的陽極液[1]。選擇 FL 分子主因乃研究指出其具有獲得電子後形成陰離子自由基的特性而擁有不同氧化態；且在高濃度 FL 和 DBMMB 所組合成的非水性 ORFB 電壓大於 2V，而 FL 也顯示出相對較快的動力學，使其具有高度應用潛力[8]。選擇 Ph 分子主因為其被證實具有良好的電化學活性，同時擁有低氧化還原電位 (-1.85 V Ag/Ag^+)，故用於 ORFB 的陽極液中可望提高電池整體能量密度[26]。選擇 BTD 分子乃因為具負電荷分佈在它們的共軛 π 鍵系統上，使它們不易受到親電子攻擊，進而維持此分子的穩定性；此外，其也被證實可被應用於 ORFB 系統中且展現良好的電化學活性[27]。選擇 PT 分子原因乃與其同系列的分子皆已被證實具有良好的電化學反應可逆性[28]。選擇 MPT 分子乃因為其存在甲基能屏蔽氮原子氧化還原中心而擁有良好的化學穩定性，在常用的輔助電解質和溶劑中十分穩定，並已被驗證具有優良的反應可逆性與循環性，常用作鋰

電池中的正極活性材料；此外，他具備更便宜、更容易獲得且毒性更低（帶有吩噻嗪部分的分子用於合成一些藥物）等優點，使其成為非水相 ORFB 極具潛力的候選者[29]。選擇 TEMPO 分子主因乃它與其衍生物皆具有可循環反應的氮氧自由基來做為氧化還原反應之活性位，同時在 α 碳上的四個甲基形成的空間阻隔也能有效增加自由基的穩定性，亦已被證實在 ORFB 系統中具有良好之電化學活性[30]。篩選的方式為利用半電池循環伏安法進行電化學活性分析，並藉由正負極活性分子之半波電位（Half-wave potential）差距大於 2 V 作為篩選活性分子配對參考，符合標準的活性分子對未來將搭配適合的輔助電解質與溶劑進行優化。

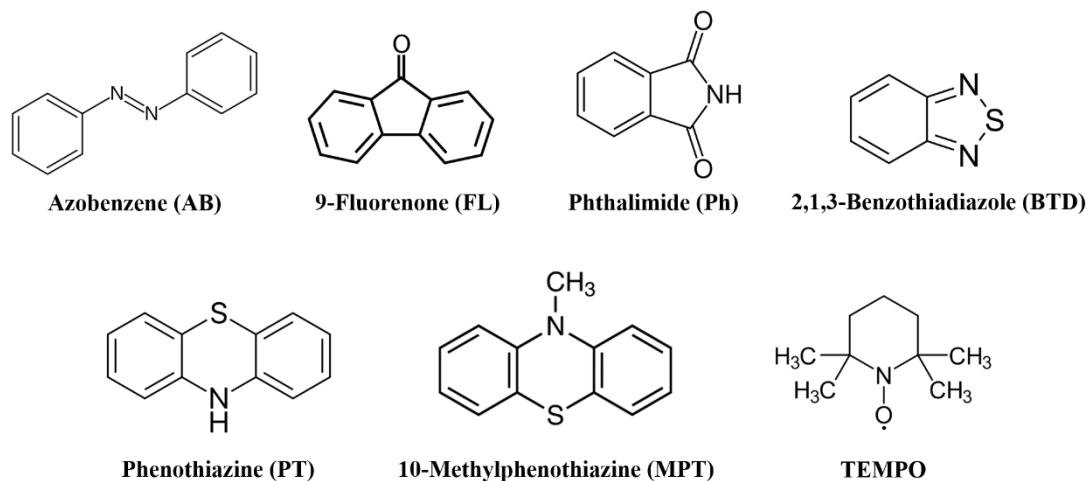


圖 5、候選有機電解液活性分子之化學結構

在進行半電池測試時，使用與活性分子相匹配的輔助電解質

與溶劑十分重要，因為活性分子在不同電解液環境中的溶解度不同，使其不一定能按照理想的濃度進行製備，若溶解度不佳，可能導致我們錯估實際能參與反應的離子濃度，亦會影響電化學反應表現，此處將依據活性分子種類選擇合適的非水相溶劑與輔助電解質。本半電池測試將採用玻璃碳的旋轉盤電極（Rotating disk electrode, RDE）作為工作電極，對電極使用白金絲，參考電極使用 Ag/AgNO_3 ，所有活性分子的濃度皆配置成 0.05 M，輔助電解質皆採用濃度為 0.5 M 的 Tetraethylammonium tetrafluoroborate (TEABF_4)，溶劑除了 BTM 與 MPT 使用 Dimethylformamide (DMF) 外，其他活性分子皆溶於 Acetonitrile (ACN) 中。

由圖 6 可得知，有機分子依據電化學反應電位不同可區分為正極與負極活性分子。在圖 6(A) 中，負極活性分子 AB 的半波電位約在 -1.7 V，正極活性分子 TEMPO 則在 0.32 V，依此推測以這兩種活性分子組合為全電池之電壓約為 2.02 V，值得一提的是，此處之所以會使用比其他活性分子更高的掃描速率，乃因較低掃描速率無法明顯展現出它的峰電流，就算在此情況下，其反應峰電流密度也僅為 1 mA cm^{-2} ，為本研究中負極活性分子最低。在圖 6(B) 中，負極活性分子 Ph 的半波電位約在 -1.85 V，與 TEMPO 組合為全電池之預估電壓為 2.17 V。在圖 6(C) 中，負極活性分子 FL 的半波電位為 -1.63 V，正極活性分子 PT 則出現兩組氧化還原峰，顯示

此分子具有兩階段的電子轉移，依照兩組的半波電位來計算與負極分子之電位差，組成電池之電壓可能為 1.93 V 與 2.33 V；在峰電流密度方面，FL 明顯較 AB 與 Ph 高，且具有更加對稱之氧化還原峰，顯示其優良之電化學活性與反應可逆性，PT 同樣也較 TEMPO 具有較高之峰電流，不過兩階段電子轉移對於全電池充放電會造成什麼影響則尚待觀察。在圖 6(D) 中，負極活性分子 BTM 與正極活性分子 MPT 所組合成的全電池之預估電壓可達 2.23 V，僅次於 FL 與 PT 的組合，且兩個活性分子都展現良好的氧化還原峰對稱性，顯現其優異的反應可逆性。

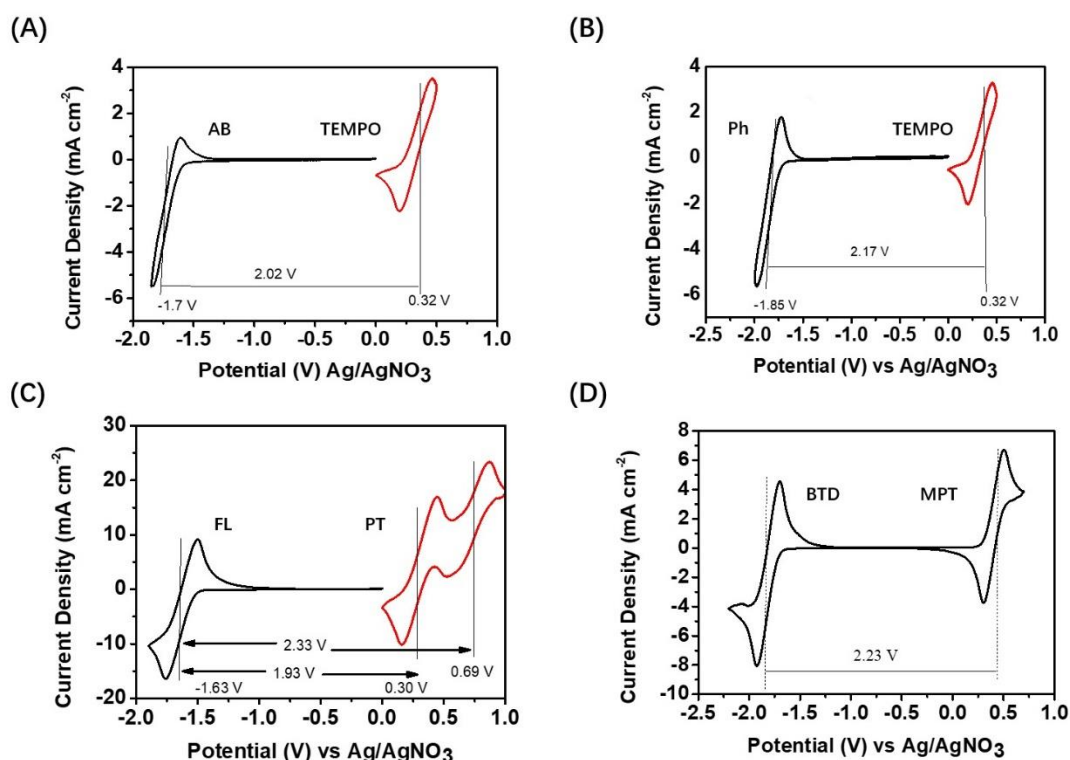


圖 6、半電池循環伏安曲線。(A) AB 與 TEMPO (150 mV s⁻¹)；

(B) Ph 與 TEMPO (100 mV s^{-1}) ; (C) FL 與 PT (100 mV s^{-1}) ;
(D) BTD 與 MPT (40 mV s^{-1}) 。

