



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

채 정 현 교수 지도  
석사학위 청구논문

수계 유기 레독스 흐름 전지용  
유기 활물질의 설계 및 합성

2024

성신여자대학교 대학원  
화 학 과  
김 미 송

수계 유기 레독스 흐름 전지용  
유기 활물질의 설계 및 합성

채 정 현 교수 지도

이 논문을 석사학위논문으로 제출함

2024년 7월

성신여자대학교 대학원

화 학 과

김 미 송

# 인준서

김미송의 석사학위 논문으로 인준함

2024년 7월

심사위원장 이 지연 (서명 또는 인)

심사위원 채정현 (서명 또는 인)

심사위원 박소현 (서명 또는 인)

성신여자대학교 대학원

## 논문개요

재생에너지 사용에 대한 수요가 증가함에 따라 친환경적인 에너지 저장 장치의 수요가 증가하고 있다. 다양한 에너지 저장 장치들 중 RFB(레독스 흐름 전지)는 대규모 에너지의 저장 가능성, 전력과 에너지의 독립적인 사용 가능성, 안정성 등을 이유로 하여 높은 잠재력을 가지고 있다. 가장 활발하게 연구가 진행중인 VRFB(바나듐 레독스 흐름 전지)는 높은 전위값을 가진다는 장점이 있지만, 독성이 있고 가격이 비싸다는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 무독성, 저렴한 가격, 안전성을 이유로 수계 조건에서 유기 분자를 활물질로 사용하는 AORFB(수계 유기 레독스 흐름전지)를 가동함을 목적으로 하여 음극 활물질과 양극 활물질을 합성하였다.

양극 활물질로는 TEMPO를 모체로 활용하여 linker와 solubilizing moiety를 연결하여 TEMPO 유도체를 합성하였다. TEMPO는 N-oxyl 화합물의 대표적인 예시로, RFB에서 양극 활물질로서 다양하게 사용되고 있다.

음극 활물질로는 Viologen 및 9-fluorenone을 모체로 하여 합성하였다. Viologen은 음극 활물질로 사용되는 물질로, 높은 안정성과 용해도, 낮은 산화-환원 전위값을 갖는 장점이 있다. 또한 9-fluorenone은 비수

계 RFB에서 주로 활용되는 활물질이지만, 본 연구에서는 수계 조건에서 사용함을 목적으로 합성하였다.

합성한 활물질의 용해도를 측정하고, 수용액에서 산화-환원 활성을 확인하였다. 산화-환원 활성을 띠는 활물질은 스케일 업을 통해 대량 합성을 진행하였고, 고농도로 배터리를 가동하였다.

## Abbreviations

Throughout this dissertation, various abbreviations have been employed to save space. For convenience, a comprehensive list of abbreviations has been compiled for easy reference.

RFB	Redox flow battery
AORFB	Aqueous Organic Redox Flow Battery
TEMPO	2,2,6,6, –tetramethylpiperidine–1–oxyl
CE	Coulombic Efficiency
VE	Voltage Efficiency
EWG	Electron withdrawing group.
9FL	9–Fluorenone
CV	Cyclic voltammetry
S.M.	Solubilizing moiety
DMF	N,N–Dimethylformamide
MeOH	Methanol

DCM	Aqueous Organic Redox Flow Battery
EtOH	Ethanol
BMPyr	1-Butyl-1-methylpyrrolidinium

# 목 차

논문개요

Abbreviations

I. 서론 .....	1
1. 레독스 흐름 전지.....	1
2. 유기 분자의 활물질로의 활용.....	3
II. 결과 및 고찰.....	13
1. 양극 활물질의 합성 연구.....	13
1) TEMPO 유도체의 합성 연구 및 평가.....	16
2) TEMPO 유도체의 대량 합성 및 배터리 구동.....	22
2. 음극 활물질의 합성 연구.....	47
1) Viologen 유도체 합성 및 평가.....	47
2) Viologen 유도체의 대량 합성 및 배터리 구동.....	52
3) 9-Fluorenone 유도체 합성.....	54

4) 9-Fluorenone 유도체의 대량 합성 및 배터리 구동 .....	61
III. 결론 .....	67
IV. 실험 .....	69
1. 실험기기 및 시약 .....	69
2. 실험 방법 .....	70
1) 양극 활물질의 합성 .....	70
2) 음극 활물질의 합성 .....	83
Reference .....	93
Abstract .....	99
Appendix .....	101

## List of Figures

Figure 1. 레독스 흐름 전지의 모식도 .....	2
Figure 2. AORFB에 사용되는 양극용 유기 활물질 .....	3
Figure 3. AORFB에 사용되는 음극용 유기 활물질 .....	4
Figure 4. AORFB의 활물질로서 TEMPO 유도체의 구성 요소 .....	13
Figure 5. 2와 7의 순환 전압-전류 곡선 .....	21
Figure 6. 대량 합성 대상 TEMPO 유도체 .....	23
Figure 7. 2.0M TEMPO 유도체 (1a)의 배터리 용량 .....	25
Figure 8. 2.0M TEMPO 유도체 (1a)의 배터리 효율 .....	26
Figure 9. 2.0M TEMPO 유도체 (1a)의 용량 이용률 .....	26
Figure 10. 1.0M TEMPO 유도체 (1d)의 배터리 용량 .....	31
Figure 11. 1.0M TEMPO 유도체 (1d)의 배터리 효율 .....	31

Figure 12. 1.0M TEMPO 유도체 (1d)의 용량 이용률 .....	32
Figure 13. 1.0M TEMPO 유도체 (1h)의 배터리 용량 .....	34
Figure 14. 1.0M TEMPO 유도체 (1h)의 배터리 효율 .....	35
Figure 15. 1.0M TEMPO 유도체 (1h)의 용량 이용률 .....	35
Figure 16. 1.0M TEMPO 유도체 (1j)의 배터리 용량 .....	38
Figure 17. 1.0M TEMPO 유도체 (1j)의 배터리 효율 .....	38
Figure 18. 1.0M TEMPO 유도체 (1j)의 용량 이용률 .....	38
Figure 19. 1.5M TEMPO 유도체 (1k)의 배터리 용량 .....	44
Figure 20. 1.5M TEMPO 유도체 (1k)의 배터리 효율 .....	44
Figure 21. 1.5M TEMPO 유도체 (1k)의 용량 이용률 .....	45
Figure 22. BTMAP-Vi (9) .....	47
Figure 23. 9a와 9b의 순환 전압-전류 곡선 .....	51
Figure 24. 9FL 유도체 .....	54

Figure 25. 10a의 CV(좌) 1m 10a (우) 4m 10a .....	55
Figure 26. 9FL 유도체 10b-10f의 순환 전압-전류 곡선.....	59
Figure 27. 9FL 유도체 10a, 10d의 첫 단계 생성물 .....	63
Figure 28. 9FL 유도체 (10d)의 배터리 용량 .....	64
Figure 29. 9FL 유도체 (10d)의 배터리 효율 .....	65
Figure 30. 9FL 유도체 (10d)의 배터리 용량 이용률 .....	65
Figure 31. $^1\text{H}$ NMR spectrum of 2.....	101
Figure 32. $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 2 .....	101
Figure 33. $^1\text{H}$ NMR spectrum of 3.....	102
Figure 34. $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 3 .....	102
Figure 35. $^1\text{H}$ NMR spectrum of 4.....	103
Figure 36. $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 4 .....	103
Figure 37. $^1\text{H}$ NMR spectrum of 5.....	104

Figure 38. $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 5 .....	104
Figure 39. $^1\text{H}$ NMR spectrum of 6.....	105
Figure 40. $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 6 .....	105
Figure 41. $^1\text{H}$ NMR spectrum of 7.....	106
Figure 42. $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 7 .....	106
Figure 43. $^1\text{H}$ NMR spectrum of 8.....	107
Figure 44. $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 8 .....	107
Figure 45. $^1\text{H}$ NMR spectrum of 1a .....	108
Figure 46. $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 1a.....	108
Figure 47. $^1\text{H}$ NMR spectrum of 1d.....	109
Figure 48. $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 1d.....	109
Figure 49. $^1\text{H}$ NMR spectrum of 1h.....	110
Figure 50. $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 1h.....	110

Figure 51. $^1\text{H}$ NMR spectrum of 1j.....	111
Figure 52. $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 1j.....	111
Figure 53. $^1\text{H}$ NMR spectrum of 1k.....	112
Figure 54. $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 1k.....	112
Figure 55. $^1\text{H}$ NMR spectrum of 9.....	113
Figure 56. $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 9.....	113
Figure 57. $^1\text{H}$ NMR spectrum of 9a.....	114
Figure 58. $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 9a.....	114
Figure 59. $^1\text{H}$ NMR spectrum of 9b.....	115
Figure 60. $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 9b.....	115
Figure 61. $^1\text{H}$ NMR spectrum of 9c.....	116
Figure 62. $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 9c.....	116
Figure 63. $^1\text{H}$ NMR spectrum of 9d.....	117

Figure 64. $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 9d.....	117
Figure 65. $^1\text{H}$ NMR spectrum of 9e.....	118
Figure 66. $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 9e.....	118
Figure 67. $^1\text{H}$ NMR spectrum of 10a.....	119
Figure 68. $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 10a.....	119
Figure 69. $^1\text{H}$ NMR spectrum of 10b.....	120
Figure 70. $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 10b.....	120
Figure 71. $^1\text{H}$ NMR spectrum of 10c.....	121
Figure 72. $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 10c.....	121
Figure 73. $^1\text{H}$ NMR spectrum of 10d.....	122
Figure 74. $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 10d.....	122
Figure 75. $^1\text{H}$ NMR spectrum of 10e.....	123
Figure 76. $^{13}\text{C}$ NMR spectrum of 10e.....	123

Figure 77.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 10f.....124

Figure 78.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 10f.....124

## List of Tables

Table 1. TEMPO 유도체의 예시 .....	6
Table 2. Viologen 유도체의 예시.....	9
Table 3. TEMPO/Viologen 기반 AORFB 의 성능.....	10
Table 4. RFB 에서 Fluorenone 의 활물질로서의 성능.....	12
Table 5. AORFB 활물질 후보 TEMPO 유도체.....	14
Table 6. 합성한 TEMPO 유도체들의 용해도 비교.....	20
Table 7. 1a 의 스케일 업.....	24
Table 8. 1d 합성을 위한 반응조건 최적화.....	28
Table 9. 1d 의 스케일 업.....	30
Table 10. 1h 의 스케일 업.....	33
Table 11. 1j 의 스케일 업.....	37

Table 12. 1k 합성을 위한 반응조건 최적화.....	41
Table 13. 1k 의 스케일 업.....	43
Table 14. TEMPO 유도체의 배터리 구동 결과.....	46
Table 15. Viologen 유도체들의 용해도 비교.....	50
Table 16. BTMAP-Vi(9)의 스케일 업.....	53
Table 17. 9FL 유도체의 용해도 비교.....	58
Table 18. 9FL 유도체(10a)의 스케일 업.....	62
Table 19. 9FL 유도체(10d)의 스케일 업.....	63

# I. 서론

## 1. 레독스 흐름 전지

재생에너지 사용에 대한 수요가 증가함에 따라 친환경적인 에너지 저장 장치의 수요가 증가하고 있다.<sup>1</sup> 다양한 에너지 저장 장치들 중 RFB(Redox flow battery)는 전기 에너지를 전력망에 공급할 수 있는 형태로 저장하는 전지이다. RFB는 리튬 이온 배터리(LIB)에 비해 저렴한 가격, 전력과 에너지의 독립적인 사용 가능성, 장시간 대용량으로 배터리를 가동할 수 있다는 장점이 있어 대규모 에너지 저장장치(ESS)로 관심을 받고 있다.<sup>3-4</sup>

RFB는 전해액 탱크, 전지, 펌프로 구성되어 있다 (Figure 1).<sup>2</sup> 전해액 탱크에는 음극 활물질과 양극 활물질이 분리되어 전해질 상태로 녹아서 저장되어 있다. 펌프는 전해액 탱크에 있는 활물질을 전지로 펌핑하는 역할을 한다. 전지는 배터리의 엔진으로, 분리막이 존재하여 펌핑된 음극과 양극 전해질이 서로 섞이지 않도록 한다.<sup>5</sup> RFB의 전해액 탱크에 들어가는 활물질은 다양하게 연구되어왔다.

RFB의 종류는 수계 RFB와 비수계 RFB로 나눌 수 있다. 비수계 RFB의 경우 물의 전기분해에 영향을 받지 않아 높은 전위값을 갖는 장점이 있다. 반면 가연성으로 인한 안정성 문제가 있다. 따라서 이러한 문제점을 극복하기 위한 대안으로 수계 RFB가 관심을 받고 있다. 수계 RFB에 사용 가능한 활물질로는 Iron/Chromium (Fe/Cr), Bromine/polysulfide, Vanadium/bromine, All-Vanadium RFB, Zn/Bromine 등이 연구되었다.<sup>6-8, 25</sup>

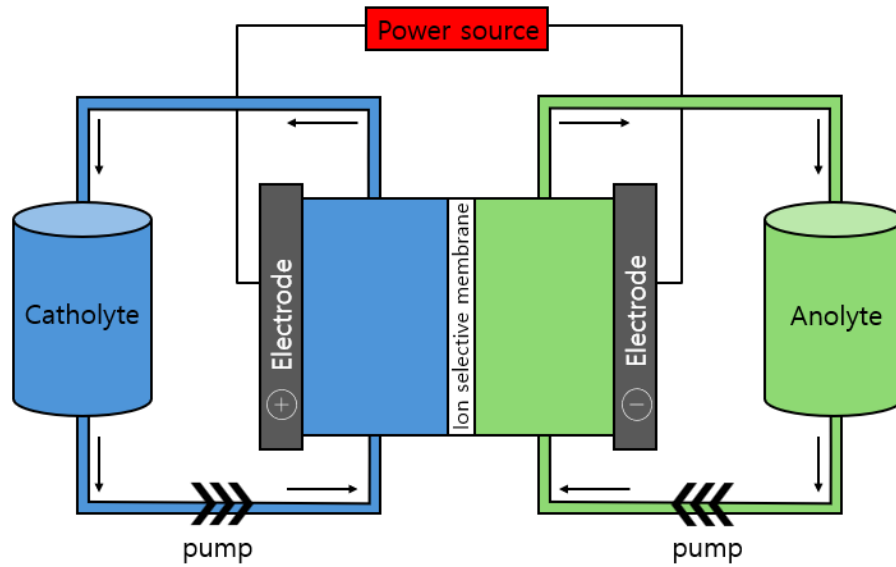


Figure 1. 레독스 흐름 전지의 모식도

이중 가장 상용화된 RFB는 Vanadium RFB (VRFB)이다.<sup>9-11</sup> VRFB는 높은 에너지 밀도,<sup>12-14</sup> 이온 교환막에서의 vanadium 이동으로 인한 오염 제한<sup>15-17</sup> 등의 장점이 있다. 반면, 제한적인 배터리 가동 온도,<sup>18</sup> 높은 산화성으로 인한 분리막의 산화,<sup>19</sup> 산화 과정에서 발생하는 가스로 인한 배터리 효율의 저하,<sup>20-24</sup> 비싼 가격 등으로 인한 문제점이 있다.<sup>26</sup>

따라서 이러한 문제점을 극복하기 위해 수계 조건에서 유기 전기 활성 분자를 사용하는 Aqueous Organic Redox Flow Battery (AORFB)가 고안되었다.<sup>25</sup> AORFB는 불연성인 수용액을 사용하기 때문에 안전하며,<sup>26</sup> 비용의 효율성,<sup>27</sup> 다양한 물질의 합성 가능성, 2개의 전자를 사용할 수 있는 2전자 저장장치로서의 장점을 가지고 있다.<sup>28</sup>

## 2. 유기 분자의 RFB 활물질로의 활용

AORFB에 사용되는 활물질로 다양한 유기 분자들이 이용되었다. 현재까지 catholyte 물질로는 TEMPO, ferrocene, phenothiazine과 같은 화합물이 활용되었다 (Figure 2).<sup>29-30</sup> Anolyte 물질로는 Viologen, Fluorenone, Quinone, Benzophenone, phenazine 등의 물질이 연구되었다 (Figure 3).<sup>31-</sup>

33

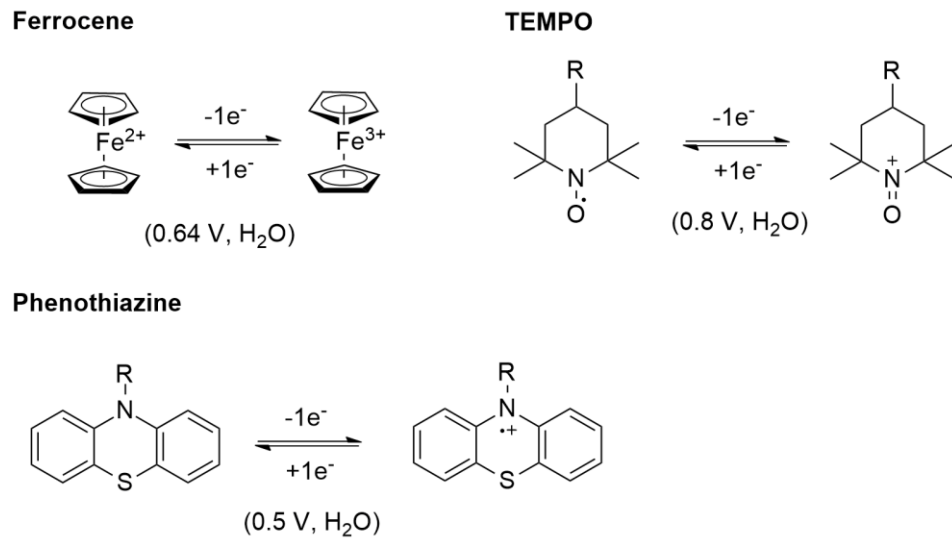
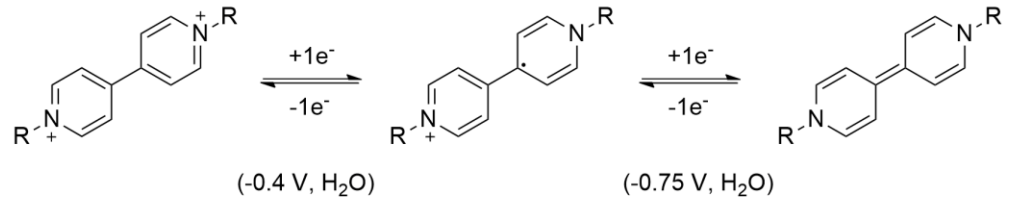
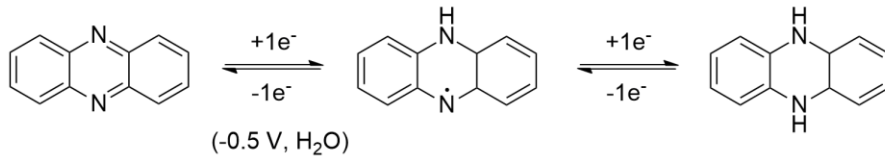


Figure 2. AORFB에 사용되는 양극용 유기활물질

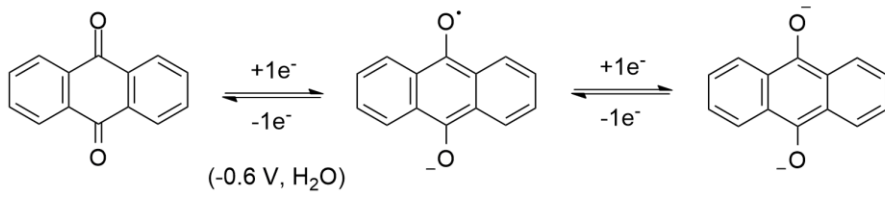
**Viologen**



**Phenazine**



**Anthraquinone**



**Fluorenone**

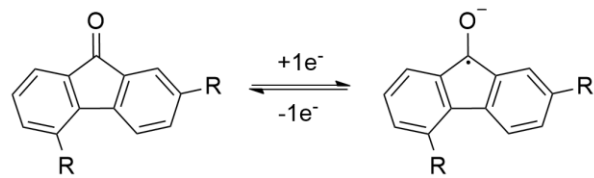
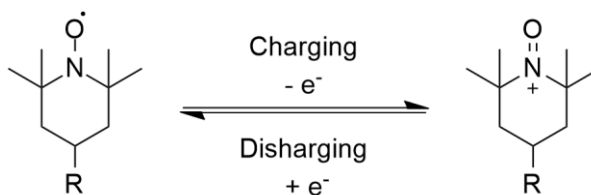


Figure 3. AORFB에 사용되는 음극용 유기 활물질

Catholyte 물질로 가장 활발하게 연구된 유기 물질은 TEMPO이다.<sup>34</sup> TEMPO(2,2,6,6, -tetramethylpiperidine-1-oxyl)는 대표적인 N-oxyl 화합물이다. N-Oxyl 라디칼이 산화환원 반응을 일으키며 충전, 방전되는 과정을 통해 전기화학적 성질을 보인다 (Scheme 1).



Scheme 1. TEMPO의 산화환원 반응

TEMPO는 높은 산화환원 전위값, 빠른 전하 이동 속도, 높은 저장 용량, 구조적인 안정성, 저렴한 비용, 높은 가역성 등의 장점을 가지고 있다.<sup>35-38</sup> TEMPO를 AORFB의 활물질로 사용하기 위해, 4-OH-TEMPO나 4-amino-TEMPO를 활물질로 사용하거나, 이를 모체로 하여 다양한 치환기를 붙이는 연구가 진행되었다.<sup>39</sup> 결과적으로 4-OH-TEMPO에 비해 용해도와 활물질의 안정성이 높고, 중성 pH조건에서 AORFB를 가동할 수 있는 활물질이 개발되었다 (Table 1).<sup>39</sup>

Table 1. TEMPO 유도체의 예시

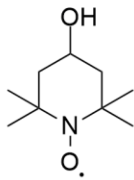
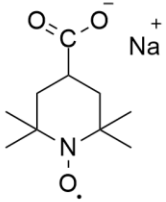
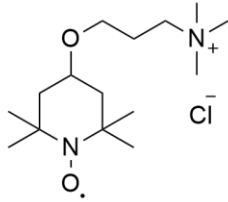
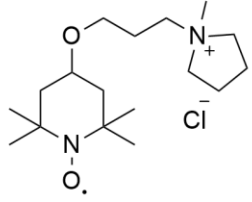
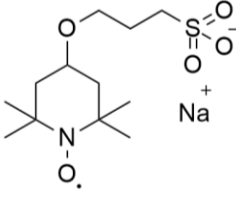
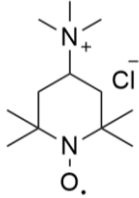
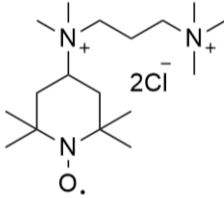
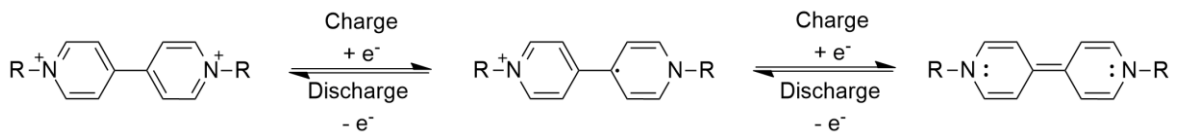
TEMPO	Solubility	Voltage
 <p>4-OH-TEMPO</p>	2.1 M (H <sub>2</sub> O)	0.81 V (vs SHE)
 <p>COONa-TEMPO</p>	2.5 M (H <sub>2</sub> O)	0.60 V (vs Ag/AgCl)
 <p>TMAP-TEMPO</p>	4.62 M (H <sub>2</sub> O)	0.81 V (vs SHE)
 <p>Pyr-TEMPO</p>	>3.35 M (H <sub>2</sub> O)	0.81 V (vs SHE)
 <p>PSS-TEMPO</p>	>2.0 M (H <sub>2</sub> O)	0.81 V (vs SHE)

Table 1 (continued)

	3.2 M (H <sub>2</sub> O)	0.79 V (vs Ag/AgCl)
N <sup>Me</sup> -TEMPO		
	3.0 M (H <sub>2</sub> O)	> 0.80 V (vs SHE)
N <sub>2</sub> -TEMPO		

Anolyte 물질로는 viologen, fluorenone, quinone, benzophenone, phenazine, phenothiazine 등의 물질이 연구되었다.<sup>31-33, 40</sup> 이중 가장 활발하게 연구된 물질은 Viologen이다.<sup>41</sup> Viologen은 QPSs(quaternary pyridinium salts)의 한 종류로, pyridinyl기가 두개 혹은 그 이상 결합된 유기 화합물이다.<sup>43</sup> Viologen 유도체는 산화환원 과정에서 사용 가능한 라디칼이 풍부하다는 장점이 있다. 이러한 전기화학적 특징으로 인해 에너지 저장 장치뿐 만 아니라 메모리 장치<sup>42-43</sup> 등에 다양하게 사용되고 있다.<sup>41,44-48</sup>

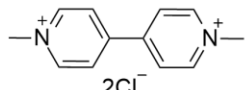
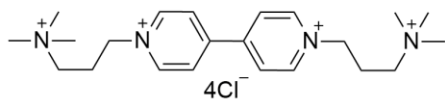
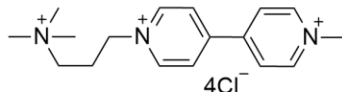
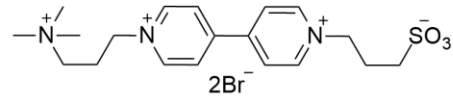
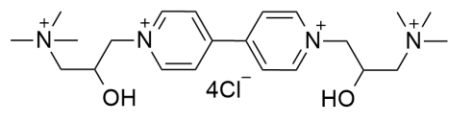
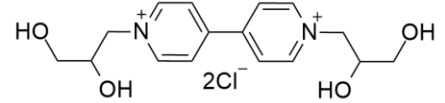
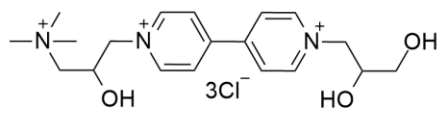
AORFB에서 Viologen은 중성 pH조건에서 2전자를 사용 가능한 음극 물질로 활용되고 있다(Scheme 2).<sup>49-50</sup> 첫번째 전자의 환원은  $-0.4$  V, 두번째 전자의 환원은  $-0.75$  V로 나타난다.



Scheme 2. Viologen의 산화환원 반응

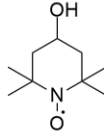
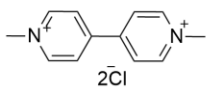
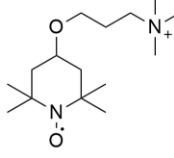
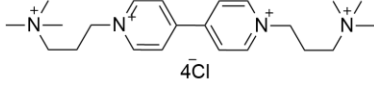
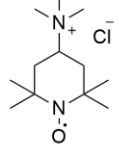
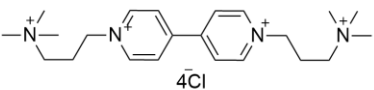
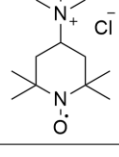
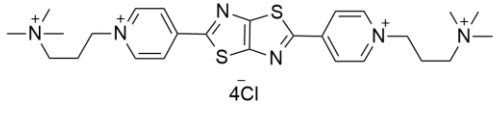
또한 물에서 최대 96.5 Ah/L의 전하량, 산화 환원 전위값이 0.78 V로 낮으며 합성 방법이 비교적 간단하여 다양한 치환기를 도입하기에 용이하다는 장점이 있다.<sup>43,49</sup> 따라서 이러한 장점을 활용하여 다양한 Viologen 유도체들이 연구되어 음극 활물질로 활용되었다. (Table 2).<sup>41</sup>

Table 2. Viologen 유도체의 예시

Viologen	Solubility	Voltage
 <p>MV</p>	3.0 M (H <sub>2</sub> O)	-0.45 V, -0.89 V (vs SHE)
 <p>[BTMAP-Vi]Br<sub>4</sub></p>	1.6 M (H <sub>2</sub> O)	-0.35 V, -0.72V (vs SHE)
 <p>[(Me)(NPr)V]Cl<sub>3</sub></p>	1.8 M (H <sub>2</sub> O)	-0.39 V, -0.78V (vs SHE)
 <p>[(NPr)(SPr)V]Br<sub>2</sub></p>	1.6 M (H <sub>2</sub> O)	-0.37 V, -0.74 V (vs SHE)
 <p>DEX-Vi</p>	2.0 M (H <sub>2</sub> O)	-0.320 V, - (vs SHE)
 <p>DiOH-Vi</p>	1.9 M (H <sub>2</sub> O)	-0.366 V, - (vs SHE)
 <p>Dex-DiOH-Vi</p>	2,7 M (H <sub>2</sub> O)	-0.342 V, - (vs SHE)

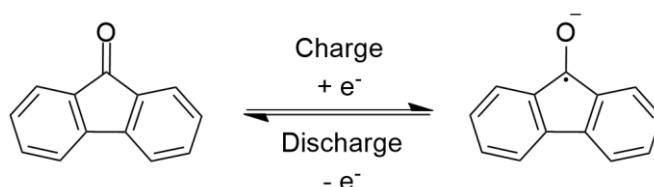
위와 같이 산화 활성을 띠는 화합물을 합성한 뒤, 배터리를 가동하여 CE(Coulombic Efficiency: 쿨롱 효율), VE(Voltage Efficiency; 전압 효율), Capacity retention(용량 보존율) 등의 값을 고려하여 AORFB의 활물질로서 성능을 확인하는 연구가 보고되었다(Table 3).<sup>27</sup>

Table 3. TEMPO/Viologen 기반 AORFB의 성능

Anolyte	Catholyte	potential	Capacity	CE / VE
		1.25 V	0.5 M 89% 100 cycle	60 mA/cm <sup>2</sup> 95% / 62.5%
		1.19 V	0.5 M 99.9% 200 cycle	100 mA/cm <sup>2</sup> 99% / - %
		1.38 V	0.5 M 97.48% 500 cycle	60 mA/cm <sup>2</sup> 99% / 57.1%
		1.44 V	0.1 M 91.4% 300 cycle	40 mA/cm <sup>2</sup> 99% / 70%

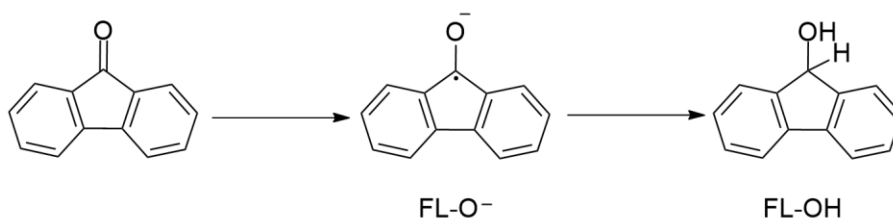
따라서 본 연구에서는 수계ORFB의 활물질로 사용할 수 있는 TEMPO와 Viologen의 유도체를 합성하고자 하였다. 이후, 활물질의 물에서의 용해도, 안정성, 산화환원 활성 여부를 고려하여 각각 활물질의 유도체를 설계 합성하고, 대량합성 과정을 최적화하여 활물질의 대량생산으로 궁극적으로 AORFB를 가동하고자 하였다.

또다른 anolyte 물질로는 Fluorenone이 있다. 9-fluorenone(FL)은 주로 비수계 RFB에서만 산화-환원 활성을 보이고,  $-1.6\text{ V}$  (vs Ag/AgCl)로 낮은 전위 값을 갖는다(Scheme 3).<sup>52</sup>



Scheme 3. Fluorenone의 산화환원 반응

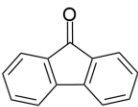
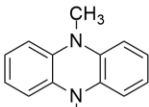
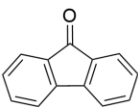
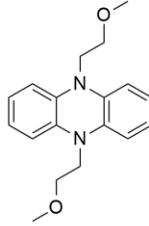
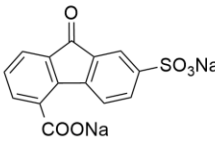
9-FL이 수계 조건에서 산화-환원 활성을 보이지 않는 이유는 2개의 전자가 반응하여 카보닐기가 알코올로 환원되는 비가역적인 반응을 일으키기 때문이다(Scheme 4).<sup>52-55</sup>



Scheme 4. 수계 조건에서 FL의 반응

따라서 수계 조건에서 산화활성을 보이게 하기 위해 FL에 EWG를 도입하고 FL-OH의  $pK_a$  값을 증가시켜 FL-O<sup>-</sup>의 protonation을 억제하여 산화활성을 보이게 하는 연구가 보고되었다 (Table 4).<sup>54-55</sup>

Table 4. RFB에서 Fluorenone의 활물질로서의 성능

Catholyte	Anolyte	Voltage (Catholyte / Anolyte)	CE / VE	
 9-FL	 DMPZ	-1.64 V (vs Ag/AgCl) 0.73 V (vs Ag/AgCl)	20 mA/cm <sup>2</sup> CE = 90% VE = 78% EE = 70% 30 cycle	ORFB
 9-FL	 BMEPZ	-1.64 V (vs Ag/AgCl) 0.5 V (vs Ag/AgCl)	CE = 90% VE = - % EE = 70% 20 cycle	ORFB
 4-C7SFL	ferro/ferricyanide	1.1 V (cell voltage)	20 mA/cm <sup>2</sup> CE = 72% VE = 93% EE = 92% 1000 cycle	AORFB

본 연구에서는 Fluorenone을 수계에서 산화활성을 보이게 할 수 있는 방법을 고안하여 Fluorenone 유도체를 합성하고, 대량합성을 통해 AORFB를 구동함을 목적으로 하였다.

## II. 결과 및 고찰

### 1. 양극 활물질의 합성 연구

본 연구실에서는 4-hydroxy-TEMPO와 4-amino-TEMPO를 모체로 하여 유도체를 합성하고, CV(cyclic voltammetry, 순환전압전류법) 분석법을 통해 산화환원 활성을 보이는지 확인하였다.

AORFB 활물질의 설계에 있어서 TEMPO의 모체 부분(RAM, Redox Active Molecule), 수계에서 전지를 가동하도록 하는 solubilizing moiety(S.M.) 부분, 모체 부분과 solubilizing moiety를 연결하는 linker 부분으로 나누어 볼 수 있으며, 각 해당 부분에 다양성을 도입하여 여러 종류의 TEMPO 유도체를 디자인하고 합성하였다 (Figure 3).

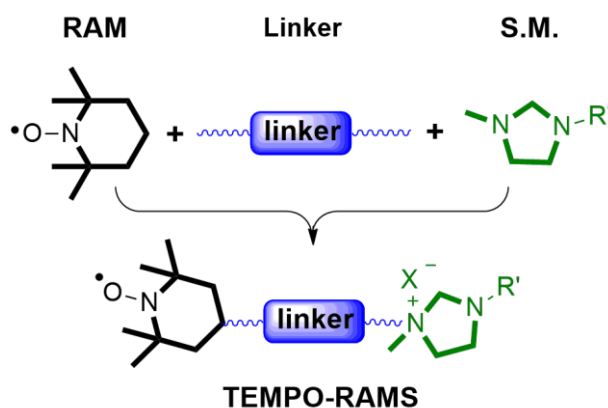
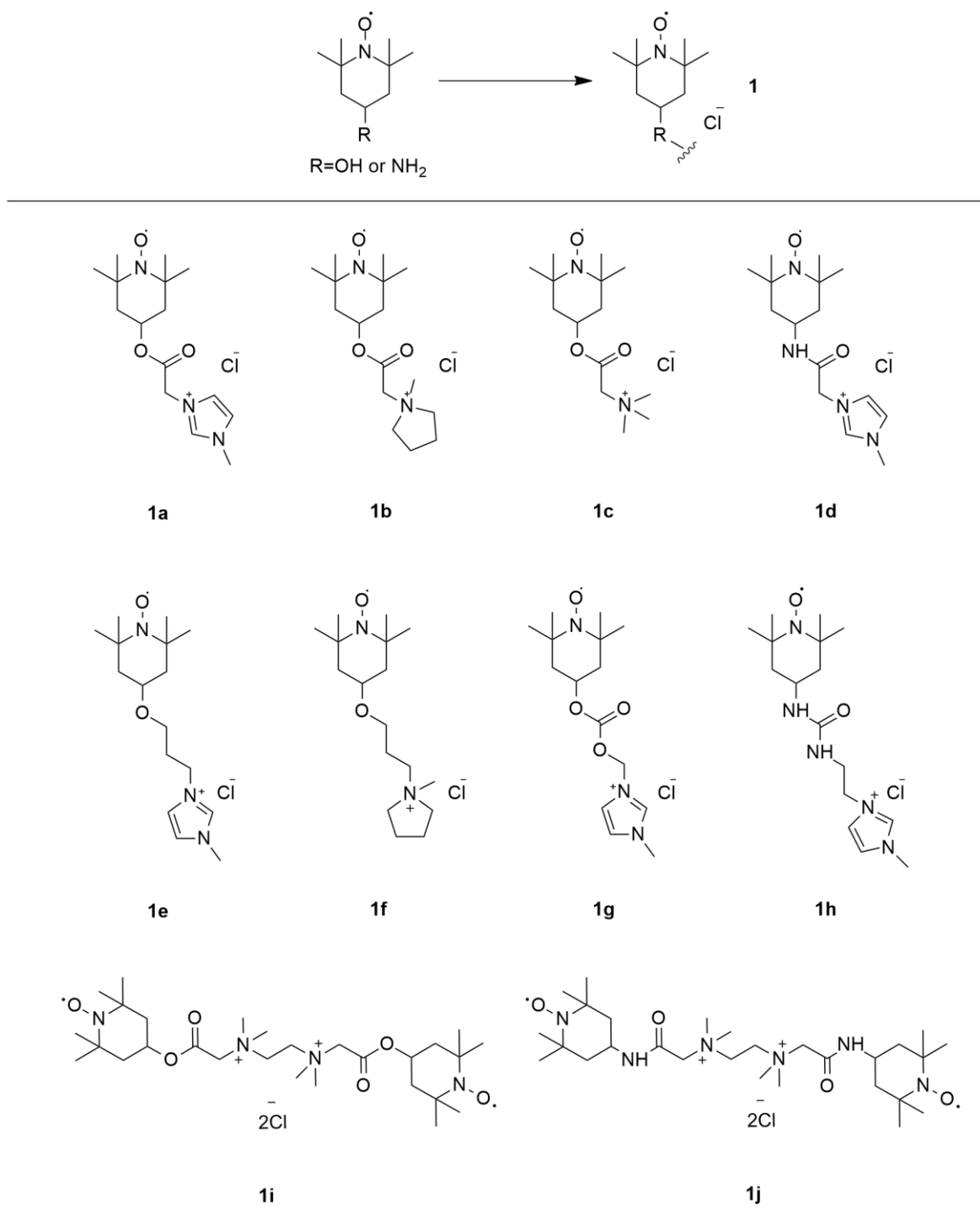


Figure 4. AORFB의 활물질로서 TEMPO 유도체의 구성 요소

위와 같은 전략을 바탕으로 본 연구실에서는 linker로서 ester, amide, ether, carbonate, urea 및 solubilizing moiety로서 imidazolium, alkylammonium, pyrrolidinium 등을 조합하여 Table 5<sup>57</sup>에서처럼 1a-1h의 TEMPO 유도체를 합성하였다. 또한 1a 및 1d의 dimer 형태인 1i와 1j도 합성

하였다.