在圖 7 中，我們可得知不同掃描速率下循環伏安曲線的變化，隨著掃描速率的提升，各種活性分子之氧化還原峰的電流密度皆逐漸提升，且峰間距亦隨之逐漸增加，此顯示電化學可逆性逐漸下降，與理論相符。在電化學活性較為優良的 FL、PT、BTD、MPT 中，可發現 FL 在掃描速率增加的過程中，還原峰電流增加的幅度十分穩定，然而氧化峰卻增幅漸低，甚至會出現曲線重疊的情況，這顯示此分子的氧化反應活性較還原反應低落，使得電化學反應可逆性受到影響。在 PT 分子方面，在較低電位所發生的電子轉移之動力學較高電位處之電子轉移更加穩定，在較高電位的氧化與還原峰電流明顯出現重疊與不規則的變化趨勢，這顯示此處電化學反應之不可逆程度較高，同時也暗示在此氧化態下的分子可能較不穩定。在 BTD 與 MPT 分子的循環伏安圖可發現，隨著掃描速率增加，它們的氧化還原峰電流以及峰間距皆呈現穩定提升的狀況，這顯示其反應可逆性較為優良，也具有較佳的電化學活性。

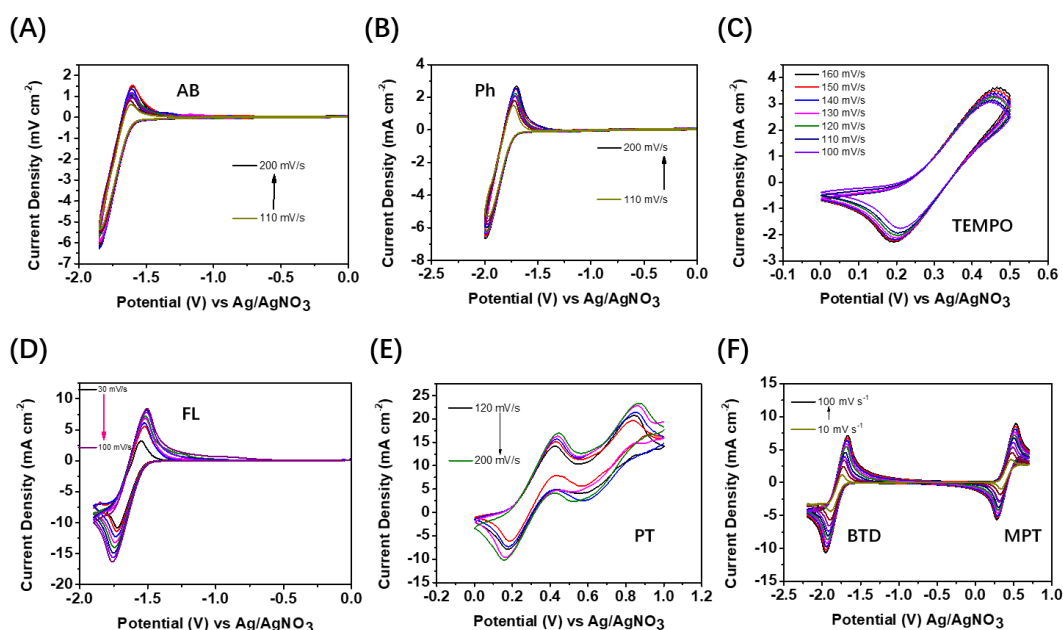


圖 7、多重掃描速率之半電池循環伏安曲線。(A) AB；(B) Ph；
(C) TEMPO；(D) FL；(E) PT；(F) BTM 與 MPT。

二、有機電解液進階效能測試

2-1 電化學活性穩定度測試

經過上述半電池測試結果可知，FL/PT 以及 BTM/MPT 兩種電解液組合皆擁有較為優良的電化學活性，故為了進一步了解它們在持續氧化還原反應循環下的穩定性，此處將進行半電池循環伏安法的穩定度測試（圖 8）。在 FL/PT 的穩定度測試結果中，正極端可見此電解液之 PT 分子產生的兩組氧化還原峰，其中在低電位處的氧化還原峰電流密度隨著循環圈數增加逐漸衰退，以氧化峰為例，第 1、50、100 圈的峰電流密度分別為 13.03、12.95、10.69

mA cm^{-2} ，還原峰的部份，在第 1、50、100 圈的峰電流密度分別為 -6.71 、 -5.85 、 -3.91 mA cm^{-2} ，氧化還原峰分離程度也分別呈現 0.215 V 、 0.223 V 、 0.245 V 逐漸遞增，顯示經過循環伏安法 100 圈後，反應峰分離較第一圈增加約 14%；而在高電位處的氧化還原峰電流亦同樣不穩定，在氧化峰第 1、50、100 圈的峰電流密度分別為 17.08 、 18.13 、 16.22 mA cm^{-2} ，還原峰的第 1、50、100 圈的峰電流密度分別為 3.31 、 5.65 、 4.15 mA cm^{-2} ，氧化還原峰分離則出現先降後升的情形，在第 1、25、50、100 圈分別為 0.273 V 、 0.233 V 、 0.275 V 、 0.287 V ，表示經過循環伏安法 100 圈後，反應峰分離較第一圈增加 5.1%，如此顯示，隨著氧化還原反應重複循環，PT 分子的電子轉移可逆性與電化學活性逐漸下降。在負極端出現的氧化還原峰為 FL 的電子轉移所造成，在氧化峰電流部份，第 1、25、50 圈分別為 6.91 、 5.30 、 3.70 mA cm^{-2} ，到了第 75 與 100 圈氧化峰則幾乎完全消失，在還原峰電流也呈現類似趨勢，第 1、25、50 圈分別為 -13.41 、 -13.03 、 $-10.15 \text{ mA cm}^{-2}$ ，到了第 75 與 100 圈則完全沒有還原峰，這顯示 FL 活性分子在此電解液中十分不穩定，經過多圈循環後已失去電子轉移能力，這可能與輔助電解質、溶劑、活性分子之間存在的交互作用有所關聯。此外，在 BTB/MPT 的穩定度測試方面，正極端 MPT 的氧化還原峰無論在峰電流或峰分離程度上皆幾乎沒有因為多圈的循環而改變，在經過循環伏安

法 100 圈後，反應峰分離較第一圈完全無增加，顯示 MPT 活性分子在此電解液中具高度的穩定性；負極端 BTD 價態轉換形成的氧化還原峰亦呈現高度穩定性，在第 1、50、100 圈的峰電流密度分別為 5.00、5.39、5.33 mA cm⁻²，還原峰的第 1、50、100 圈的峰電流密度分別為 -8.46、-8.51、-8.53 mA cm⁻²，氧化還原峰分離在第 1、50、100 圈分別為 0.239 V、0.243 V、0.243 V，亦即經過循環伏安法 100 圈後，反應峰分離僅較第一圈增加了 1.7%，上述結果皆顯示 BTD/MPT 電解液具備高度的氧化還原反應穩定性。