Table 5. AORFB 활분질 후보 TEMPO 유도체



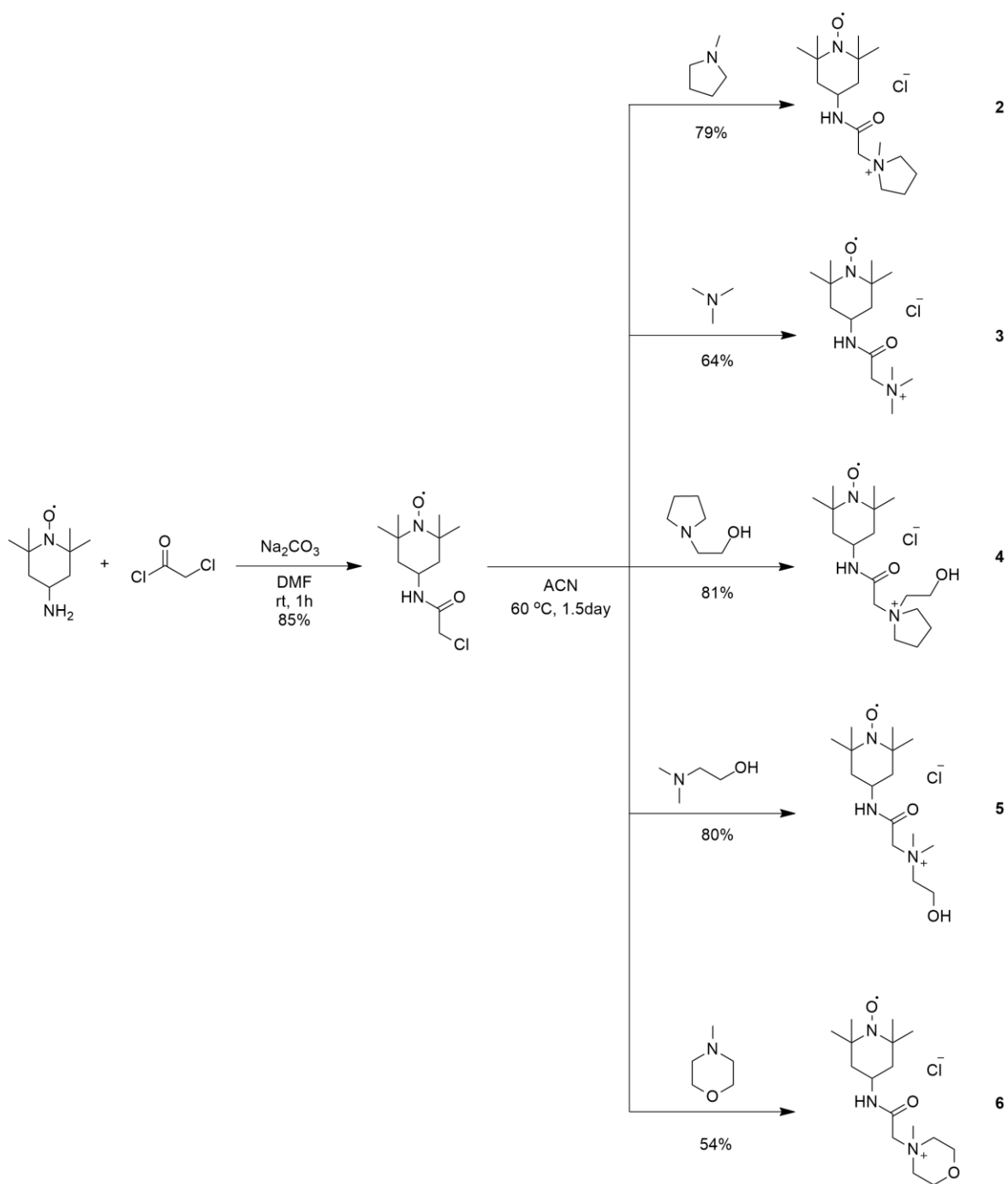
기존 화합물들의 테스트 결과, **1a**는 용해도가 높아 2.5 M 고농도로 사용가능하며, 2.5 M에서 높은 방전 용량을 보인다는 장점이 있다. 그러나 장기 사이클에서 linker가 가수분해된다는 문제점이 있다. 따라서 본 연구에서는 구조적으로 안정한 TEMPO 유도체의 합성을 진행하였다.

## 1) TEMPO 유도체의 합성 및 평가

### 1-1) TEMPO-amide linker-다양한 solubilizing moiety

TEMPO-5 linker의 가수분해 문제를 해결하기 위해 구조적으로 안정한 linker를 선정하였다. 기존 선행 연구 결과에서 **1d**은 amide linker를 포함하고 있어 구조적으로 안정하다. 용해도는 2.5 M로 측정되었으나, 2.5 M로는 배터리를 가동하기에 점도가 높아 1.0 M까지만 가동하였다. 따라서 amide linker는 유지하며 solubilizing moiety를 imidazolium이 아닌 다른 물질로 바꾸어 용해도의 변화를 확인하는 연구를 진행하였다

Amino-TEMPO로부터 중간체를 확보하고, solubilizing moiety를 다양화하여 화합물 **2-6**를 얻었다. 화합물은 전부 붉은 고체 형태로 얻어졌다. **2-6**의 solubilizing moiety는 **2-6** 순서대로 pyrrolidinium, trimethylamine, hydroxyethyl pyrrolidine, amino ethanol, morpholine으로 합성하였다. 수율은 각각 79%, 64%, 81%, 80%, 54%로 확인하였다(Scheme 5).

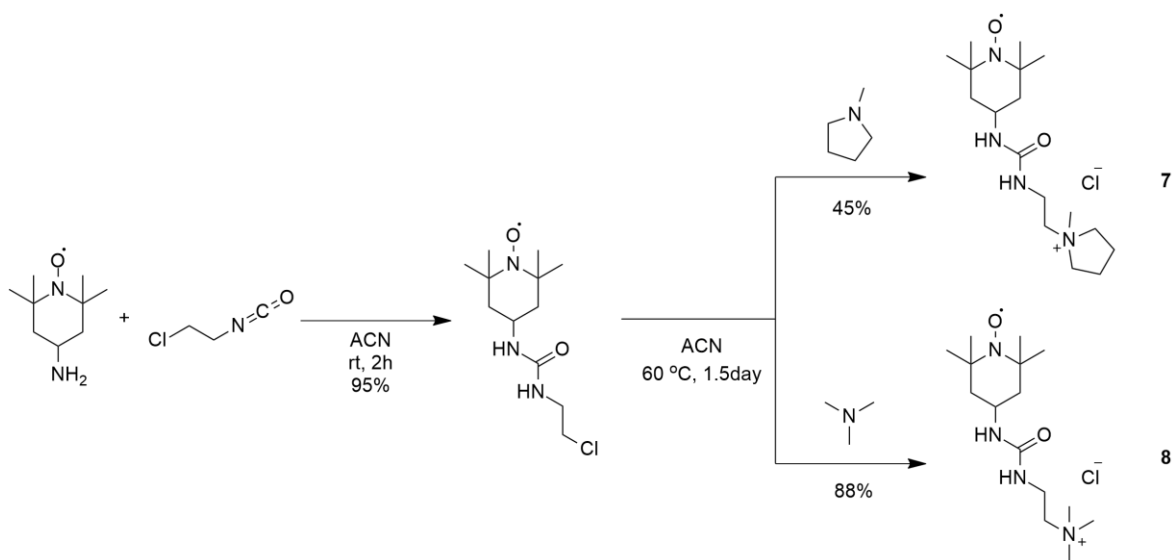


Scheme 5. TEMPO 유도체 (2-6) 의 합성

1-2) TEMPO-urea linker-다양한 solubilizing moiety

**1h**은 urea linker를 포함하고 있어 용해도가 높다. 액체 상태로 얻어지며 최대 용해도가 3.0 M으로 높게 측정되었다. 배터리는 1.0 M까지 가동하였다. 따라서 urea linker는 유지하며 마찬가지로 solubilizing moiety를 imidazolium이 아닌 다른 물질로 바꾸어 용해도의 변화를 확인하는 연구를 진행하였다.

Amino-TEMPO로부터 중간체를 확보하고, solubilizing moiety를 바꾸어 화합물 **7**, **8**를 얻었다. 두 물질 모두 linker에는 urea기를 포함하며, 붉은 고체 형태로 얻었다. 화합물 **7**은 45%, **8**은 88% 수율로 얻었다(Scheme 6).



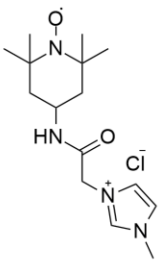
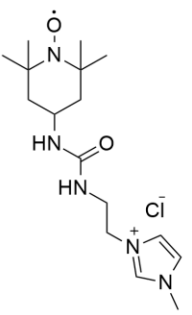
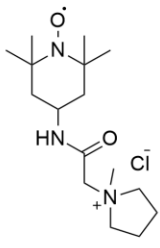
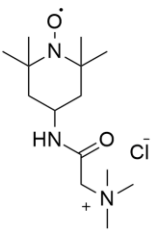
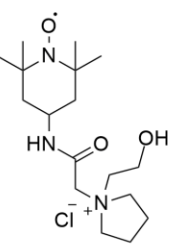
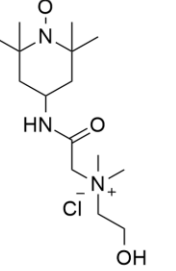
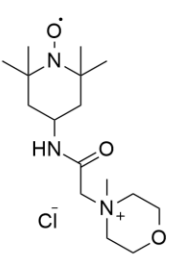
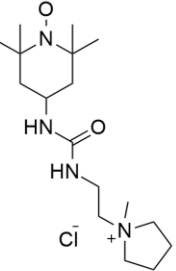
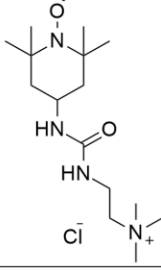
Scheme 6. TEMPO 유도체 **7**,**8**의 합성

### 1-3) 신규 합성 TEMPO 유도체의 평가

합성한 TEMPO 유도체 (2-8)는 기존의 TEMPO 1d 또는 1h 와 용해도를 비교해 보았다 (Table 6). Amide linker를 갖는 신규 TEMPO 유도체들(2-6)은 기존에 합성한 1d와 비교 시, 구조에서 solubilizing moiety만 바꾸어 합성하였을 때 용해도가 유사하게 측정되었다. 그러나 유도체 2 는 1d와 비교하였을 때 용해도는 비슷한 값을 보이지만, 점도가 낮아 1.0 M 보다 높은 농도로 배터리를 가동할 수 있는 가능성을 확인하였다.

Urea linker를 갖는 신규 TEMPO 유도체들(7,8)은 1h와 비교 시, solubilizing moiety만 바꾼 경우 최종 화합물이 액체 형태가 아닌 고체 형태로 합성되어 용해도가 감소하는 결과를 확인하였다.

Table 6. 합성한 TEMPO 유도체들의 용해도 비교

	Structure	m	M		Structure	m	M
1d		7.6 m	2.5 M	1h		60.6 m	3.6 M
2		9.1 m	2.8 M	3		8.3 m	2.5 M
4		8.3 m	2.5 M	5		7.6 m	2.5 M
6		6.6 m	2.2 M	7		8.3 m	2.5 M
8		7.2 m	2.2 M				

합성한 TEMPO 유도체 중 2,7을 대상으로 CV (순환전압전류법)를 확인하였다 (Figure 5). 유도체 2,7 모두 산화환원 활성을 보이는 것을 확인하였다. 측정 시 삼전극 구성으로 working electrode-Glassy carbon/Counter electrode-Pt wire/Reference electrode-Ag/AgCl (1 M KCl)으로 진행하였고, 주사속도는 20 mV/s이다.<sup>58</sup>

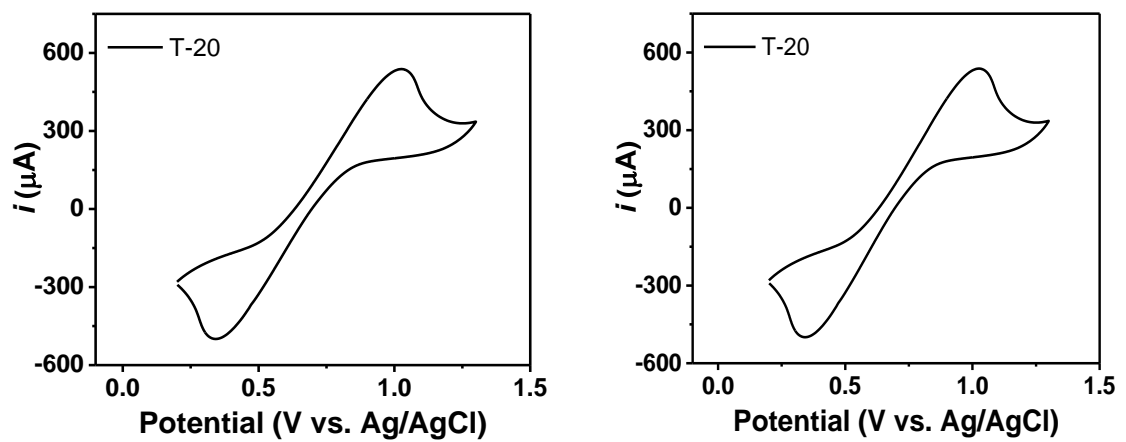


Figure 5. 2와 7의 순환 전압-전류 곡선

## 2) TEMPO 유도체의 대량 합성 최적화 및 배터리 구동

공동연구기관에서 AORFB를 가동하기 위해서는 각 활물질이 30-50 g이 요구되어 본 연구에서는 TEMPO의 신규합성 이외에도 물리화학적/전기화학적 특성이 우수한 화합물들의 대량 합성을 시도하였다. 특히, 본 연구실에서 합성한 TEMPO 유도체 중 용해도가 높고 구조적으로 안정한 화합물 (TEMPO-5(**1a**), TEMPO-10(**1d**), TEMPO-18(**1h**), TEMPO-dimer-2(**1j**), TEMPO-dimer-3(**1k**))을 대상으로 대량합성 연구를 진행하였다(Figure 6).

**1a**의 경우 16,67 m, 3.33 M로 높은 용해도를 보여 스케일 업 대상으로 선정하였다.<sup>56</sup> **1d**의 경우 기존 문헌에 따르면 구조적인 안정성으로 인해 배터리를 장시간 구동할 수 있다는 장점이 있다.<sup>58</sup> **1h**는 액체 상태로 존재하기 때문에 높은 용해도를 가진다는 장점이 있다. 따라서 스케일 업을 통해 고농도로 배터리를 구동하는 것을 목표로 하였다. 위의 세 화합물의 경우 TEMPO 모체가 하나만 있는 monomer 유도체인 반면, **1j**, **1k**의 경우 TEMPO를 2개 포함하는 dimer 형태의 화합물이다. TEMPO dimer 유도체의 경우, monomer인 경우보다 2배의 산화 환원 용량을 가질 것을 기대하고 배터리 구동을 목적으로 대량합성을 진행하였다.

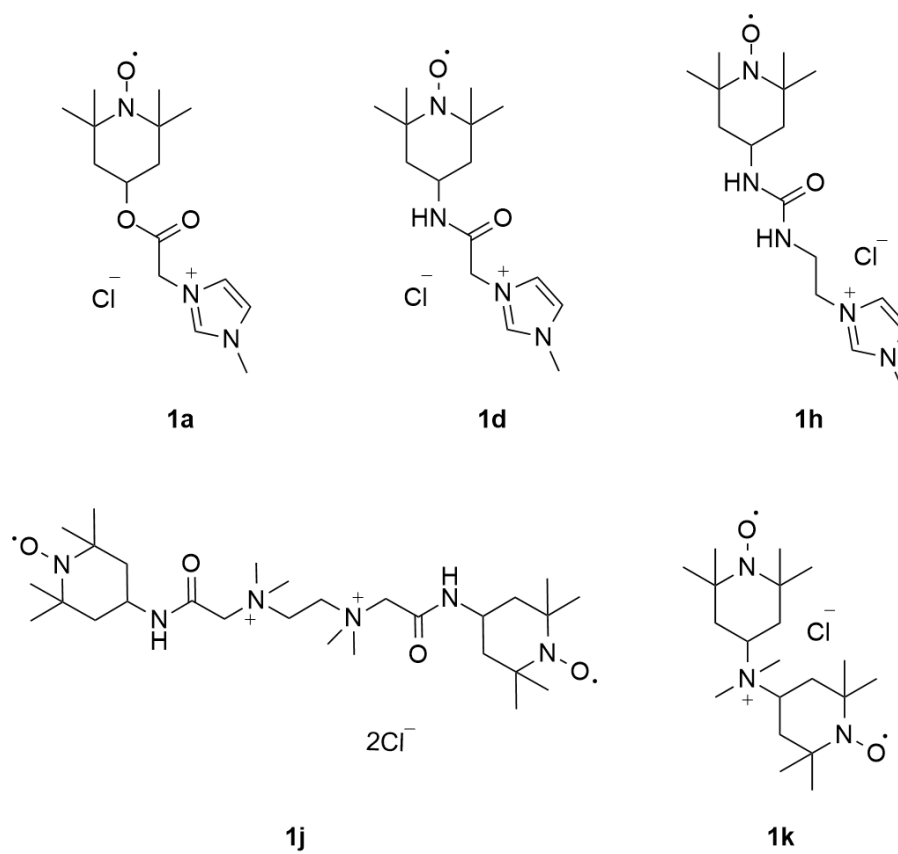
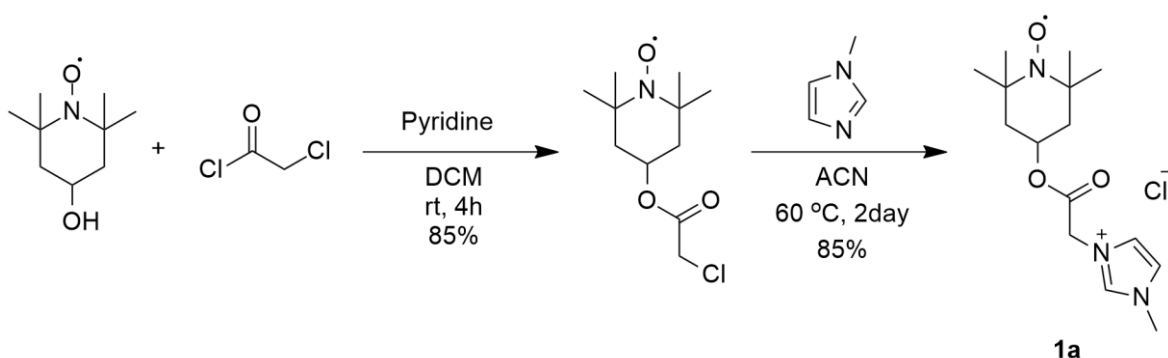


Figure 6. 대량 합성 대상 TEMPO 유도체

① 1a의 대량 합성 최적화 및 배터리 구동 결과

본 연구실에서 합성한 TEMPO 유도체 중 1a는 16.67 m, 3.3 M로 높은 용해도를 보인다. 따라서 2.0 M 이상의 농도로 배터리를 가동하기 위해 스케일 업 연구를 진행하였다(Table 7). 합성 방법은 본 연구실의 선행연구와 동일한 방법으로 진행하였다(Scheme 7).