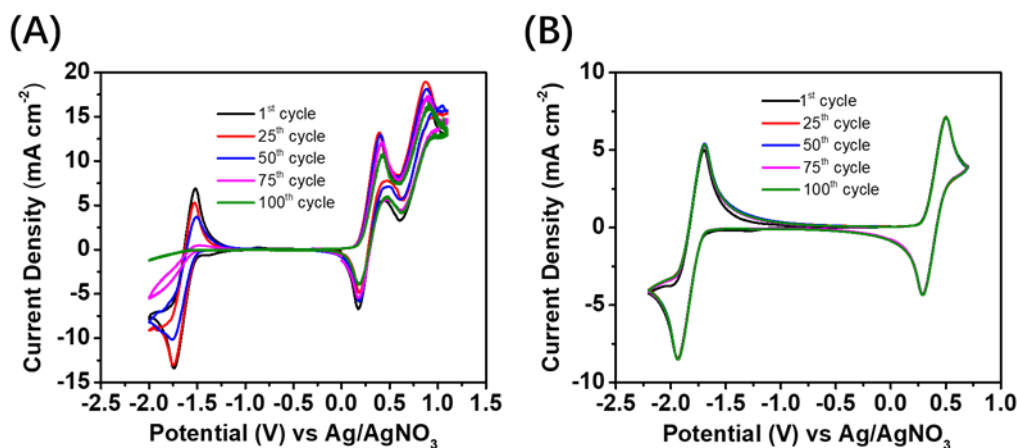


圖 8、半電池循環伏安法穩定度測試（100 圈）。（A）FL 與 PT（60 mV s⁻¹）；（B）BTB 與 MPT（60 mV s⁻¹）。

2-2 單電池充放電測試

經過半電池穩定度測試可得知，BTB/MPT 電解液明顯較 FL/PT 電解液擁有更佳的電化學可逆性與穩定性，因此接下來將

藉由單電池充放電測試來進行驗證，測試方式如下：將2片4 cm²的石墨氈電極分別放置於電池模組的正負極兩端，並以商用的隔離膜 Celgard 2500隔離正負極，單邊電解液儲存槽裝入15 ml 的電解液（0.1 M FL/0.1 M PT/1.0 M TEABF₄/ACN，或者是0.1 M BTd/0.1 M MPT/1.0 M TEABF₄/DMF），用幫浦以50 ml min⁻¹的流速將電解液通入模組內進行測試，測試充放電的電壓區間為0.2 V – 2.0 V，電流密度為10 mA cm⁻²。單電池測試將以庫倫效率(Coulombic efficiency, CE)、伏特效率(Voltage efficiency, VE)、能量效率(Energy efficiency, EE)來衡量效能表現指標，定義如下：

$$CE = \frac{Q_{discharge}}{Q_{charge}} = \frac{\int_0^{t_d} I_d dt}{\int_0^{t_c} I_c dt} = \frac{I_d t_d}{I_c t_c}$$

$$EE = \frac{\int_0^{t_d} V_d I_d dt}{\int_0^{t_c} V_c I_c dt} = \frac{I_d \int_0^{t_d} V_d dt}{I_c \int_0^{t_c} V_c dt} = CE \cdot VE$$

$$VE = \frac{EE}{CE}$$

t_c 為充電時間，t_d 為放電時間，I 為電流，V_c 為充電電壓，V_d 為放電電壓，V_d 與 V_c 為時間函數。

在圖 9 中，我們可得知 FL/PT 與 BTd/MPT 電解液在單電池充放電時之各種活性分子半反應方程式（圖 9(E)），並藉由比較 FL/PT 與 BTd/MPT 電解液的單電池充放電結果來獲知其優劣，進而推測造成此結果之可能原因。在 FL/PT 方面，充放電容量與庫倫效率明顯隨著圈數增加而衰退，這顯示在此過程中活性分子出

現了不可逆的副反應或在隔離膜兩端發生滲透所致，據文獻指出 [8]，當作為負極活性分子的 FL 因充電而被還原為 $FL^{\cdot-}$ 後， $FL^{\cdot-}$ 對於溶劑 ACN 與輔助電解質之正離子 TEA^+ 更加敏感，它可能會和 ACN 的氰基碳原子發生親核取代反應，或是和 ACN 中甲基之氫原子發生反應，此外， TEA^+ 亦可協助 $FL^{\cdot-}$ 形成二聚體 FL_2^{2-} ，這些副反應因為皆會消耗 FL 活性分子數量而極可能是造成此電解液系統電容量與庫倫效率衰退之主因（圖 9(F)）；在電壓變化部份，放電電壓幾乎都維持在趨近 0.2 V 的位置，表示其高內阻造成的嚴重極化現象，影響內阻因素除了活性分子較差的電化學活性之外，隔離膜與電解液的導電度低落也是可能原因，此處使用之隔離膜為孔徑與孔隙率分別是 64 nm 及 55% 之 Celgard 2500，相較於國外多用於高電流密度充放電的 Daramic 175 隔離膜（孔徑：100 nm；孔隙率 58%；尚無代理商進口），Celgard 2500 無論在孔徑與孔隙率皆明顯較低，如此會增加離子在隔離膜兩邊傳導時的阻抗，進而導致其伏特效率與能量效率僅 27.4% 及 23.9%；在圖 9(B) 中呈現的是放大分析的第 3 圈充放電曲線，由此可發現在開始進行放電時，因內阻關係造成電壓驟降約 0.26 V，並且在短時間內降至 0.3 V 以下。在 BTD/MPT 方面，充放電容量與庫倫效率皆未明顯隨著圈數增加而衰退，且在進行放電之電壓隨時間穩定下降，沒有因高內阻而陡降的情形發生，伏特效率與能量效率分別為 58.1% 與

44.4%；由圖 9(D)可得知，在第 3 圈充放電曲線的放電過程中，因內阻所造成的電壓驟降約 0.09 V，明顯低於 FL/PT 電解液系統，且電壓在放電至截止電壓的 0.2 V 前皆呈現穩定下降，上述結果皆說明了 BTD/MPT 電解液具有較低的內阻，雖然此系統與 FL/PT 系統皆使用相同之隔離膜而擁有同樣的膜內阻，但其較優良的電化學活性或較高的電解液導電度可能因此導致較為傑出的效能表現。由本單電池充放電測試結果可知，BTD/MPT 電解液系統確實較 FL/PT 電解液系統具備更優異的效能與反應穩定性，這與在半電池循環伏安法穩定度測試所得到的結果完全吻合，故在接下來不同電流密度之單電池充放電測試中，將只會針對最具開發潛力的 BTD/MPT 電解液系統進行深入探究。

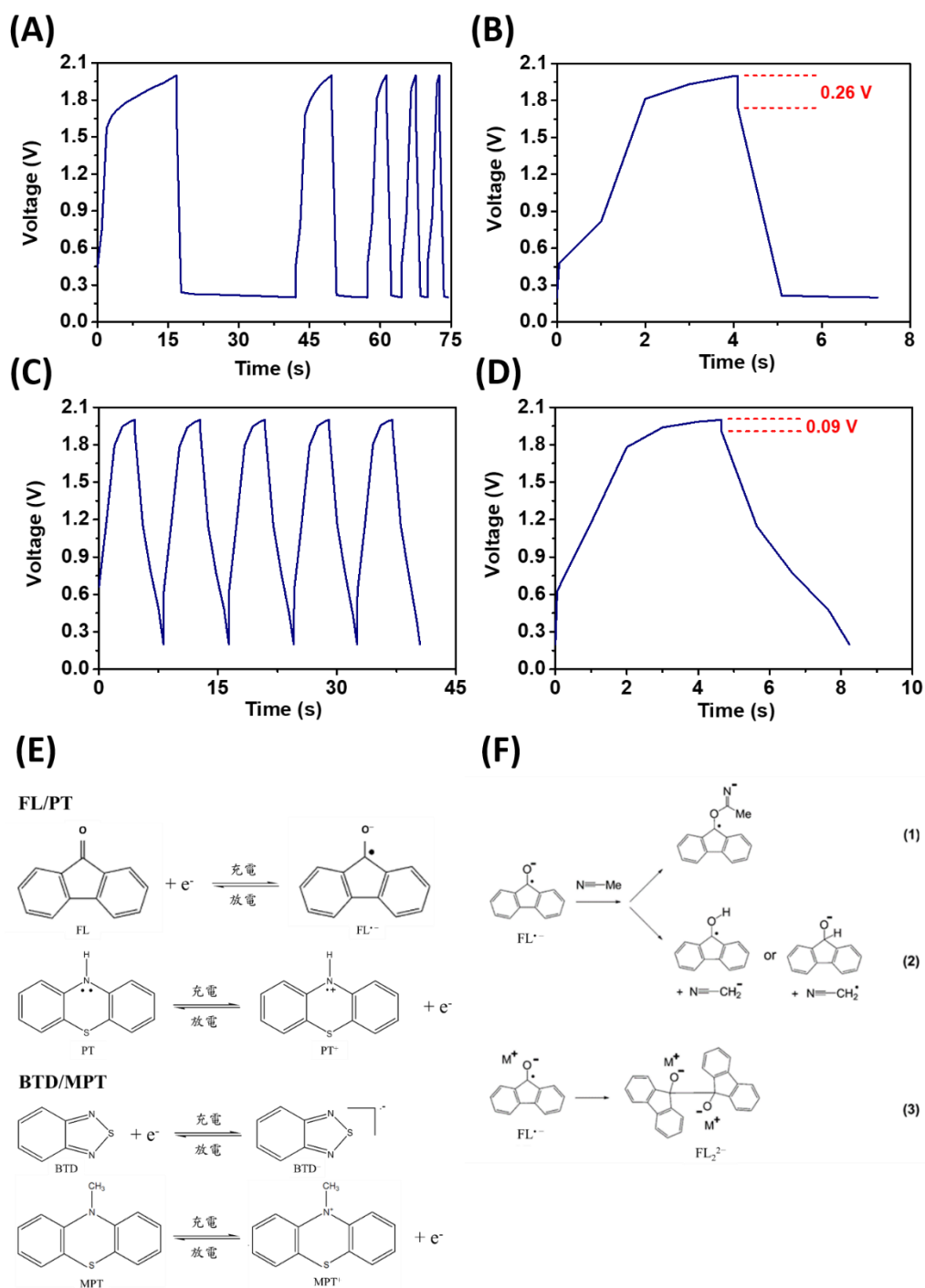


圖 9、單電池充放電測試 (10 mA cm^{-2})。 (A) FL 與 PT 之 5 圈充放電曲線； (B) FL 與 PT 之第 3 圈充放電曲線； (C) BTM 與 MPT 之 5 圈充放電曲線； (D) BTM 與 MPT 之第 3 圈充放電曲線； (E) FL/PT 與 BTM/MPT 之充放電反應方程式[8,27,31,32]；