Scheme 7. 4-OH-TEMPO를 활용한 1a의 합성

Table 7. 1a의 스케일 업

Scale	Step 1 yield <sup>a</sup>	Step 2 yield <sup>a</sup>	total yield <sup>a</sup>	(g)
5 mmol	90	84	76	1.3 g
10 mmol	85	85	72	2.4 g
50 mmol	87	85	74	12.2 g
100 mmol	85	84	71	23.5 g
300 mmol	86	84	72	71.5 g

<sup>a</sup> isolated yield

반응의 스케일을 5 mmol부터 300 mmol로 순차적으로 크게 진행하였는데, 5 mmol 반응 조건을 크게 변경하지 않아도 300 mmol 반응크기까지 적용할 수 있었다. 다만 중간체의 정제 과정에 있어 합성 용량이 작은 경우 반응물인 4-OH-TEMPO를 column chromatography로 제거하였으나 합성 용량이 커짐에 따라 정제가 어렵다는 단점이 있었다. 따라서 유기층을 증류수로 여러 번 씻어내어 4-OH-TEMPO를 제거하는 방법을 사용하였다.

합성한 1a는 2.0 M 농도로 배터리 테스트를 진행하였다(Figure 7-9). 배터리 가동 조건은 catholyte 2.0 M 1a + 0.5 M NaCl/anolyte 1.2M Viologen-3 + 0.5 M NaCl 조건으로 가동하였다. 106 사이클동안 배터리를 작동시켰으며, 이때 용량 이용률은 92.71%, 쿨롱 효율(CE)은 95.55%, 전압 효율(VE)은 66.02% 값을 보임을 확인하였다.<sup>59</sup>

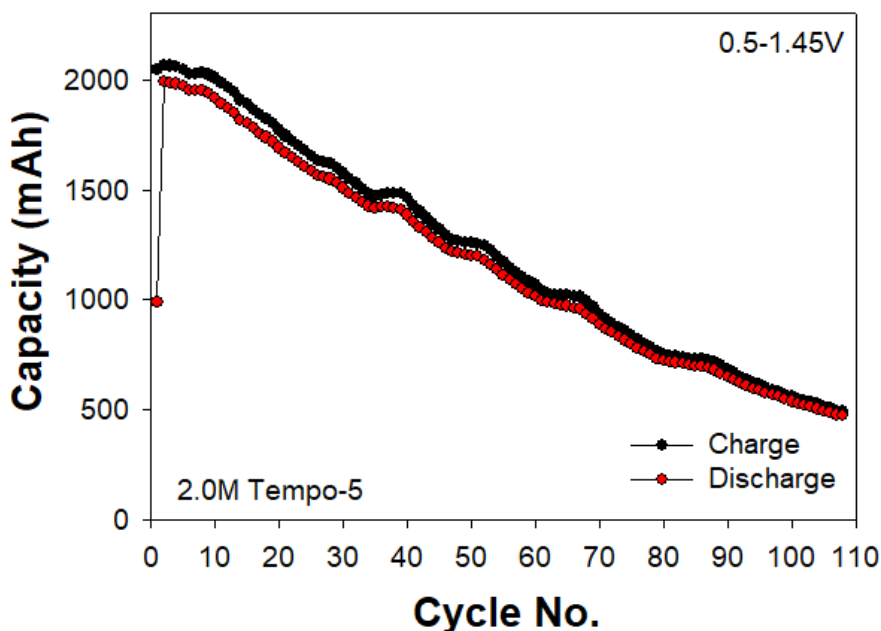


Figure 7. 2.0 M TEMPO 유도체 (1a)의 배터리 용량

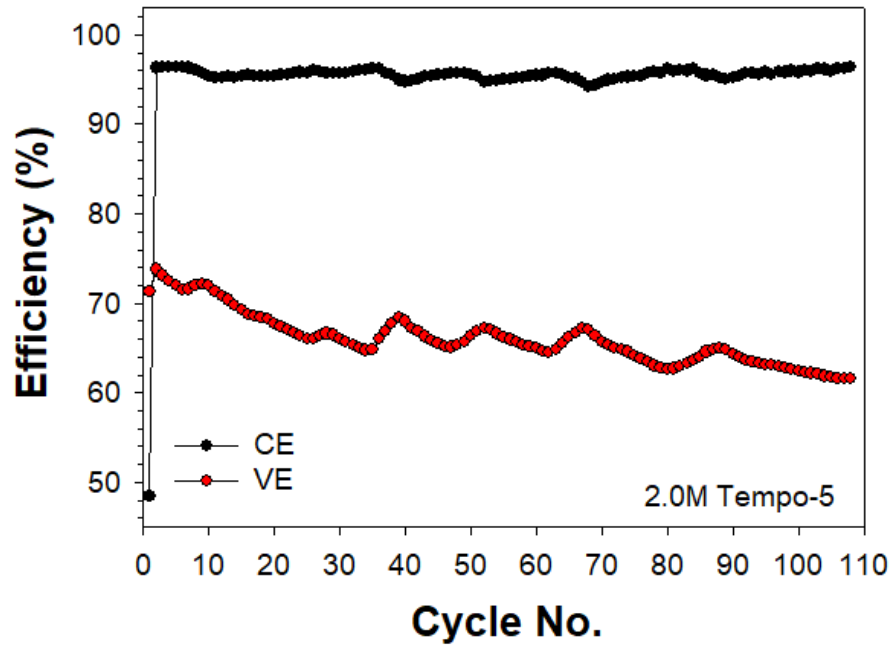


Figure 8. 2.0 M TEMPO 유도체 (1a)의 배터리 효율

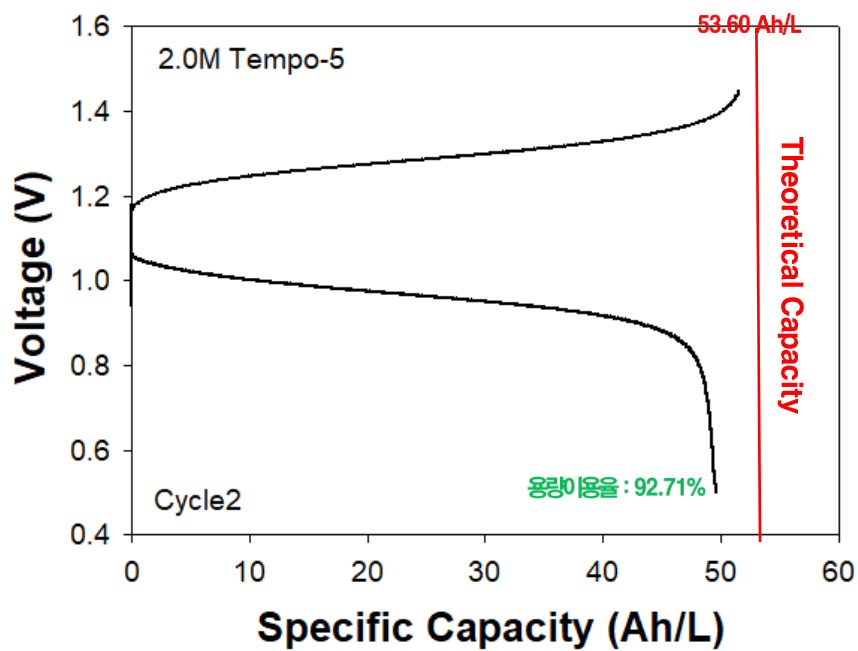
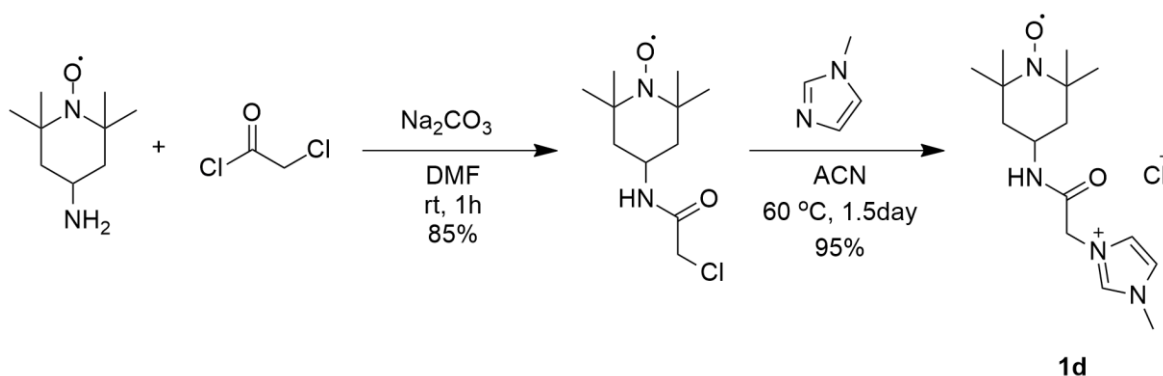


Figure 9. 2.0 M TEMPO 유도체 (1a)의 용량 이용률

## ② 1d의 대량 합성 최적화 및 배터리 구동 결과

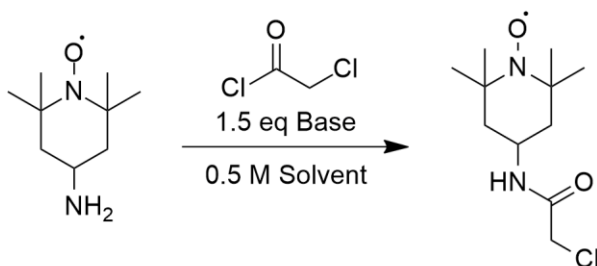
1d의 경우 1a 유도체와 달리 TEMPO와 linker가 아민으로 연결되어 있어 배터리를 장시간 가동할 때 활물질이 가수분해되지 않기 때문에 안정하다 (Scheme 8). 따라서 AORFB를 가동하기 위해 스케일업을 진행하였다.

해당 유도체를 합성하는 과정에서의 문제점은 합성 첫 단계에서 N-oxyli기와 chloroacetyl chloride 반응하여 부생성물이 40% 이상 생성된다는 점이다. 따라서 원하는 중간체의 수율을 높이고 동시에 부생성물의 생성도 억제하는 조건을 찾기 위해 반응 용매, 반응 온도 및 시간, 염기를 조절하여 실험을 진행하였다 (Table 8).



Scheme 8. 4-Amino-TEMPO로부터 1d의 합성

Table 8. 1d 합성을 위한 반응조건 최적화



Entry	Solvent	Base	Temp(°C)	Time(h)	Yield <sup>a</sup>
1	DMF	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	rt	18	73
2	DMF	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	rt	18	77
<b>3</b>	<b>DMF</b>	<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>rt</b>	<b>18</b>	<b>84</b>
4	DMF	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	rt	18	66
5	DMF	NaOH	rt	18	66
6	DMF	KOH	rt	18	74
7	DMF	DBU	rt	18	74
8	DMF	NaNH <sub>2</sub>	rt	18	75
9	DMF	Et <sub>3</sub> N	rt	18	77
10	DMF	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	rt	24	84
11	DMF	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	rt	48	84
12	DMF	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	rt	72	84
13	DMF	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	40 °C	18	47
14	DMF	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	90 °C	18	37
15	DCM	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	rt	18	39
16	Toluene	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	rt	18	43

Table 8 (continued)

Entry	Solvent	Base	Temp(°C)	Time(h)	Yield <sup>a</sup>
17	THF	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	rt	18	58
18	ACN	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	rt	18	68
19	ACN	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	40 °C	18	66
20	ACN	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	90 °C	18	0

<sup>a</sup> yield of GC/MS

위의 조건들을 비교해본 결과, 용매는 DMF를 사용하였을 때 가장 높은 수율을 보였다(Table 8, entry 15–18). 염기는 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 사용했을 때 가장 높은 수율을 보였다(Table 8, entry 1–9). 온도를 높여 반응을 진행할 경우, 목표 생성물인 **1d**보다 부생성물이 더 많이 합성됨을 확인하였다(Table 8, entry 13, 14). 또한, 반응 시간은 수율에 영향을 미치지 않음을 확인하였다(Table 8, entry 10–14).

따라서 합성 첫 단계는 위의 조건 테스트를 통해 entry 3 조건으로 결정하였다. 두번째 단계는 선행연구의 방법과 동일하게 진행하였다(Scheme 8). 따라서 Scheme 8의 반응조건으로 스케일 업을 진행하였다(Table 9).

Table 9. 1d의 스케일 업

Scale	Step 1 yield <sup>a</sup>	Step 2 yield <sup>a</sup>	total yield <sup>a</sup>	(g)
5 mmol	90	95	86	1.4 g
10 mmol	85	93	79	2.6 g
60 mmol	80	95	76	15.0 g
150 mmol	80	97	78	38.6 g
300 mmol	83	98	83	80.5 g

<sup>a</sup> isolated yield

동일한 반응조건으로 5 mmol에서 300mmol까지의 스케일로 1d의 대량 합성을 성공하였다. 다만, 중간체 정제 과정에서 DMF는 column chromatography로 분리하였다. 그러나 합성 용량이 커짐에 따라 합성시 사용한 용매 DMF의 양이 많아 용매의 제거가 어렵다는 단점이 있다. 따라서 DCM, 물 조건으로 재결정하여 DMF를 제거하였다. 또한 두번째 단계에서는 작은 스케일로 반응을 진행시켰을 때는 고체가 침전되지 않았지만, 큰 스케일에서는 반응 종료 후 고체가 침전됨을 확인하였다. 따라서 침전된 고체를 감압하면서 여과하여 ethyl acetate로 씻어서 대량 합성 시 정제 시간을 단축하였다.

합성한 1d를 활물질로 사용하여 배터리 테스트를 진행하였다(Figure 10-12). 배터리는 catholyte 1.0 M **1d** + 1.0 M NaCl/anolyte 1.2 M Viologen-3 + 1.0 M NaCl 조건으로 가동하였다. 851 사이클동안 배터리를 작동시켰으며, 이때 용량 이용률은 87.82%, 쿨롱 효율(CE)은 99.90%, 전압 효율(VE)은 81.15% 값을 보임을 확인하였다.<sup>59</sup>

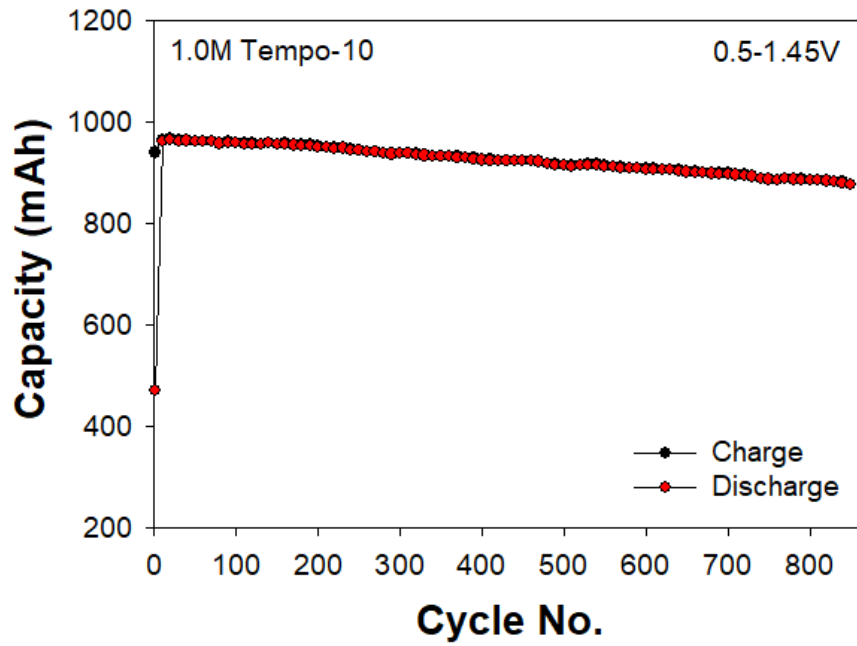


Figure 10. 1.0 M TEMPO 유도체 (1d)의 배터리 용량

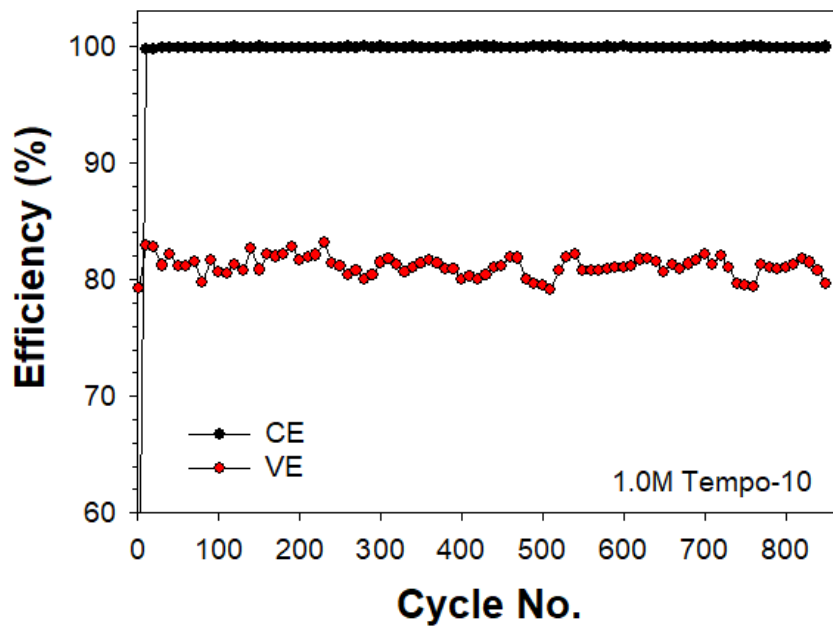


Figure 11. 1.0 M TEMPO 유도체 (1d)의 배터리 효율

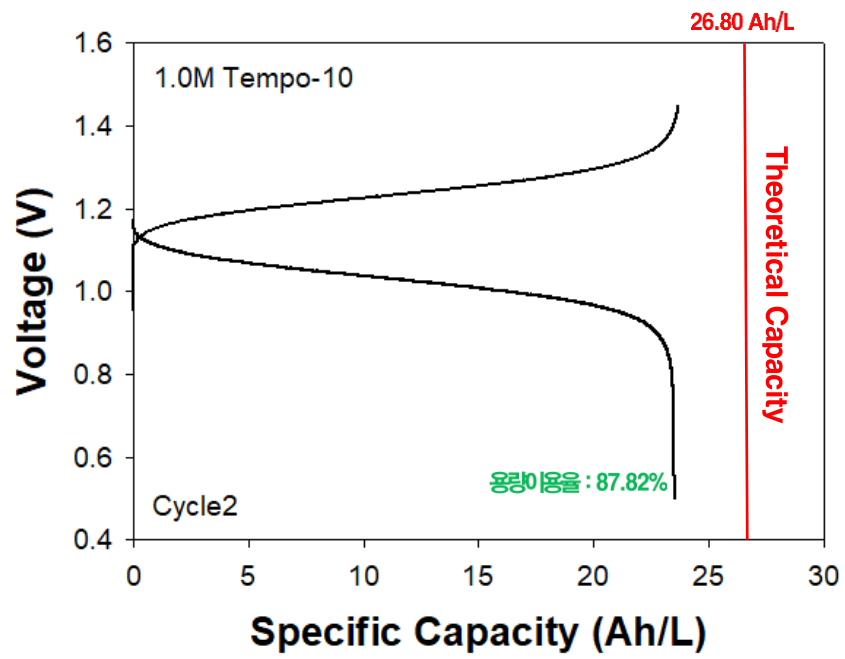
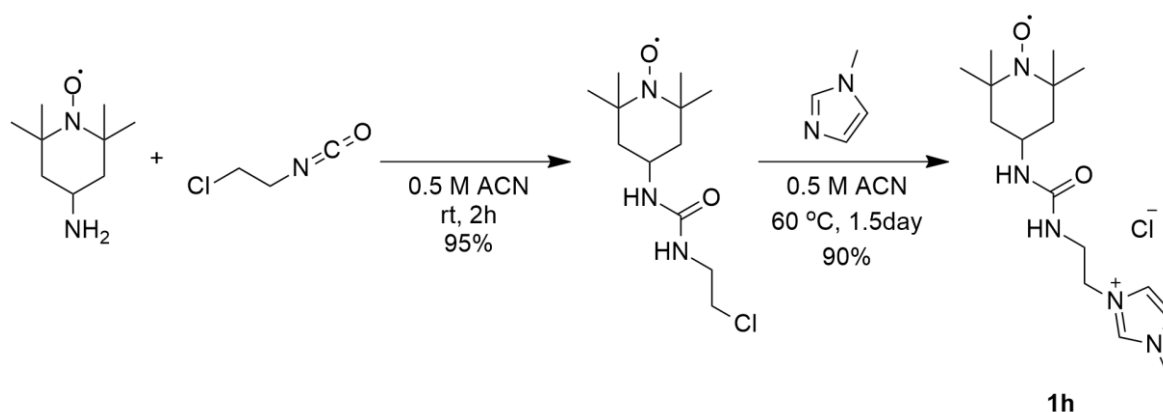