(F) FL 於 FL/PT 電解液系統中可能產生之副反應， M^+ 代表 $TEABF_4$ 之正離子 TEA^+ [8]。

在 BTD/MPT 電解液之單電池不同電流密度充放電測試中(圖 10)，可發現在 5 mA cm^{-2} 時，首圈充放電的電容量明顯最高並可達 21.9 庫倫，往後則逐漸減少，造成此衰退的可能原因除了與活性分子出現不可逆的副反應之外，溶液中空氣分子亦可能使活性分子不穩定而引起此衰退，在此電流密度下的庫倫效率、伏特效率與能量效率分別達到 86.7%、46.1%及 40.0%；當電流密度提高到 10 mA cm^{-2} 時，電容量維持率相較於 5 mA cm^{-2} 時更加穩定，最大差異應在於單圈充放電的時間大幅下降，此為較高電流密度下過電位跟著提高所導致，當充放電時間大幅縮短後，會使得活性分子之副反應以及空氣造成的不穩定情形較難以呈現出來，此情況下的庫倫效率、伏特效率與能量效率分別為 76.5%、58.1%及 44.4%，庫倫效率相較於 5 mA cm^{-2} 時大幅下降，可能是因為高過電位導致放電相較於充電時間過短所造成，如此也造成「伏特效率隨電流密度增加而提升」這種特殊的現象；在電流密度於 15 mA cm^{-2} 與 20 mA cm^{-2} 之情況下，庫倫效率分別為 63.6%與 38.7%，伏特效率分別是 76.7%與 79.5%，能量效率分別為 48.8%及 30.8%，在此同樣發生庫倫效率隨電流密度增加而降低、伏特效率隨電流密度增加

而提高的特殊情形，這與提高電流密度導致快速充放電的狀況密切相關。一般若以鈎液流電池系統正常充放電情形來比較，庫倫效率多隨著電流密度提高而增加，此乃因為充放電時間縮短導致活性分子在交換膜間滲透的情況減輕；反之，伏特效率多隨著電流密度提高而降低，因為更嚴重的極化使得過電位增加所致。總結上述，在此 BTD/MPT 電解液系統中，當電流密度由 5 mA cm^{-2} 提升至 10 mA cm^{-2} 甚至更高時，高度極化現象使電容量快速降低（表 1），固然能量效率多半能保持在 40% 以上，但以儲電裝置的應用價值來說，電容量大小同樣十分重要，因此本系統的最適運作電流密度應為 5 mA cm^{-2} ，往後也將以此電流密度執行進一步研究。

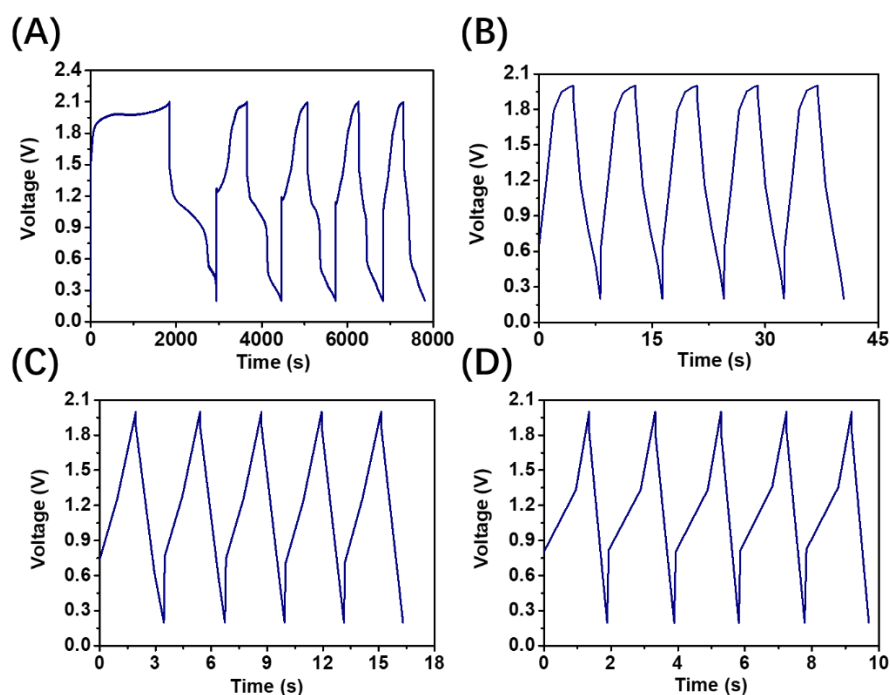


圖 10、BTD 與 MPT 單電池充放電測試。(A) 5 mA cm^{-2} ；(B) 10 mA cm^{-2} ；(C) 15 mA cm^{-2} ；(D) 20 mA cm^{-2} 。

表 1、單電池充放電測試之充放電容量與充放電能量

	電流密度 (mA cm ⁻²)	充電容量 (mAh)	放電容量 (mAh)	充電能量 (mWh)	放電能量 (mWh)
BTD/MPT	5	4.648	4.029	8.435	3.120
	10	0.051	0.039	0.081	0.036
	15	0.033	0.021	0.043	0.021
	20	0.031	0.012	0.039	0.012
FL/PT	10	0.048	0.042	0.071	0.017

三、有機液流電池系統穩定度測試

3-1 單電池充放電穩定度測試

BTD/MPT 電解液系統在單電池充放電測試中展現良好的效能表現，故在此將進行充放電穩定度測試，重要電池系統參數如下所述：電解液採用 0.1 M BTD/0.1 M MPT/1.0 M TEABF₄/DMF，電極為 2 片 4 cm² 的石墨氈，隔離膜為 Celgard 2500，幫浦流速為 50 ml min⁻¹，充放電電流密度為 5 mA cm⁻²，循環充放電圈數為 100 圈。

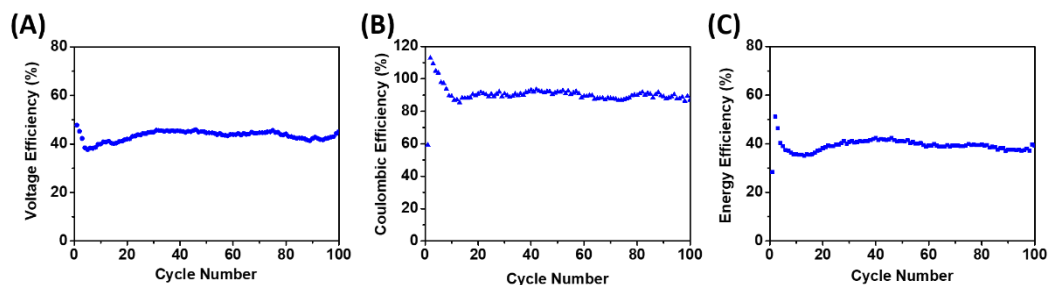


圖 11、BTD 與 MPT 單電池充放電 100 圈穩定度測試之各項效率表現 (5 mA cm⁻²)。(A) 伏特效率、(B) 庫倫效率、(C) 能量效率。

由圖 11 可知 BTD/MPT 電解液單電池測試之伏特效率、庫倫效率及能量效率隨充放電圈數的變化。首先在伏特效率部份，除了第 1 圈充放電可達最高的 47.8%外，其後呈現逐圈下降，直到第 10 圈起才逐漸平穩在 40%~45%，經過 100 圈充放電後的伏特效率約 45.2%，與第一圈相較僅衰退了 2.6%，顯示此電解液的優良電化學穩定性。在庫倫效率方面，第一圈僅有 59.3%，然而在 2~5 圈卻出現罕見超過 100%的情形，經由圖 12 之充放電曲線比較圖可知，在第 1 圈的充電階段其實充入了最多的電量，充電持續了 1847 秒，然而在放電階段卻僅維持了 1095 秒，顯示尚有許多電並無釋放出來，造成此情況除了與液流電池內部阻抗及 BTD/MPT 電解液之導電性有關外，活性分子在電解液中的擴散阻抗較高亦可能是導致電壓在放電後期快速下降至截止電壓的原因，在此處多餘的電量推測在其後的第 2 至第 5 圈釋放出來，也因此造成在這幾圈出現放出電量高於充入電量的現象（圖 12(B)），使庫倫效率超過 100%。在圖 12(C)與圖 12(D)分別呈現的是已在進行穩定充放電的第 10 圈以及最終的第 100 圈，它們的庫倫效率分別是 89.3%與 87.1%，差異僅 2.2%，顯示在此電池系統中的 Celgard 2500 隔離膜有效地在充放電 100 圈過程中阻隔正負兩極間活性分子的滲透，不過在放電容量方面，則由第 10 圈的 6.6 庫倫，下降至第 100 圈的 4.0 庫倫，這可能與溶液中空氣分子造成活性分子不穩定有

關。在能量效率方面，可發現從第 3 圈之後漸趨穩定並持續至第 100 圈結束，其中前 3 圈的平均能量效率為 41.9%，最後 3 圈的平均能量效率為 38.7%，維持率可達 92.4%，明顯高於目標所設定的 90%，顯示 BTD/MPT 電解液系統具備良好充放電穩定性，也證實了本液流電池系統未來高度的應用價值。

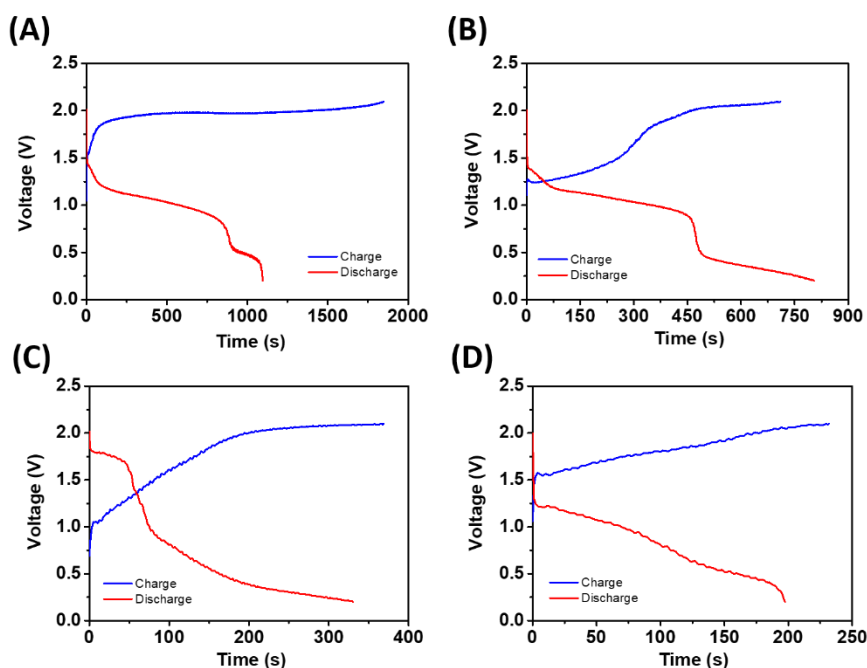


圖 12、BTB 與 MPT 單電池穩定度測試之不同圈數充電與放電曲線比較圖 (5 mA cm^{-2})。(A) 第 1 圈、(B) 第 2 圈、(C) 第 10 圈、(D) 第 100 圈。

3-2 單電池穩定度測試前後電解液之光譜學分析

經過單電池充放電穩定度測試後，我們想解放電容量出現下降的情形是否與 BTB/MPT 電解液的材料本質變化有任何關連，故在此將利用光譜學的方式來針對穩定度測試前後的電解液進行

分析，此處所使用的技術為紫外線/可見光（UV-Vis）光譜法以及傅立葉轉換紅外線（FTIR）光譜法。

紫外線/可見光（UV-Vis）光譜法是一種以波長在紫外光與可見光區段的連續光譜照射樣品，因其中不同分子具備相異的電子鍵結，故會吸收不同波長的光使電子進行軌域躍遷，藉由分析此吸收光譜可協助判斷樣品之官能基與組成。圖 13 為單電池穩定度測試前後 BTM/MPT 電解液的 UV-Vis 吸收光譜，首先我們可發現正極電解液與負極電解液能夠吸收 250-350 nm 波長的光線，原因乃其中的 BTM 與 MPT 活性分子結構皆存在苯環 π 鍵，在 π 鍵分子軌域的電子會吸收此波長的光而躍遷至 π^* 分子軌域，進而出現吸收峰；此外，因為進行單電池充放電前正負極皆使用相同的電解液，因此峰形完全相同，在此處也附上只加入 BTM 或 MPT 活性分子的電解液之吸收光譜作為比較參考，由圖可知 BTM 相較於 MPT 在此波長範圍具有更高的吸光度。待進行了 100 圈的單電池充放電穩定度測試後，我們可發現兩極都有發生吸收峰形略偏向長波長且呈現更加平坦的情況發生，這可能與電解液內存在的 MPT 有關，文獻指出[33]，MPT 分子中氮原子的對位（*para position*）可能會受到親核攻擊，進而形成二聚體或寡聚體，這些二聚體或寡聚體因為存在更多延伸的 π 鍵而可能吸收更高波長的光，進而導致峰形偏向長波長區，此現象在充放電多圈的電解液發現乃因為電

化學反應中電子轉移持續在分子間發生，因此產生易遭受親核攻擊的 MPT 自由基陽離子所致。由此推測，多圈充放電後之放電容量下降應與此現象有所關聯。

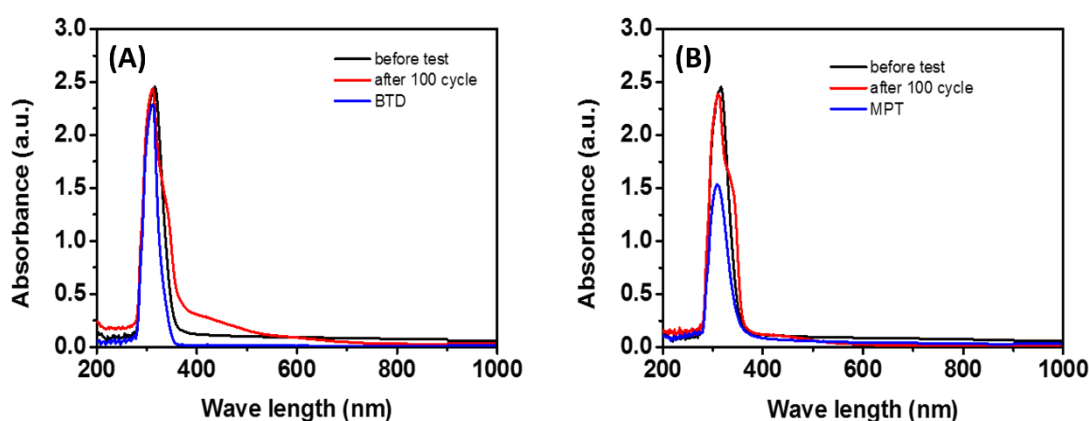


圖 13、單電池穩定度測試前後之 BTD/MPT 電解液的 UV-Vis 吸收光譜。(A) 負極電解液與 (B) 正極電解液。

傅立葉轉換紅外線 (FTIR) 光譜法是一種利用不同能量的紅外線光束照射樣品，因不同分子具有的官能基與鍵結不同而會吸收不同頻率的光線，導致其進行轉動或振動等運動狀態躍遷至激發態，如此即可藉由偵測入射紅外光強度的減弱狀況來獲得吸收度，將不同波數的入射光與其相對應之吸收度繪製成的曲線，即為紅外線吸收光譜。本研究希望利用此分析技術來了解 BTD/MPT 電解液在經過 100 圈單電池充放電循環後，是否依舊保持成份的穩定。由圖 14 可知，在進行充放電之前，正極與負極因為使用一樣的電解液故光譜都完全相同，其中可在 $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ 、 $1310\text{-}1360$

cm^{-1} 、 $1430\text{-}1470\text{ cm}^{-1}$ 、 $1600\text{-}1670\text{ cm}^{-1}$ 、 $2950\text{-}2970\text{ cm}^{-1}$ 處分別發現由 C-C 骨架振動、芳香環三級胺 C-N 伸縮振動、甲基 C-H 非對稱彎曲振動、芳香環 C-C 伸縮振動、甲基 C-H 非對稱伸縮振動所造成的吸收峰[34]，而與未加入活性分子的 TEABF₄/DMF 溶液相較，最大的差異在於 661 cm^{-1} 與 760 cm^{-1} 具有吸收峰的存在，這兩個峰是由於芳香化合物與異質芳香化合物的 C-H 面外彎曲振動(out-of-plane bending vibration) 所造成[35]。在經過充放電 100 圈後，原先在 661 cm^{-1} 與 760 cm^{-1} 的吸收峰消失無蹤，原因可能是過程中形成的 MPT 自由基陽離子之氮原子在對位 (*para position*) 無取代基，導致較易受到親核攻擊而形成二聚體或寡聚體，如此一來，原先存在於氮原子對位的氫原子就被其他基團所取代，至於原先位在鄰位 (*ortho position*) 與間位 (*meta position*) 的氫原子也會因為大型基團之連接而阻礙其 C-H 面外彎曲振動，因此便無法在光譜上該位置觀測到吸收峰[36]。總結 UV-Vis 與 FTIR 吸收光譜的結果，經過單電池穩定度測試後，MPT 活性分子部份呈現二聚體或寡聚體很可能是電容量下降的原因之一，即便如此，庫倫效率、伏特效率與能量效率幾乎都沒有因為多圈充放電而出現衰退情形，顯示此 BTM/MPT 電解液系統仍然極具開發與應用潛力。