Figure 12. 1.0 M TEMPO 유도체 (1d)의 용량 이용률

③ 1h의 대량 합성 최적화 및 배터리 구동 결과

1h의 경우, 유도체의 linker에 urea기가 있고, 최종 화합물이 액체 상태로 존재하기 때문에 60.6 m, 3.6 M로 높은 용해도를 보인다.<sup>56</sup> 따라서 배터리를 가동하기 위해 1h 유도체를 스케일 업 연구를 진행하였다(Table 10). 합성 방법은 본 연구실의 선행연구와 동일한 방법으로 진행하였다(Scheme 9).



Scheme 9. 4-amino-TEMPO를 활용한 1h의 합성

Table 10. 1h의 스케일 업

Scale	Step 1 yield <sup>a</sup>	Step 2 yield <sup>a</sup>	total yield <sup>a</sup>	(g)
30 mmol	96	81	78	8.4 g
60 mmol	96	80	77	16.6 g
100 mmol	95	81	77	27.6 g
150 mmol	66	80	53	28.5 g
300 mmol	66	90	59	63.5 g

<sup>a</sup> isolated yield

1h 스케일 업 과정을 통해 대량 합성을 성공하였다. 합성한 1h를 활물질로 사용하여 배터리 테스트를 진행하였다(Figure 13-15). 배터리는 catholyte 1.0M 1h + 1.0M NaCl/anolyte 0.7M Viologen-3 + 1.0M NaCl 조건으로 가동하였다. 100 사이클동안 배터리를 작동시켰으며, 이때 용량 이용률은 79.19%, 쿨롱 효율(CE)은 99.06%, 전압 효율(VE)은 81.73% 값을 보임을 확인하였다.<sup>59</sup>

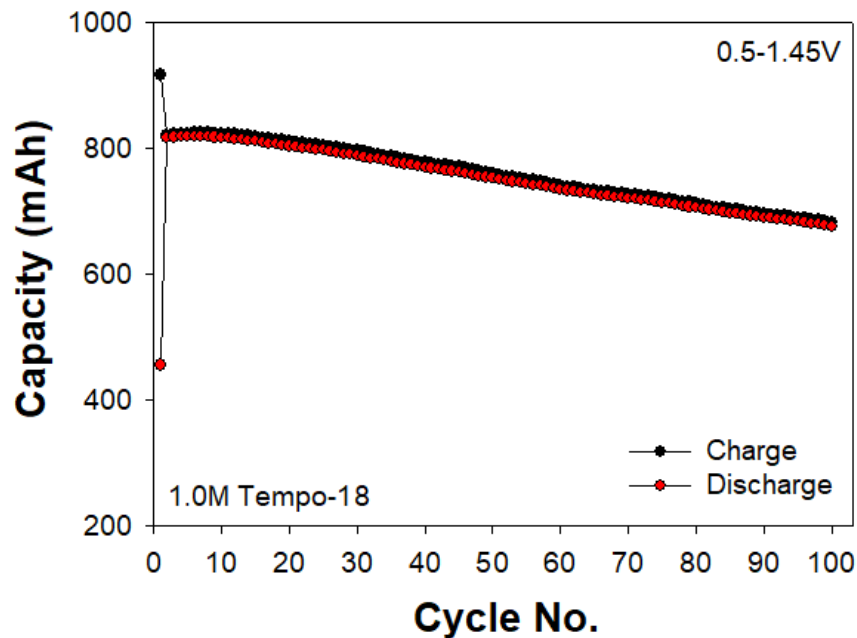


Figure 13. 1.0 M TEMPO 유도체 (1h)의 배터리 용량

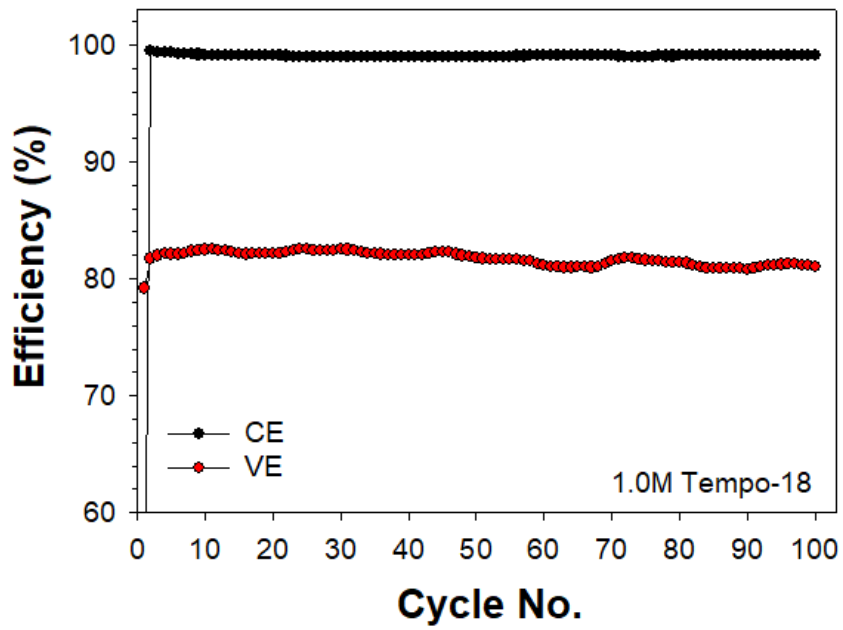


Figure 14. 1.0 M TEMPO 유도체 (1h)의 배터리 효율

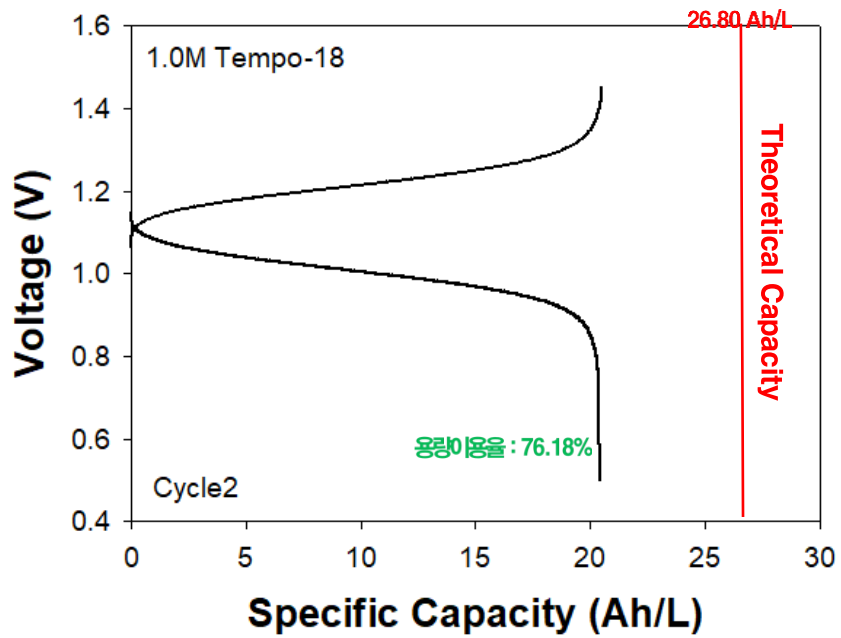
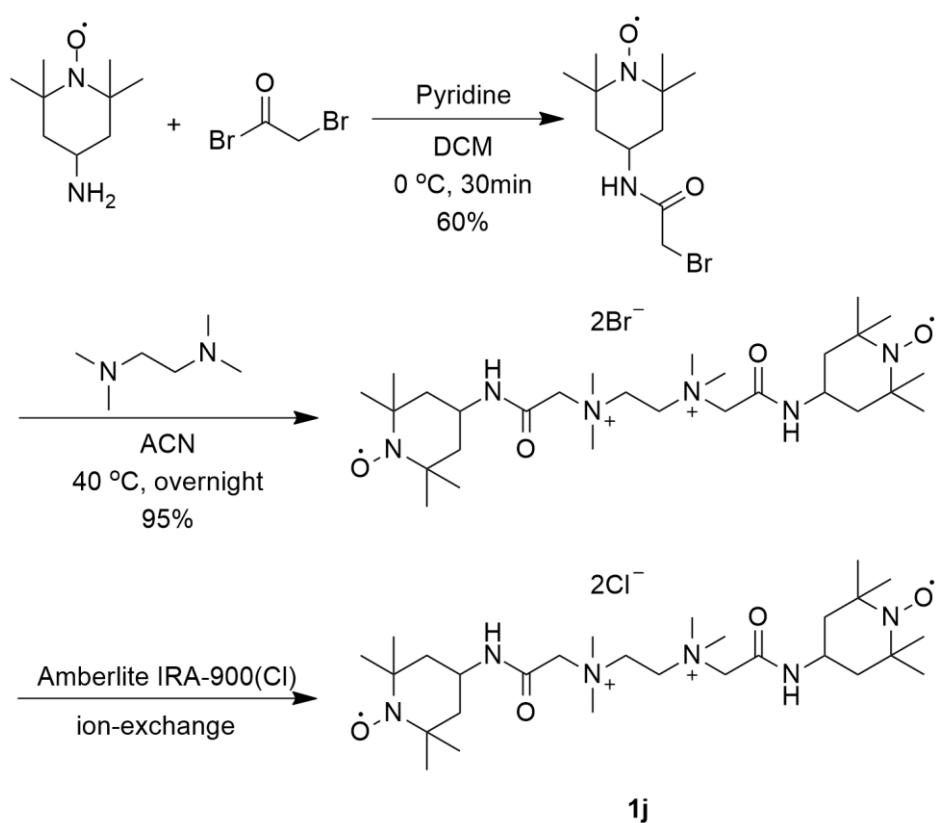


Figure 15. 1.0 M TEMPO 유도체 (1h)의 용량 이용률

④ 1j의 대량 합성 최적화 및 배터리 구동 결과

Tempo Dimer 유도체의 경우, monomer에 비해 유도체가 TEMPO를 2개 포함하고 있기 때문에, 2배의 산화환원 용량을 가진다. Monomer 유도체와 비교하여 배터리의 효율을 비교하기 위해 본 연구실에서 합성한 1j 스케일 업 연구를 진행하였다(Table 11). 합성 방법은 본 연구실의 선행연구와 동일한 방법으로 진행하였다(Scheme 10).<sup>60</sup>



Scheme 10. 4-amino-TEMPO를 활용한 1j의 합성

Table 11. 1j의 스케일업

Scale	Step 1 yield <sup>a</sup>	Step 2 yield <sup>a</sup>	total yield <sup>a</sup>	(g)
10 mmol	40	95	38	2.3 g
50 mmol	43	95	41	12.5 g
100 mmol	56	98	55	33.6 g
150 mmol	68	92	63	57.8 g
300 mmol	65	92	60	110 g

<sup>a</sup> isolated yield

1j 스케일업 과정을 통해 대량 합성을 성공하였다. 1j의 경우 첫번째 단계에서 스케일이 커질수록 부생성물이 적게 생성됨을 확인하였다. 두번째 단계에서는 작은 스케일로 반응을 진행시켰을 때는 고체가 침전되지 않았지만, 큰 스케일에서는 반응 종료 후 고체가 침전됨을 확인하였다. 따라서 침전된 고체만을 감압하여 ethyl acetate로 씻어서 대량 합성 시 정제 시간을 단축하였다

합성한 1j를 활물질로 사용하여 배터리 테스트를 진행하였다(Figure 16-18). 배터리는 catholyte 1.0 M 1j + 1.0 M NaCl/anolyte 1.2 M Viologen-3 + 0.5 M NaCl 조건으로 가동하였다. 108 사이클동안 배터리를 작동시켰으며, 이때 용량 이용률은 96.22%, 효율(CE)은 99.78%, 전압 효율(VE)은 68.38% 값을 보임을 확인하였다.<sup>59</sup>