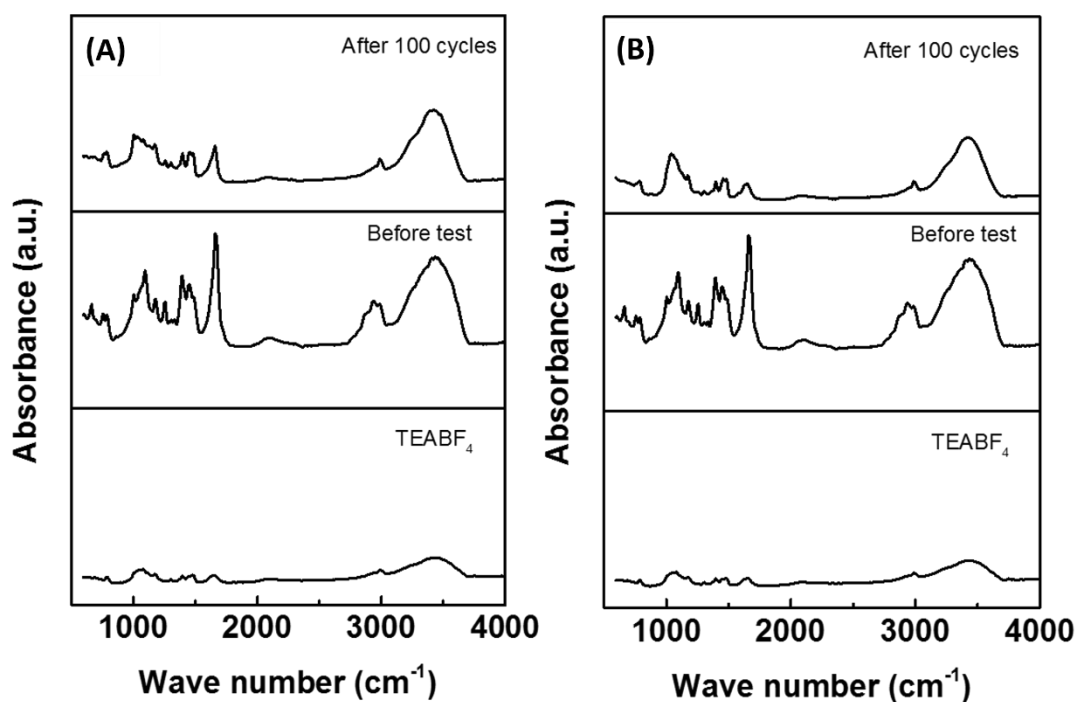


圖 14、單電池穩定度測試前後之 BTM/MPT 電解液的 FTIR 吸收光譜。(A) 負極電解液與 (B) 正極電解液。

表 2 彙整了本研究之 BTM/MPT 電池系統與其它非水相有機液流電池的效能表現，在庫倫效率方面，BTM/MPT 電池系統表現優良，顯示 BTM/MPT 活性分子在充放電過程中具高度穩定性且隔離膜發揮適當之阻隔效果所致；在伏特效率與能量效率方面，BTM/MPT 電池系統表現並不突出，與其他系統最大差異除了活性分子不同之外，所使用的溶劑也有所差別，這些文獻多半使用 ACN 而非 DMF 作為溶劑，加上不同之輔助電解質，影響了內阻高低進而造成電池系統不同的效能表現。此比較結果雖因系統變因較多而僅供參考，但確實暗示我們未來若要優化 BTM/MPT 電解液效

能，更多類型溶劑與輔助電解質之交叉測試將是一可行方向。

表 2、BTD/MPT 電池系統與其它文獻之非水相有機液流電池效能彙整表

正極/負極	輔助電解質/溶劑	電壓(V)	電流密度 (mA cm ⁻²)	CE(%)	VE(%)	EE(%)	電極面積 (cm ²)	文獻
0.1 M Fc/AB	0.5 M LiTFSI/DMF	2.08	0.2	99.5	-	-	4	[1]
0.005 M 2-Me+/phthalimide based	0.5 M TBAPF ₆ /ACN	3.2	10	83	83	70	-	[37]
0.1 M DBMMB/BZNSN	1 M TEATFSI/ACN	2.6	40	89	87.8	78.3	4	[27]
0.005 M DBB/44MBP	0.5 M TEAPF ₆ /ACN	2.97	1	72	47	34	4	[38]
0.05 M BMMB	0.5 M TEABF ₄ /ACN	2.2	40	85	82	70	4	[39]
0.1 M MPT/ BTD	1.0 M TEABF ₄ /DMF	2.23	5	86.7	46.1	40.0	4	本研究

參、主要發現與結論

有機氧化還原液流電池可藉由使用有機化合物作為氧化還原活性分子，利用其更寬的電化學視窗來提高工作電壓與能量密度。氧化還原活性有機材料具有成本較低、結構多樣、安全性與化學穩定性高等特點，不過實際在進行分子選擇上，除了考量反應活性與理論電位外，在常見的輔助電解質及溶劑中之溶解度與穩定性亦十分重要。

本計畫在第一階段研究選擇了 AB、FL、Ph、BTD、PT、MPT、TEMPO 等具開發潛力之活性分子進行電化學活性測試，在輔助電解質 TEABF₄ 與溶劑 ACN 或 DMF 的環境中，AB/TEMPO、Ph/TEMPO、FL/PT、BTD/MPT 的正負極分子組合分別擁有 2.02 V、2.17 V、2.33 V 與 2.23 V 的電池電壓，進一步以氧化還原峰電流高低與對稱性、不同掃描速率之峰變化進行評估可發現，FL/PT 與 BTD/MPT 的組合具備較為優異的電化學活性（表 3）。在第二階段中針對良好電化學活性的 FL/PT 與 BTD/MPT 電解液進行電化學穩定度測試，其中 FL/PT 電解液的氧化還原峰隨著循環伏安法掃描圈數增加而明顯衰退，而 BTD/MPT 電解液之氧化還原峰間距幾乎無增加，顯示其高度的電化學穩定性；在單電池充放電測試方面，於電流密度 10 mA cm⁻² 的情況下，FL/PT 之能量效率僅

23.9%，BTD/MPT 之能量效率則達到 44.4%，明顯擁有較佳之電池效能表現，此結果也與電化學活性測試結果吻合。在第三階段的 BTD/MPT 電解液單電池穩定度測試中，於 5 mA cm^{-2} 電流密度下進行充放電 100 圈，最初三圈的平均能量效率為 41.9%，最終 3 圈的平均能量效率為 38.7%，維持率可達到 92.4%，明顯高於目標所設定的 90%；此外，藉由 UV-Vis 吸收光譜在 250-350 nm 吸收峰形略偏向長波長且更加平坦，以及 FTIR 吸收光譜在 661 cm^{-1} 與 760 cm^{-1} 吸收峰之消失推測，電解液之 MPT 活性分子在單電池充放電 100 圈後應部份呈現二聚體或寡聚體的型態，且可能是造成放電容量下降的原因之一。

本研究成果將投稿至國際期刊與國內研討會論文各 1 篇，參照表 4 與表 5 本階段的研究量化指標與查核點說明，所設定之查核目標皆已達成，這顯示本計畫已成功開發出穩定之有機液流電池電解液，且藉由光譜學分析結果亦對其長期充放電後之變化有所了解，此研究結果已投稿至 Journal of Energy Storage 國際期刊，同時也已被中國材料科學學會 111 年年會 (MRS-T 2022) 接受進行論文發表，相信本 BTD/MPT 之新型液流電池系統研究對於未來持續開發高效能有機液流電池系統能提供諸多正面資訊。