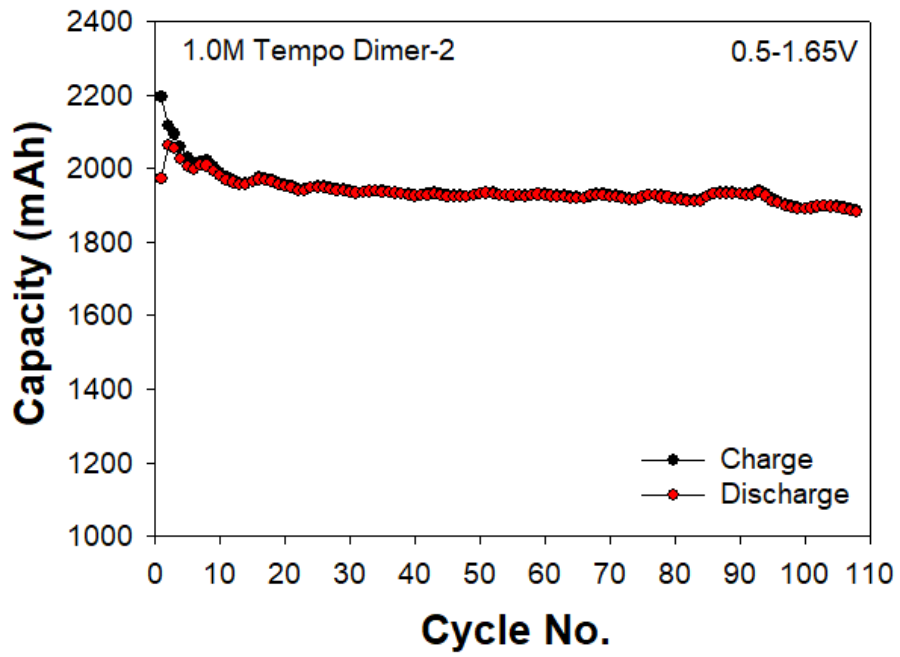


Figure 16. 1.0 M TEMPO 유도체 (1j)의 배터리 용량

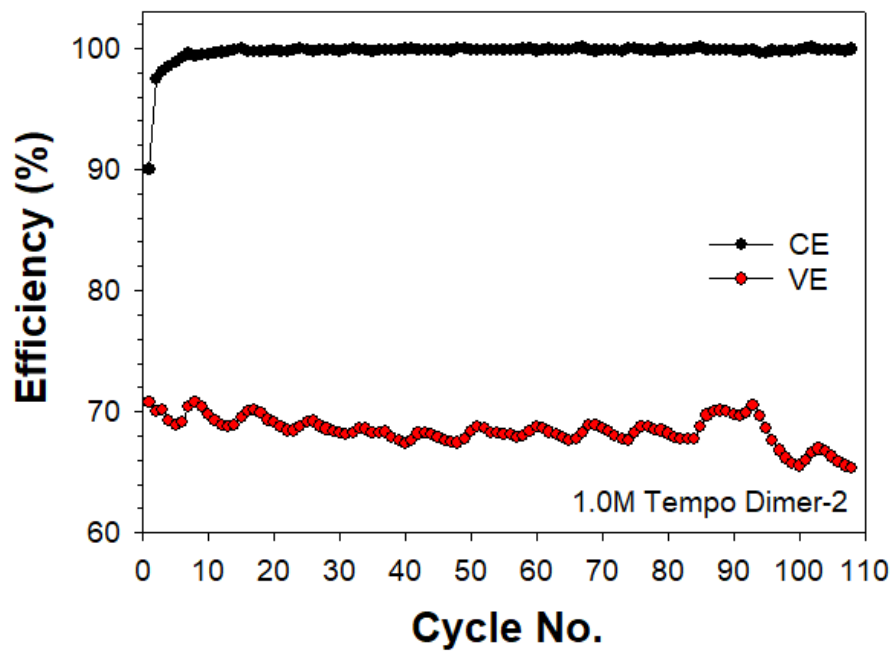


Figure 17. 1.0 M TEMPO 유도체 (1j)의 배터리 효율

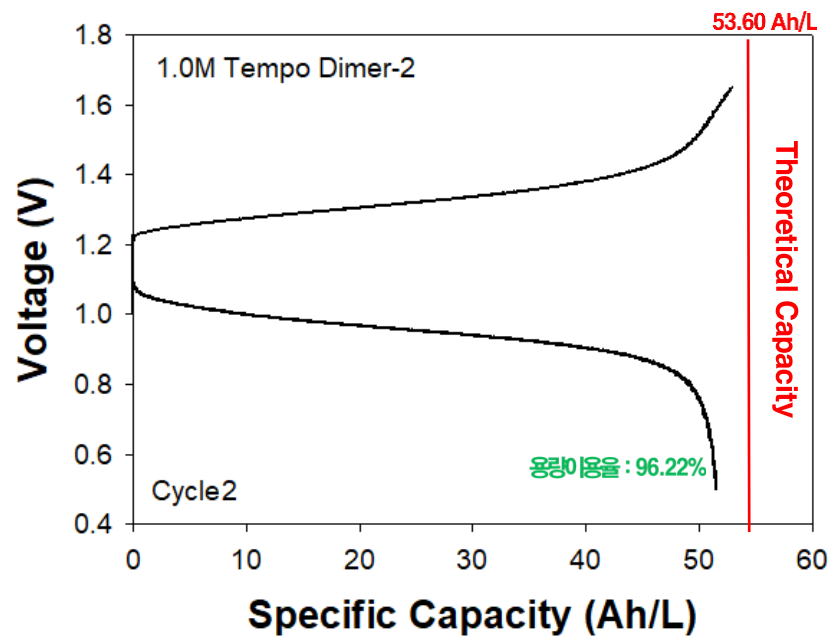
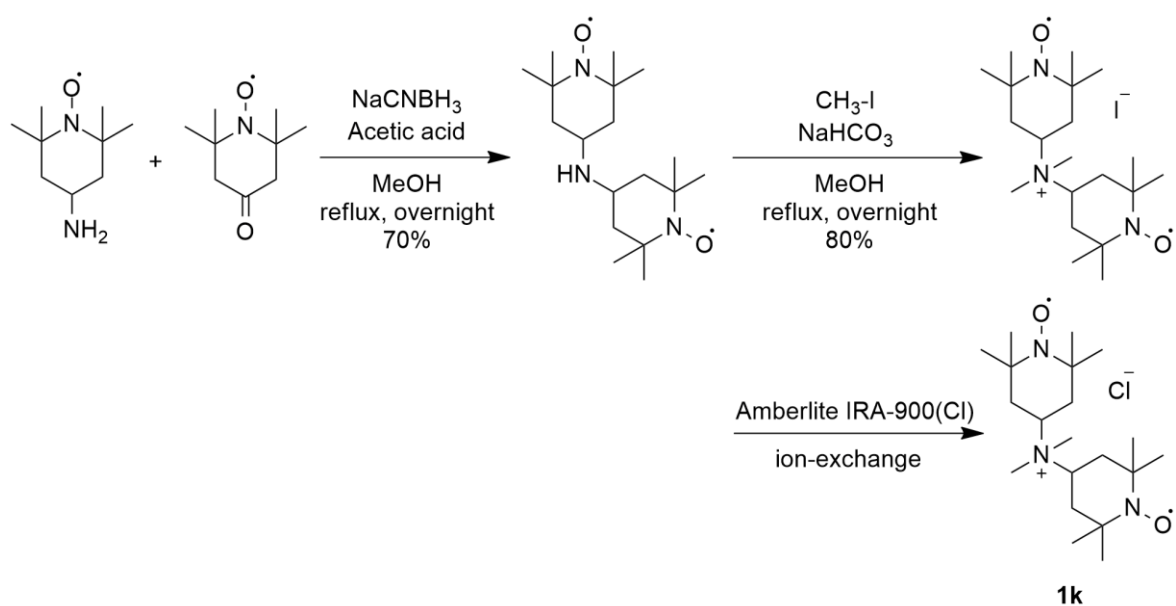


Figure 18. 1.0 M TEMPO 유도체 (1j)의 용량 이용률

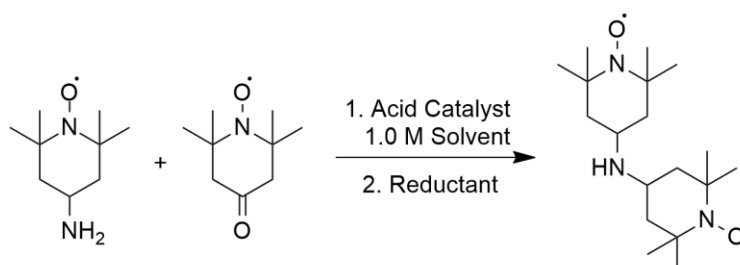
⑤ **1k**의 대량 합성 최적화 및 배터리 구동 결과

기존 본 연구실에서 합성하였던 TEMPO 유도체는 linker와 soluble moiety로 구성되어 있다. TEMPO dimer의 경우 2개의 linker와 soluble moiety를 포함하고 있다. 이러한 구조의 단점은 TEMPO 유도체의 분자량이 크기 때문에 물 농도를 높이는데 한계가 있다는 점이다. 따라서 linker와 soluble moiety가 용해도, 배터리 효율에 미치는 영향을 비교하기 위해 기존 문헌에 보고된 **1k**를 합성하였다(Scheme 11). 수율을 높이기 위해 산 촉매의 종류, 반응 온도 및 시간 등을 조절하여 실험을 진행하였다(Table 12).



Scheme 11. 4-amino-TEMPO를 활용한 **1k**의 합성

Table 12. 1k 합성을 위한 반응조건 최적화



Entry	Solvent	Catalyst	%	1. Time(h)	1. Temp(°C)	Reductant	2. Time(h)	Yield <sup>a</sup>
1	MeOH	Acetic acid	10	3	rt	NaBH <sub>4</sub>	18	43
2	MeOH	Acetic acid	30	3	rt	NaBH <sub>4</sub>	18	40
3	MeOH	TsOH	10	3	rt	NaBH <sub>4</sub>	18	40
4	MeOH	TFA	10	3	rt	NaBH <sub>4</sub>	18	40
5	MeOH	Formic acid	10	3	rt	NaBH <sub>4</sub>	18	39
6	MeOH	Benzoic acid	10	3	rt	NaBH <sub>4</sub>	18	0
7	MeOH	Acetic acid	10	18	rt	NaBH <sub>4</sub>	18	23
8	Acetone	Acetic acid	10	18	40 °C	NaBH <sub>4</sub>	18	34
9	EA	Acetic acid	10	18	40 °C	NaBH <sub>4</sub>	18	33
10	ACN	Acetic acid	10	18	40 °C	NaBH <sub>4</sub>	18	30
11	Ether	Acetic acid	10	18	40 °C	NaBH <sub>4</sub>	18	30
12	DCM	Acetic acid	10	18	40 °C	NaBH <sub>4</sub>	18	35
13	MTBE	Acetic acid	10	18	40 °C	NaBH <sub>4</sub>	18	30
14	THF	Acetic acid	10	18	40 °C	NaBH <sub>4</sub>	18	25
15	DMF	Acetic acid	10	18	40 °C	NaBH <sub>4</sub>	18	22
16	DMSO	Acetic acid	10	18	40 °C	NaBH <sub>4</sub>	18	0

Table 12 (continued)

Entry	Solvent	Catalyst	%	1. Time(h)	1. Temp(°C)	Reductant	2. Time(h)	Yield <sup>a</sup>
17	MeOH	Acetic acid	10	3	60 °C	NaBH <sub>4</sub>	18	13
18	MeOH	Acetic acid	10	3	90 °C	NaBH <sub>4</sub>	18	10
19	MeOH	Acetic acid	10	24	rt	NaBH <sub>4</sub>	18	21
20	MeOH	Acetic acid	10	48	rt	NaBH <sub>4</sub>	18	0
21	MeOH	Acetic acid	10	20 min	rt	NaBH <sub>4</sub>	50	41
22	MeOH	Acetic acid	10	18	rt	NaBH <sub>4</sub>	20 min	43
23	MeOH	Acetic acid	10	20 min	rt	NaBH <sub>4</sub>	18	55
<b>24</b>	<b>MeOH</b>	<b>Acetic acid</b>	<b>10</b>	<b>20 min</b>	<b>rt</b>	<b>NaCNBH<sub>3</sub></b>	<b>18</b>	<b>67</b>

<sup>a</sup> isolated yield

위의 조건들을 비교해본 결과, MeOH외의 용매는 MeOH를 사용한 경우보다 낮은 수율을 보였다(Table 12, entry 8–16). 산 촉매의 경우, Benzoic acid를 제외하고는 Acetic acid와 비슷한 수율을 보였다(Table 12, entry 3–6). Reductant는 NaBH<sub>4</sub>는 반응이 빠르게 진행되는 반면, 부반응이 진행됨에 따라 수율이 낮고, NaCNBH<sub>3</sub>는 반응이 천천히 진행되며 부반응이 진행되지 않아 수율이 높아짐을 확인하였다(Table 12, entry 24).

반응은 one-pot으로 진행했으나, 두 단계에 걸쳐 진행되었다. 산조건에서 amino-TEMPO와 oxo-TEMPO의 축합반응으로 imine화합물이 만들어지고, 여기에 NaBH<sub>4</sub>와 같은 환원제를 넣어 환원시켜 dimeric amine-TEMPO를 합성했다. 첫 단계 imine 형성 반응은 반응시간을 늘릴수록 낮은 수율을 보임을 확인하였다(Table 12, entry 19,20). 반응 온도 또한 높일수록 수율이 낮아짐을 확인하였다(Table 12, entry 17,18). 두번째 단계인 환원 반응은 반응 시간을 늘려도 수율에 변함이 없었다(Table 12, entry 21,22).

따라서 합성의 첫번째 스텝인 reductive amination 반응은 위의 조건 테스트를 통해 entry 24 조건으로 스케일 업을 진행하였다(Table 13).

Table 13. 1k의 스케일 업

Scale	Step 1 yield <sup>a</sup>	Step 2 yield <sup>a</sup>	total yield <sup>a</sup>	(g)
5 mmol	68	80	54	1.1 g
30 mmol	67	82	55	6.4 g
90 mmol	72	79	57	20.0 g
120 mmol	70	80	56	26.2 g
150 mmol	70	82	57	33.4 g

<sup>a</sup> isolated yield

1k 스케일업 과정을 통해 대량 합성을 성공하였다. 합성한 1k을 활물질로 사용하여 배터리 테스트를 진행하였다(Figure 19-21). 배터리는 catholyte 1.5 M 1k/anolyte 1.2 M Viologen-3 + 0.5 M NaCl 조건으로 가동하였다. 100 사이클동안 배터리를 작동시켰으며, 이때 용량 이용률은 73.44%, 쿨롱 효율(CE)은 97.40%, 전압 효율(VE)은 63.90% 값을 보임을 확인하였다.<sup>59</sup>

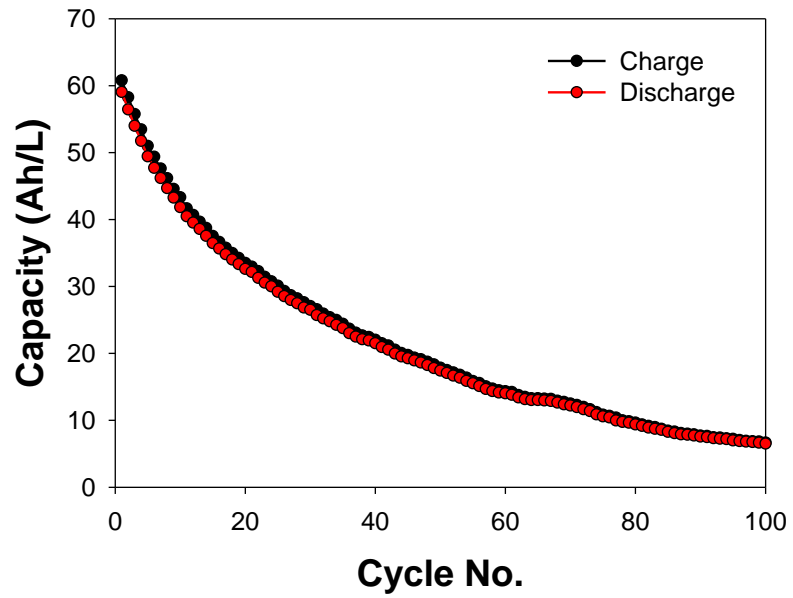


Figure 19. 1.5 M TEMPO 유도체 (1k)의 배터리 용량

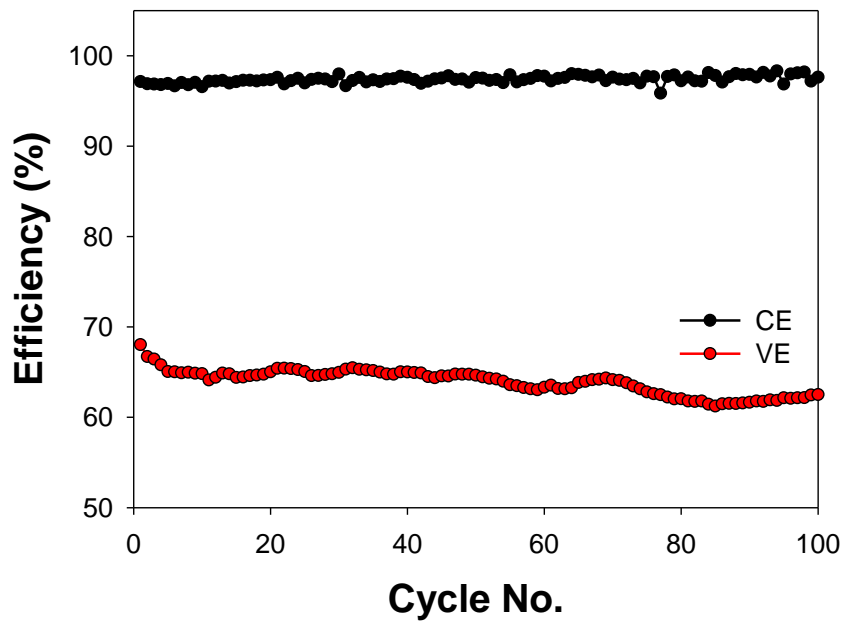


Figure 20. 1.5 M TEMPO 유도체 (1k)의 배터리 효율

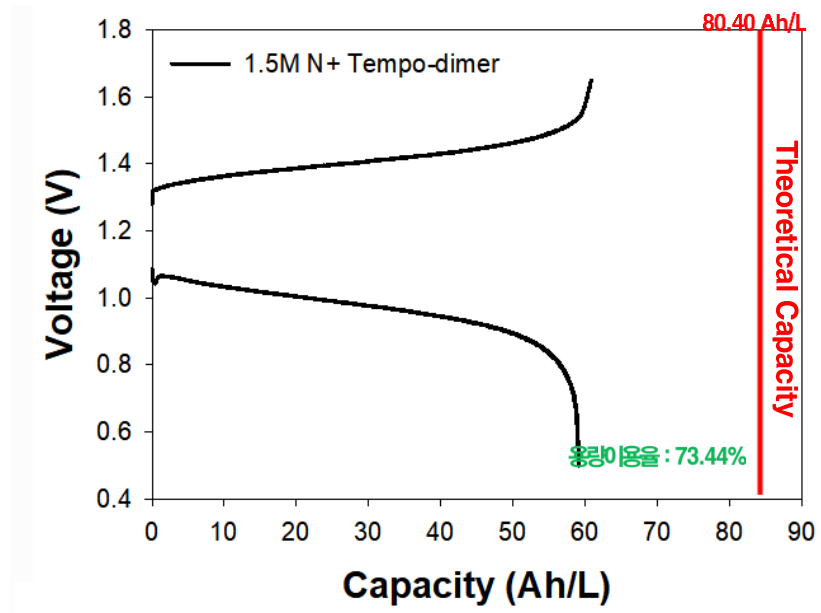


Figure 21. 1.5 M TEMPO 유도체 (1k)의 용량 이용률

⑥ 결론

Table 14. TEMPO 유도체의 배터리 구동 결과

	molarity	CE	VE	capacity	cycle
1a	2.0 M	99.55%	66.02%	92.71%	106
1d	1.0 M	99.90%	81.15%	87.82%	851
1h	1.0 M	99.07%	81.73%	76.18%	100
1j	1.0 M	99.78%	68.38%	96.22%	108
1k	1.5 M	97.34%	63.90%	73.44%	100

결론적으로 양극 활물질의 TEMPO 유도체로 monomer 형태의 **1d**와 dimer 형태의 **1j**를 합성했다. Monomer 유도체 중 **1a**와 **1h**는 용해도가 높다는 장점이 있다. 그러나 배터리 구동 시, VE값과 용량 이용률이 떨어짐을 확인하였다. 반면 **1d**은 용해도는 비교적 낮지만, CE, VE, 용량 이용률 값이 높게 유지되었으며, 850 사이클까지 배터리를 안정적으로 가동하였다. Dimer 유도체인 **1k**의 경우 높은 용해도를 갖고, 2배의 산화환원 용량을 갖고 있지만, 1M 이상으로 배터리를 가동할 경우, VE 값과 용량 이용률이 떨어짐을 확인하였다. 반면 **1j**는 1 M조건에서 VE값은 감소했으나 높은 CE값과 용량 이용률을 보였다.

## 2. 음극 활물질의 합성 연구

음극 활물질로는 Viologen 및 9-fluorenone을 모체로 하여 합성하였다. Viologen은 높은 안정성과 용해도, 낮은 산화-환원 전위값을 갖는 장점이 있다. 또한 9-fluorenone은 비수계 RFB에서 주로 활용되는 활물질이지만, 본 연구에서는 수계 조건에서 사용함을 목적으로 합성하였다.

### 1) Viologen 유도체의 합성 및 평가

#### 1-1) Viologen 유도체의 합성

기존에 합성하여 대용량, 고농도로 배터리를 돌렸던 화합물 중에 가장 안정한 viologen 유도체는 BTMAP-Vi(9) 이다(Figure 20).