根據本研究結果所得資訊，未來若欲提高有機液流電池效能，

在正極有機活性分子的選用方面，可搜尋在 MPT 氮原子對位(*para position*) 具有官能基之衍生分子，如此或許可避免因為親核攻擊而導致二聚體或寡聚體的產生，進而使其電容量與效能更加穩定；另一方面，亦可針對隔離膜所造成正負極兩側電解質濃度變化進行了解與狀況改善，這應對於改善電池效能衰退有所幫助；此外，為了有效提高電池伏特效率與能量效率，較大孔徑與孔隙率的隔離膜之選用十分關鍵(例如當前尚未進口之 Daramic 175 隔離膜)，預期如此將能有效降低離子在隔離膜兩邊傳導時的阻抗；最後，有機電解液因為在空氣中較易受水氣與氧氣影響而降低效能，故未來在電池操作時若在惰性氣氛中進行，應會有更加穩定且良好之效能。

最後，關於有機液流電池技術之長期應用發展策略，可大致分為以下三個部份：電解液系統開發、電池電堆參數建立、商業化成本分析。第一部份乃進行高潛力電解液系統開發，篩選指標須依據開發案的動機與目標來進行訂定，以本案為例，為了提高液流電池之工作電壓與能量密度，篩選指標就以電池之電壓、電化學活性及穩定性為主，因此才會有 AB/TEMPO、Ph/TEMPO、FL/PT、BTD/MPT 這 4 種電解液組合被發掘與選擇，在經過一連串效能測試後，BTD/MPT 電解液組合表現出眾故擁有繼續研究開發之價值，至於 AB/TEMPO、Ph/TEMPO、FL/PT 因為在此篩選條件下表現平

庸，故暫不具備後續應用之發展性。第二部分為電池電堆參數建立，因為電解液屬於有機溶劑，因此無論在電池的框架、流道、隔離膜等配件都有別於水相液流電池，以本案為例，DMF 溶劑對於部份塑膠具腐蝕性，因此不建議以一般水相液流電池電堆進行操作測試，否則可能導致嚴重毀損，須改採用 PTFE 這類材質之系統較為合適，待有機液流電池電堆系統建立後，方能真正進行 BTD/MPT 電解液之中型規模（pilot-scale）測試，進而依據其效能極限（例如：工作電壓、最大功率輸出，運作壽命等）來衡量其應用價值。第三部分為商業化成本分析，當有機液流電池系統的效能大致符合需求，成本效益是否足夠支持大量生產零組件乃重點所在，液流電池系統成本最主要來自於電解液與電堆本體，有別於供應鏈成熟的全鈳液流電池電解液，有機液流電池無論在有機活性分子、輔助電解質、溶劑等，供貨來源皆須從頭建立，無論是以量制價或是由既有產線中之副產物加工皆可，能將電解液每公升單價壓至低於鈳電解液才具備價格競爭力，但若僅如同實驗室規模進行高純度電解液調配，將因成本過高而無法進行商業化應用。在本案現有的測試系統中，僅達到電解液系統開發之目標，尚無法評估新材料之長期發展機會及經濟性，未來若能完成電池電堆參數建立與商業化成本分析，相信所取得的資訊將有助於我們正確判斷目標有機液流電池系統之長期發展性與經濟價值，並幫助國內

液流電池系統發展務實地向前邁進一大步。

表 3、四種電解液組合之優缺點比較

	AB&TEMPO	Ph&TEMPO	FL&PT	BTD&MPT
優點	1. 氧化還原 對皆能順利轉換價態 2. 擁有大於 2 V 之電池電壓	1. 氧化還原 對皆能順利轉換價態 2. 擁有大於 2 V 之電池電壓	1. 氧化還原 對皆能順利轉換價態 2. 擁有大於 2 V 之電池電壓 (最高) 3. 正負極之 峰電流密度較高	1. 氧化還原 對皆能順利轉換價態 2. 擁有大於 2 V 之電池電壓(次高) 3. 正負極之 峰電流密度較高 4. 電化學反應可逆性較佳

缺點	1. 正負極之 峰電流密 度較低 2. 電化學反 應可逆性 較差	1. 正負極之 峰電流密 度較低 2. 電化學反 應可逆性 較差	1. 正極分子 存在 3 種氧 化態，價態 轉換穩定性 尚待確認	
----	---	---	--	--

表 4、本研究重要量化指標

執行時間	項目	量化指標內容
第 2 季 (4/1-5/31)	開發最適之 正極與負極 有機電解液	1. 文獻回顧與實驗方法設計 2. 完成開發最適之正極與負極有機電 解液 (電解液性質：半電池組合之電池電 壓大於 2 V)

第 3 季 (6/1-8/31)	有機電解液 進階效能測 試	1. 完成有機電解液電化學活性穩定度測試 (電解液性質:循環伏安法 100 圈後, 反應峰分離增加小於 5%) 2. 完成單電池充放電測試 (單電池測試: 能量效率大於 40% (10-20 mA cm⁻²))
第 4 季 (9/1-11/15)	有機液流電 池系統穩定 度測試	1. 完成單電池充放電穩定度測試 (單電池測試 100 圈後, 其能量效率仍保有前 3 圈平均的 90%以上) 2. 完成單電池穩定度測試前後電解液之光譜學分析 3. 完成年度計畫中之工作 (國際期刊論文 1 篇、國內研討會論文 1 篇)
備註	1. 效率計算公式如式 1~式 3 所示。	

表 5、本研究預定進度與查核點說明

年月 工作項目	111 年							
	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10月	11月
文獻回顧與整理分析								
設備與實驗方法設計								
開發最適之正極與負極有機電解液		※						
有機電解液進階效能測試					※			
有機液流電池系統穩定度測試								
撰寫結案報告								※
工作進度估計百分比 (累 積 數)	15%	30%	45%	60%	70%	80%	90%	100%
預 定 查 核 點	第 2 季(4/1-5/31)：(1)文獻回顧與實驗方法設計； (2)完成開發最適之正極與負極有機電解液(電解液性質：半電池組合之電池電壓大於 2 V) 第 3 季(6/1-8/31)：(1)完成有機電解液電化學活性穩定度測試(電解液性質：循環伏安法 100 圈後，反應峰分離增加小於 5%)；(2)完成單電池充放電測試(單電池測試：能量效率大於 40% (10-20 mA cm⁻²)) 第 4 季(9/1-11/15)：(1)完成單電池充放電穩定度測試(單電池測試 100 圈後，其能量效率仍保有前 3 圈平均的 90%以上)；(2)完成單電池穩定度測試前後電解液之光譜學分析；(3)完成年度計畫中之							

	工作：國際期刊論文 1 篇、國內研討會論文 1 篇。
說明：1.工作項目請視計畫性質及需要自行訂定。預定進度以粗線表示其起迄日期。 2.「工作進度百分比」欄係為配合管考作業所需，累積百分比請視工作性質就以下因素擇一估計訂定：（1）工作天數，（2）經費之分配，（3）工作量之比重，（4）擬達成目標之具體數字。 3.每季之「預定查核點」，請在條形圖上標明※符號，並在「預定查核點」欄具體註明關鍵性工作要項。	

肆、參考文獻

1. Zhang, L.; Qian, Y.; Feng, R.; Ding, Y.; Zu, X.; Zhang, C.; Guo, X.; Wang, W.; Yu, G. Reversible redox chemistry in azobenzene-based organic molecules for high-capacity and long-life nonaqueous redox flow batteries. *Nature Communications* **2020**, *11*, 3843.
2. Kabtamu, D.M.; Chen, J.-Y.; Chang, Y.-C.; Wang, C.-H. Electrocatalytic activity of nb-doped hexagonal wo₃ nanowire-modified graphite felt as a positive electrode for vanadium redox flow batteries. *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4*, 11472-11480.
3. Duan, W.; Huang, J.; Kowalski, J.A.; Shkrob, I.A.; Vijayakumar, M.; Walter, E.; Pan, B.; Yang, Z.; Milshtein, J.D.; Li, B., *et al.* "Wine-dark sea" in an organic flow battery: Storing negative charge in 2,1,3-benzothiadiazole radicals leads to improved cyclability. *ACS Energy Letters* **2017**, *2*, 1156-1161.
4. Luca, O.R.; Gustafson, J.L.; Maddox, S.M.; Fenwick, A.Q.; Smith, D.C. Catalysis by electrons and holes: Formal potential scales and preparative organic electrochemistry. *Organic Chemistry Frontiers* **2015**, *2*, 823-848.
5. Uddin, M.; Romlie, M.F.; Abdullah, M.F.; Tan, C.; Shafiullah, G.M.; Bakar, A.H.A. A novel peak shaving algorithm for islanded microgrid using battery energy storage system. *Energy* **2020**, *196*, 117084.
6. Li, M.; Case, J.; Minteer, S.D. Bipolar redox-active molecules in non-aqueous organic redox flow batteries: Status and challenges. *ChemElectroChem* **2021**, *8*, 1215-1232.
7. Peng, H.; Yu, Q.; Wang, S.; Kim, J.; Rowan, A.E.; Nanjundan, A.K.; Yamauchi, Y.; Yu, J. Molecular design strategies for electrochemical behavior of aromatic carbonyl compounds in organic and aqueous electrolytes. *Advanced Science* **2019**, *6*, 1900431.
8. Wei, X.; Xu, W.; Huang, J.; Zhang, L.; Walter, E.; Lawrence, C.; Vijayakumar, M.; Henderson, W.A.; Liu, T.; Cosimbescu, L., *et al.* Radical compatibility with nonaqueous electrolytes and its impact on an all-organic redox flow battery.

Angewandte Chemie International Edition **2015**, *54*, 8684-8687.

9. Kwon, G.; Lee, K.; Lee, M.H.; Lee, B.; Lee, S.; Jung, S.-K.; Ku, K.; Kim, J.; Park, S.Y.; Kwon, J.E., *et al.* Bio-inspired molecular redesign of a multi-redox catholyte for high-energy non-aqueous organic redox flow batteries. *Chem* **2019**, *5*, 2642-2656.
10. Kwon, G.; Lee, S.; Hwang, J.; Shim, H.-S.; Lee, B.; Lee, M.H.; Ko, Y.; Jung, S.-K.; Ku, K.; Hong, J., *et al.* Multi-redox molecule for high-energy redox flow batteries. *Joule* **2018**, *2*, 1771-1782.
11. Li, Z.; Li, S.; Liu, S.; Huang, K.; Fang, D.; Wang, F.; Peng, S. Electrochemical properties of an all-organic redox flow battery using 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy and n-methylphthalimide. *Electrochemical and Solid-State Letters* **2011**, *14*, A171.
12. Wei, X.; Duan, W.; Huang, J.; Zhang, L.; Li, B.; Reed, D.; Xu, W.; Sprenkle, V.; Wang, W. A high-current, stable nonaqueous organic redox flow battery. *ACS Energy Letters* **2016**, *1*, 705-711.
13. Xing, X.; Liu, Q.; Li, J.; Han, Z.; Wang, B.; Lemmon, J.P. A nonaqueous all organic semisolid flow battery. *Chemical Communications* **2019**, *55*, 14214-14217.
14. Xing, X.; Huo, Y.; Wang, X.; Zhao, Y.; Li, Y. A benzophenone-based anolyte for high energy density all-organic redox flow battery. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, *42*, 17488-17494.
15. Milton, M.; Cheng, Q.; Yang, Y.; Nuckolls, C.; Hernández Sánchez, R.; Sisto, T.J. Molecular materials for nonaqueous flow batteries with a high coulombic efficiency and stable cycling. *Nano Letters* **2017**, *17*, 7859-7863.
16. Sevov, C.S.; Brooner, R.E.M.; Chénard, E.; Assary, R.S.; Moore, J.S.; Rodríguez-López, J.; Sanford, M.S. Evolutionary design of low molecular weight organic anolyte materials for applications in nonaqueous redox flow batteries. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 14465-14472.
17. Sevov, C.S.; Hickey, D.P.; Cook, M.E.; Robinson, S.G.; Barnett, S.; Minter, S.D.; Sigman, M.S.; Sanford, M.S. Physical organic approach to persistent, cyclable, low-potential electrolytes for flow battery applications. *Journal of the*

- American Chemical Society* **2017**, 139, 2924-2927.
18. Shrestha, A.; Hendriks, K.H.; Sigman, M.S.; Minter, S.D.; Sanford, M.S. Realization of an asymmetric non-aqueous redox flow battery through molecular design to minimize active species crossover and decomposition. *Chemistry – A European Journal* **2020**, 26, 5369-5373.
 19. Vaid, T.P.; Sanford, M.S. An organic super-electron-donor as a high energy density negative electrolyte for nonaqueous flow batteries. *Chemical Communications* **2019**, 55, 11037-11040.
 20. Huang, J.; Cheng, L.; Assary, R.S.; Wang, P.; Xue, Z.; Burrell, A.K.; Curtiss, L.A.; Zhang, L. Liquid catholyte molecules for nonaqueous redox flow batteries. *Advanced Energy Materials* **2015**, 5, 1401782.
 21. Narayana, K.A.; Casselman, M.D.; Elliott, C.F.; Ergun, S.; Parkin, S.R.; Risko, C.; Odom, S.A. N-substituted phenothiazine derivatives: How the stability of the neutral and radical cation forms affects overcharge performance in lithium-ion batteries. *ChemPhysChem* **2015**, 16, 1179-1189.
 22. Kaur, A.P.; Holubowitch, N.E.; Ergun, S.; Elliott, C.F.; Odom, S.A. A highly soluble organic catholyte for non-aqueous redox flow batteries. *Energy Technology* **2015**, 3, 476-480.
 23. Milshtein, J.D.; Kaur, A.P.; Casselman, M.D.; Kowalski, J.A.; Modekrutti, S.; Zhang, P.L.; Harsha Attanayake, N.; Elliott, C.F.; Parkin, S.R.; Risko, C., *et al.* High current density, long duration cycling of soluble organic active species for non-aqueous redox flow batteries. *Energy & Environmental Science* **2016**, 9, 3531-3543.
 24. Kowalski, J.A.; Casselman, M.D.; Kaur, A.P.; Milshtein, J.D.; Elliott, C.F.; Modekrutti, S.; Attanayake, N.H.; Zhang, N.; Parkin, S.R.; Risko, C., *et al.* A stable two-electron-donating phenothiazine for application in nonaqueous redox flow batteries. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, 5, 24371-24379.
 25. Sevov, C.S.; Samaroo, S.K.; Sanford, M.S. Cyclopropenium salts as cyclable, high-potential catholytes in nonaqueous media. *Advanced Energy Materials* **2017**, 7, 1602027.

26. Xu, D.; Zhang, C.; Zhen, Y.; Li, Y. Ferrocene/phthalimide ionic bipolar redox-active molecule for symmetric nonaqueous redox flow batteries. *ACS Applied Energy Materials* **2021**, *4*, 8045-8051.
27. Yuan, J.; Zhang, C.; Zhen, Y.; Zhao, Y.; Li, Y. Enhancing the performance of an all-organic non-aqueous redox flow battery. *Journal of Power Sources* **2019**, *443*, 227283.
28. Rawashdeh, A.M.M. Computing the redox potentials of phenothiazine and n-methylphenothiazine. *Abhath Al-Yarmouk* **2005**.
29. Chen, H.; Zhou, Y.; Lu, Y.-C. Lithium–organic nanocomposite suspension for high-energy-density redox flow batteries. *ACS Energy Letters* **2018**, *3*, 1991-1997.
30. Hu, B.; Hu, M.; Luo, J.; Liu, T.L. A stable, low permeable tempo catholyte for aqueous total organic redox flow batteries. *Advanced Energy Materials* **2022**, *12*, 2102577.
31. Acker, P.; Rzesny, L.; Marchiori, C.F.N.; Araujo, C.M.; Esser, B. Π -conjugation enables ultra-high rate capabilities and cycling stabilities in phenothiazine copolymers as cathode-active battery materials. *Advanced Functional Materials* **2019**, *29*, 1906436.
32. Wang, X.; Chai, J.; Jiang, J.J. Redox flow batteries based on insoluble redox-active materials. A review. *Nano Materials Science* **2021**, *3*, 17-24.
33. Kaur, A.P.; Ergun, S.; Elliott, C.F.; Odom, S.A. 3,7-bis(trifluoromethyl)-n-ethylphenothiazine: A redox shuttle with extensive overcharge protection in lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 18190-18193.
34. Nandiyanto, A.B.D.; Oktiani, R.; Ragadhita, R. How to read and interpret ftir spectroscopy of organic material. *Indonesian Journal of Science and Technology* **2019**, *4*, 97-118.
35. Silverstein, R.M.; Bassler, G.C. Spectrometric identification of organic compounds. *Journal of Chemical Education* **1962**, *39*, 546.
36. Ergun, S.; Elliott, C.F.; Kaur, A.P.; Parkin, S.R.; Odom, S.A. Overcharge performance of 3,7-disubstituted n-ethylphenothiazine derivatives in lithium-

- ion batteries. *Chemical Communications* **2014**, 50, 5339-5341.
37. Yan, Y.; Robinson, S.G.; Sigman, M.S.; Sanford, M.S. Mechanism-based design of a high-potential catholyte enables a 3.2 v all-organic nonaqueous redox flow battery. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, 141, 15301-15306.
38. Huo, Y.; Xing, X.; Zhang, C.; Wang, X.; Li, Y. An all organic redox flow battery with high cell voltage. *RSC Advances* **2019**, 9, 13128-13132.
39. Liu, B.; Tang, C.W.; Zhang, C.; Jia, G.; Zhao, T. Cost-effective, high-energy-density, nonaqueous nitrobenzene organic redox flow battery. *Chemistry of Materials* **2021**, 33, 978-986.