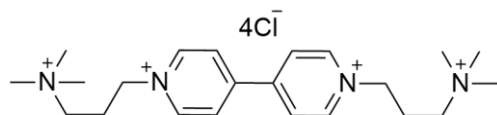
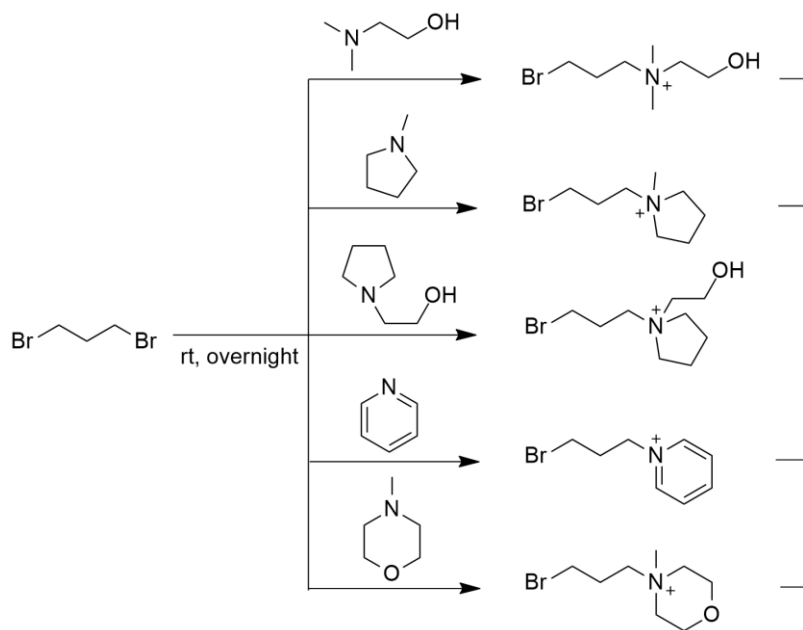
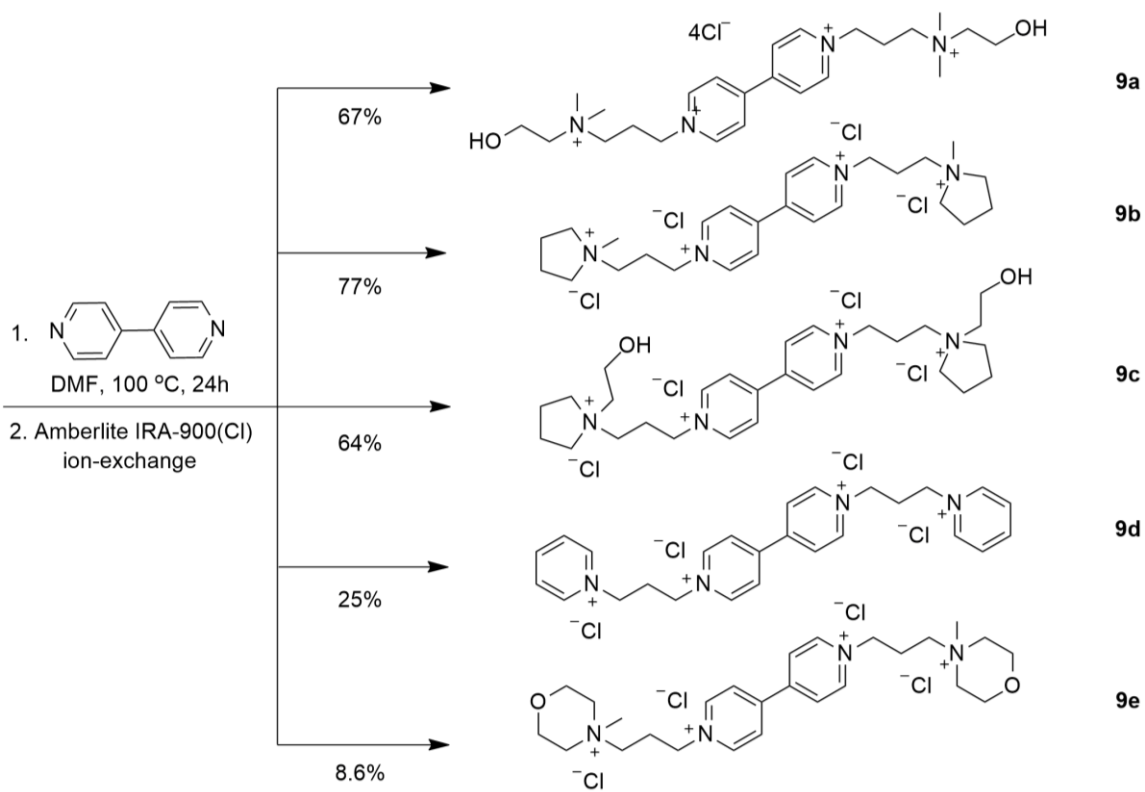


Figure 22. BTMAP-Vi (9)

용해도 측정 결과 5 m (2 M)로 측정되었으나, 점도가 높아 1.2 M까지만 가동하였다. 따라서 soluble moiety를 trimethylamine이 아닌 다른 물질로 바꾸어 용해도의 변화를 확인하는 연구를 진행하였다(Scheme 12-13). 먼저 dibromopropane을 다양한 tertiary amine 또는 pyridine과 반응시켜 quaternary ammonium bromide 염을 치환기로 갖는 propyl bromide를 합성했다(Scheme 12). Scheme 12에서 합성한 각각의 propyl bromide를 4,4-bipyridine과 반응시킨 후, 음이온 bromide를 chloride로 치환하여 다양한 viologen 유도체(9a-9e)를 합성하였다(Scheme 13).



Scheme 12. Propyl bromide의 합성



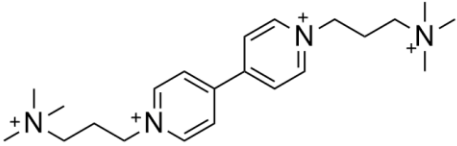
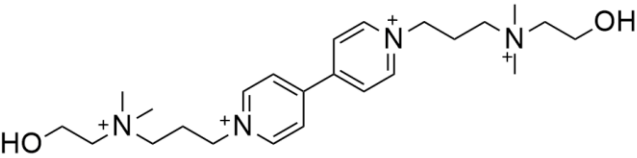
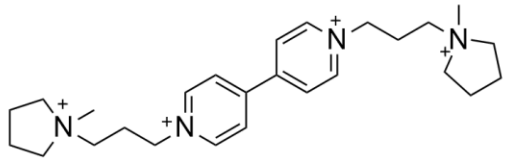
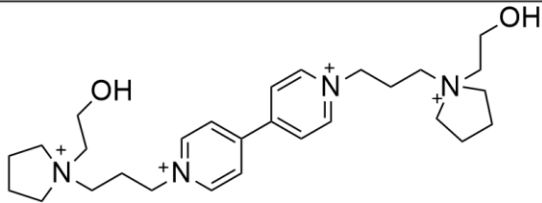
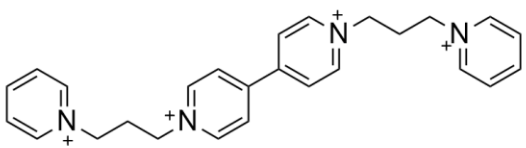
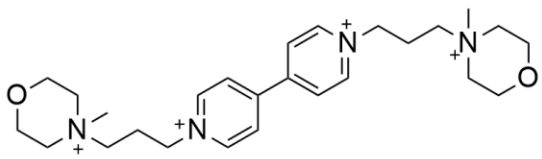
Scheme 13. Viologen 유도체 (9a-9e)의 합성

Viologen의 solubilizing moiety를 다양화하여 **9a-9e** 화합물을 얻었다. 화합물은 전부 회색 고체 형태로 얻어졌다. Solubilizing moiety는 **9a-9e** 순서대로 amino ethanol, pyrrolidinium, hydroxyethyl pyrrolidine, pyridine, morpholine으로 합성하였다. 수율은 각각 67%, 77%, 64%, 25%, 8.6%로 얻었다(Scheme 12-13)

#### 1-2) Viologen 유도체의 평가

신규 합성한 viologen 유도체 **9a-9e**는 기존의 BTMAP-Vi(**9**)과 용해도를 측정하여 비교하였다 (Table 15). 신규 Viologen 유도체는 기존 합성한 BTMAP-Vi(**9**)의 구조에서 solubilizing moiety만 바꾸어 합성한 것인데 이러한 S.M.의 변경은 기존 viologen의 용해도에 있어서 유의미한 향상을 가져오지 않았다. 따라서 배터리를 구동하기 위해 기존에 합성한 BTMAP-Vi(**9**)으로 대량합성 연구를 진행하기로 했다.

Table 15. Viologen 유도체들의 용해도 비교

	Structure	m	M
<b>9</b>		5 m	2 M
<b>9a</b>		5.26 m	2M
<b>9b</b>		5.26 m	2 M
<b>9c</b>		5.3 m	2.1 M
<b>9d</b>		4.35 m	1.5 M
<b>9e</b>		4.35 m	1.5 M

용해도가 높게 측정되었거나 점도가 낮은 신규 viologen 유도체(9a, 9b)를 대상으로 CV (순환전압전류법)를 확인하였다 (Figure 23). 9a와 9b 모두 산화환원 활성을 보임을 확인하였다. 측정시 삼전극 구성으로 working electrode-Glassy carbon/Counter electrode-Pt wire/Reference electrode-Ag/AgCl (1 M KCl)으로 진행하였고, 주사속도는 20 mV/s이다.<sup>58</sup>

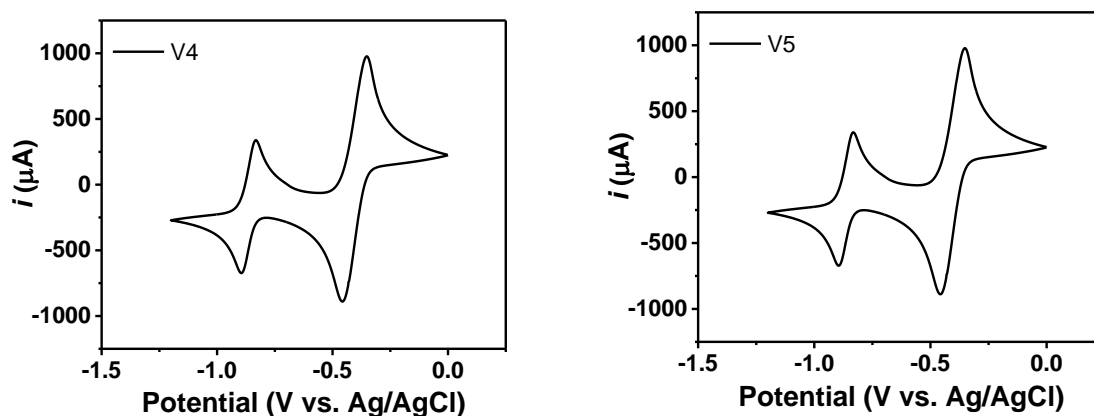
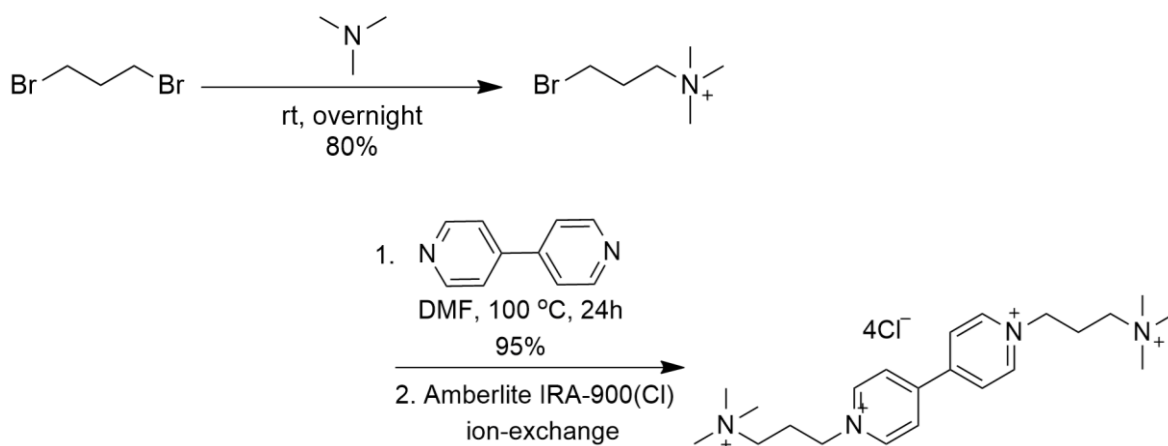


Figure 23. 9a와 9b의 순환 전압-전류 곡선

## 2) Viologen 유도체의 대량 합성 최적화 및 배터리 구동

AORFB를 가동하기 위하여 합성한 Viologen 유도체 중 점도가 낮고 구조적으로 안정한 화합물인 BTMAP-Vi(9)을 대상으로 스케일업 연구를 진행하였다. 9의 경우 본 연구실에서 측정 시 5 m (2 M)의 용해도를 보였고, 배터리를 장시간 구동할 경우 안정적이라는 기존 문헌의 보고가 있다. 합성 방법은 본 연구실에서 기존에 진행한 합성 방법과 동일하게 진행하였다(Scheme 22).



Scheme 14. BTMAP-Vi(9)의 합성

Scheme 13의 합성 경로를 10 mmol에서 400 mmol 스케일의 대량합성 공정에 성공적으로 적용할 수 있었다 (Table 16). 작은 스케일보다 큰 스케일로 반응을 진행할 때 수율이 향상될 수 있었다. 두번째 단계에서 합성되는 고체의 양이 많고, 고온에서 반응을 보내기 때문에 반응 진행중에 고체가 타는 문제가 발생하였다. 따라서 이를 해결하기 위해 용매인 DMF의 양을 0.3 M로 늘리고, mechanical stirrer를 이용하여 반응을 진행시켰다.

Table 16. BTMAP–Vi(9)의 스케일 업

Scale	Step 1 yield <sup>a</sup>	Step 2 yield <sup>a</sup>	total yield <sup>a</sup>	(g)
10 mmol	75	85	64	3.2 g
50 mmol	83	93	77	22 g
100 mmol	80	95	76	43 g
200 mmol	85	90	77	88 g
400 mmol	95	92	87	180 g

<sup>a</sup> isolated yield

합성한 9을 음극활물질로 사용하여 양극 활물질 TEMPO 유도체와 짝을 이루어 배터리를 구동하였다(Figure 7-21).

### 3) 9-Fluorenone 유도체의 합성

보고된 연구에 따르면 9-FL의 경우 비수계 조건에서만 산화환원 활성을 보였다. 본 연구실에서는 이를 수계 조건에서 산화환원 활성을 보이게 하기 위해 9-FL을 모체로 하고 linker와 soluble moiety를 도입하여 물에 녹는 활물질을 합성하였다. 본 연구실에서 합성한 **10a**의 경우, 1 m 농도에서는 전기화학적 활성을 보이지 않았다<sup>61</sup>(Figure 24-25). 그러나 4 m 농도에서는 전기화학적 활성을 보이는 것을 확인하였다<sup>61</sup>(Figure 25). 따라서 9-FL의 경우 고농도에서 전기화학적인 활성을 보이는 것을 확인하였고, 고농도로 연구를 진행하기 위해 용해도가 높은 물질을 합성하는 연구를 진행하였다.

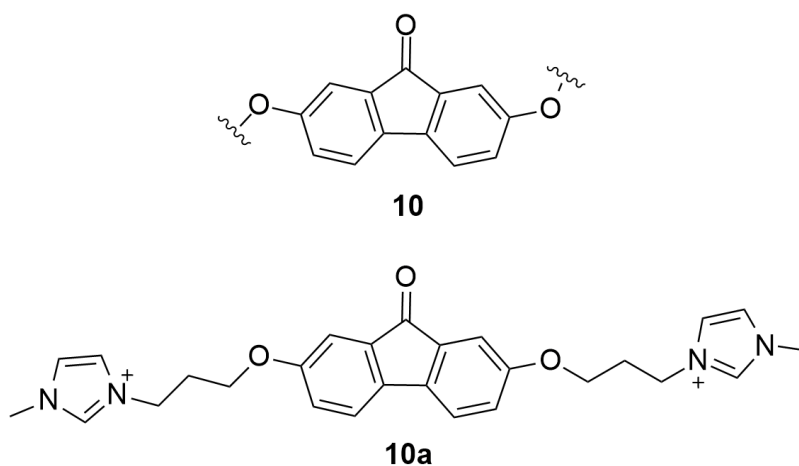


Figure 24. 9FL 유도체

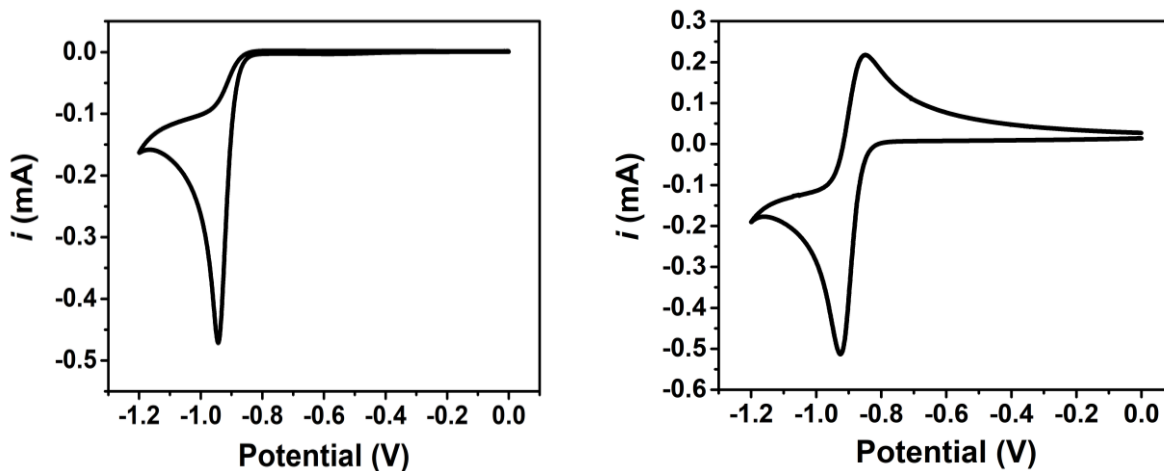
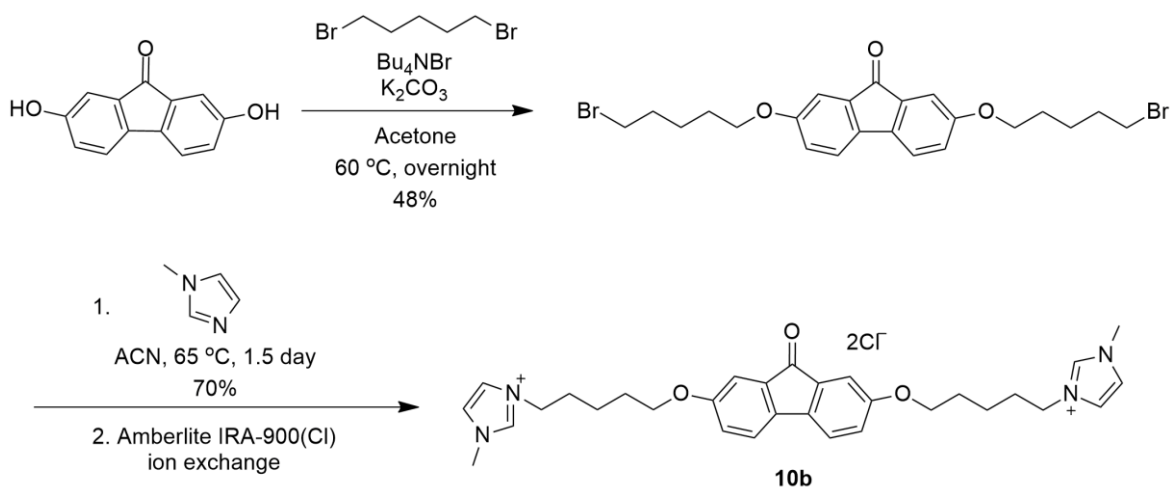


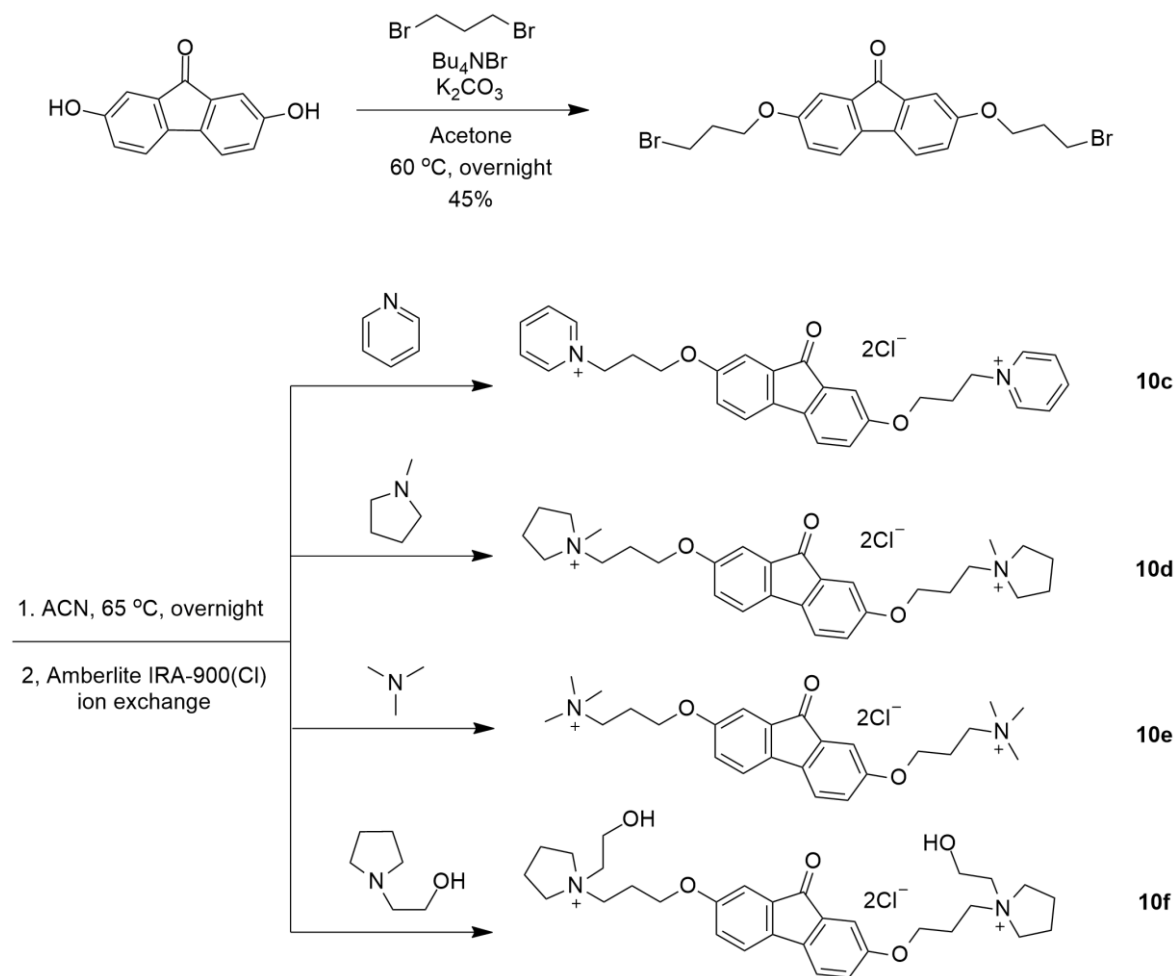
Figure 25. 10a의 CV (좌) 1 m 10a (우) 4 m 10a

FL 유도체의 linker 길이를 늘린 경우 FL 유도체의 특성 변화여부를 관찰하기 위해 linker의 길이를 늘려 10b를 합성하였다. 합성한 뒤 용해도의 변화와 전기화학적 활성 여부를 확인하는 연구를 진행하였다(Scheme 15).



Scheme 15. FL 유도체 10b의 합성

9FL 유도체를 고농도 조건에서 배터리를 가동하기 위하여 용해도가 높은 물질을 합성하는 것을 목표로 하였다. 따라서 solubilizing moiety를 imidazolium이 아닌 다른 물질로 바꾸어 용해도의 변화를 확인하는 연구를 진행하였다 (Scheme 16).



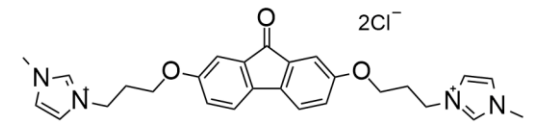
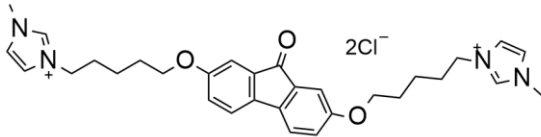
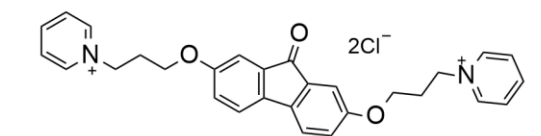
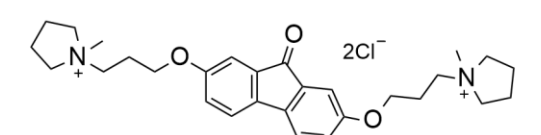
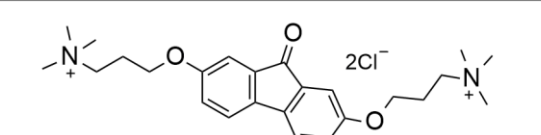
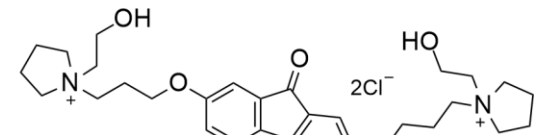
Scheme 16. FL 유도체의 10c-10f의 합성

9FL 유도체의 linker를 길이를 늘려 pentane를 도입하여 **10b**를 합성하였고, 34% 수율로 얻었다. **10b-10f**는 9FL의 solubilizing moiety를 다양화하여 합성하였다. Solubilizing moiety는 **10b-10f** 순서대로 pyridine, pyrrolidinium trimethylamine, hydroxyethyl pyrrolidine을 도입하였다. 수율은 각각 23%, 36%, 14%, 32%로 얻었다(Scheme 16).

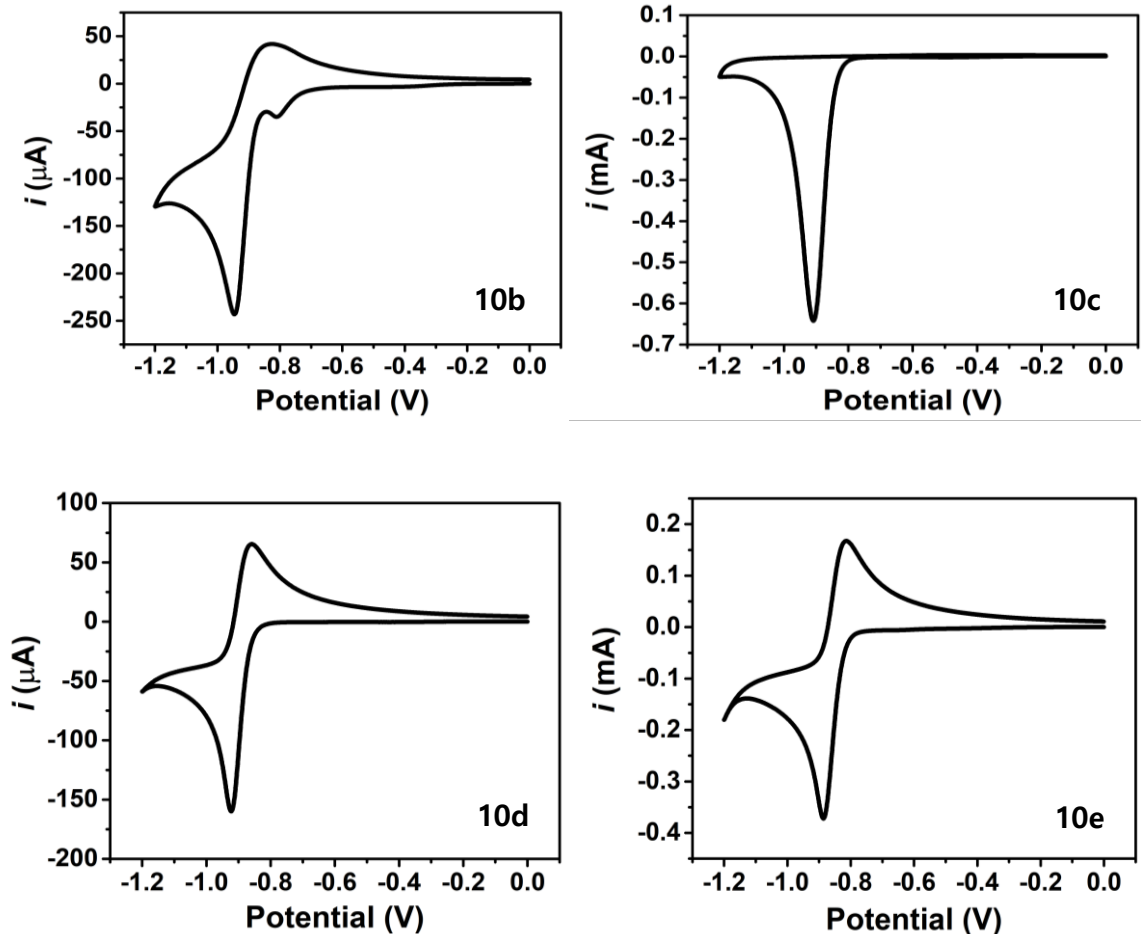
4) 9-Fluorenone 유도체의 평가

신규 합성한 9-fluorenone 유도체 **10b-10f**는 기존의 **10a**와 용해도를 측정하여 비교하였다 (Table 17). 이중 pyrrolidinium의 S.M.을 갖는 **10d** 유도체의 용해도가 증가하였음을 확인하였다. 배터리를 구동하기 이전에 고농도에서 산화환원 활성을 보이는지 확인하기 위해 CV를 측정하였다(Figure 26).

Table 17. 9FL 유도체의 용해도 비교

	Structure	m	M
<b>10a</b>		5 m	2 M
<b>10b</b>		3.1 m	1.25 M
<b>10c</b>		1.25 m	0.5 M
<b>10d</b>		8 m	1.4 M
<b>10e</b>		3.8 m	1.2 M
<b>10f</b>		5 m	2 M

순환 전압 전류법을 통해 9FL 유도체의 전기화학적 특성을 확인하였다 (Figure 26). 측정시 삼전극 구성으로 working electrode-Glassy carbon/Counter electrode-Pt wire/Reference electrode-Ag/AgCl (1 M KCl) 으로 진행하였고, 주사속도는 20 mV/s이다.<sup>61</sup> 합성한 9-FL 유도체 10b-10f를 4 m 농도로 CV를 측정했을 때, 10c와 10f는 가역성을 보이지 않았다. 반면, 10b, 10d, 10e의 경우는 가역성을 확인하였다(Figure 26). 따라서 배터리를 구동하기 위해 기존에 합성하여 산화환원 활성을 확인한 10a와 신규 합성한 10d의 스케일 업 연구를 진행하기로 했다.



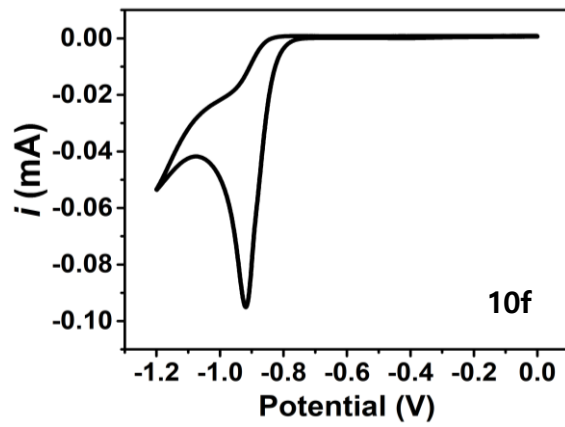
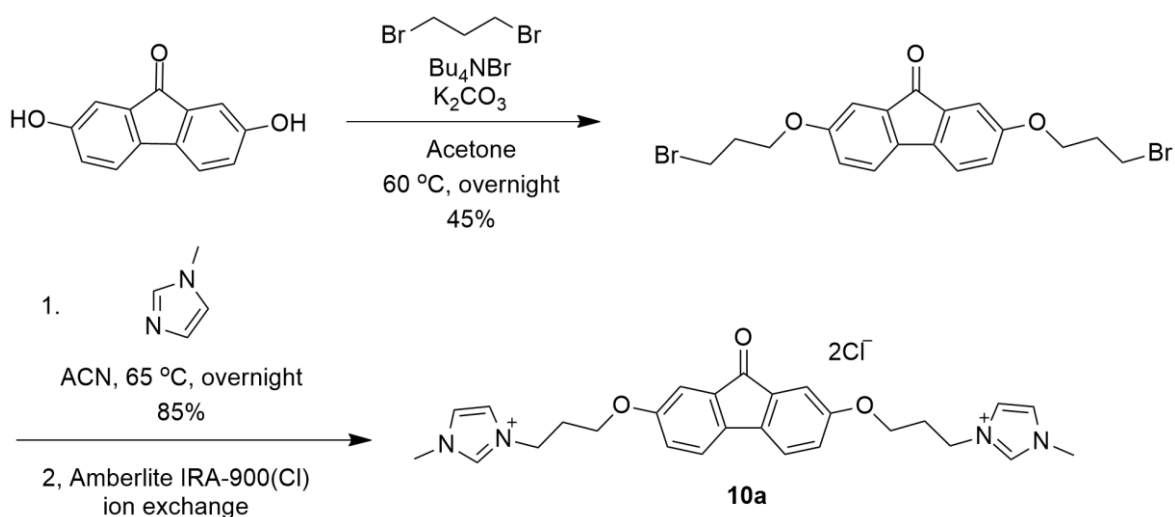


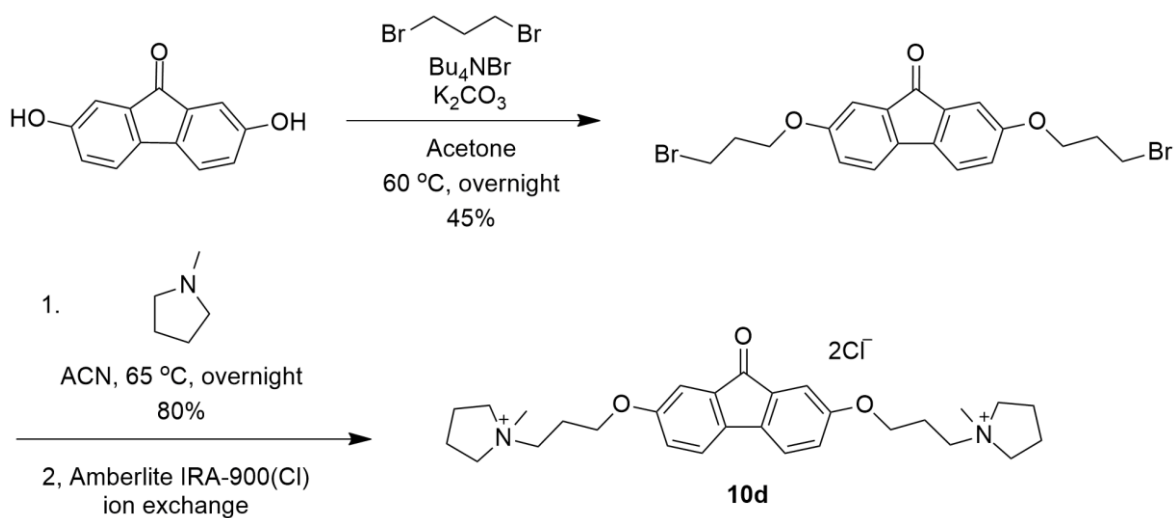
Figure 26. 9FL 유도체 10b-10f의 순환 전압-전류 곡선

## 5) 9FL 유도체의 대량 합성 최적화 및 배터리 구동 결과

합성한 9FL 유도체 중 전기화학적 활성을 보이는 활물질 중 **10a**과, 가장 용해도가 높은 화합물인 **10d**을 대상으로 배터리를 구동하기 위해 스케일업을 진행하였다. 두 화합물은 유사한 합성 경로로 합성된다. 첫번째 단계에서 9-Fluorenone을 모체로 하여 dibromopropane을 반응시켜 중간체를 얻고, 두번째 단계에서 imidazole과 pyrrolidine을 붙여 **10a**와 **10d**를 각각 합성하였다 (Scheme 17-18).



Scheme 17. 10a의 합성



Scheme 18. 10d의 합성

10a, 10d의 스케일업 연구를 진행하여 대량 합성을 성공하였다(Table 18-19). 10mmol 반응 조건을 크게 변경하지 않아도 300 mmol 반응크기까지 적용할 수 있었다.

Table 18. 9FL 유도체(10a)의 스케일업

Scale	Step 1 yield <sup>a</sup>	Step 2 yield <sup>a</sup>	total yield <sup>a</sup>	(g)
10 mmol	40	85	34	1.8 g
50 mmol	35	82	29	7.7 g
120 mmol	37	87	32	20.3 g
240 mmol	45	87	39	50.0 g
300 mmol	48	85	41	65.1 g

<sup>a</sup> isolated yield



또한 10h, 10i 두가지 부생성물 외에도 반응 후 남은 불순물과 10g를 분리하기 위한 방법을 고안하였다. 10g 화합물의 경우 용해도가 낮아 column chromatography로 분리가 어렵다는 단점이 있다. 따라서 재결정을 통해 정제하였다. 재결정 조건은 DCM: EtOH = 1: 1로 진행하였다.

스케일 업 진행 후 10a, 10d 각각 AORFB 활물질로 사용하여 배터리 테스트를 진행하였다. 10a의 경우 배터리 조건을 조절하는 연구가 진행중에 있다. 합성한 10d를 활물질로 사용하여 배터리 테스트를 진행하였다(Figure 28-30). 배터리는 catholyte 1.09 M TEMPO-10(1d) + 1.21 M BMPyr-Cl/anolyte 0.92 M 10d + 1.03 M BMPyr-Cl 조건으로 가동하였다. 100 사이클 동안 배터리를 작동시켰으며, 이때 용량 이용률은 82.32%, 쿨롱 효율(CE)는 96.56%, 전압 효율(VE)는 81.04% 값을 보임을 확인하였다.<sup>63</sup>

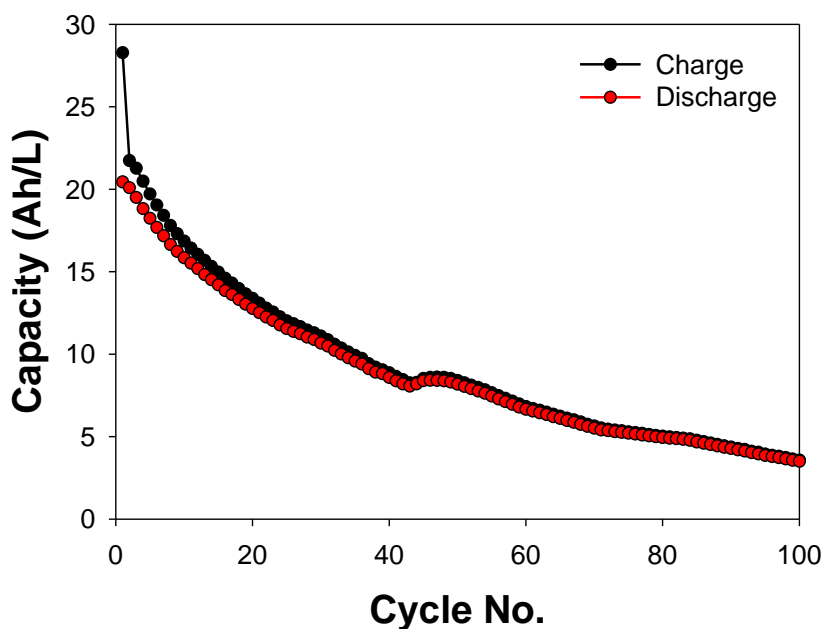


Figure 28. 9FL 유도체 (10d)의 배터리 용량

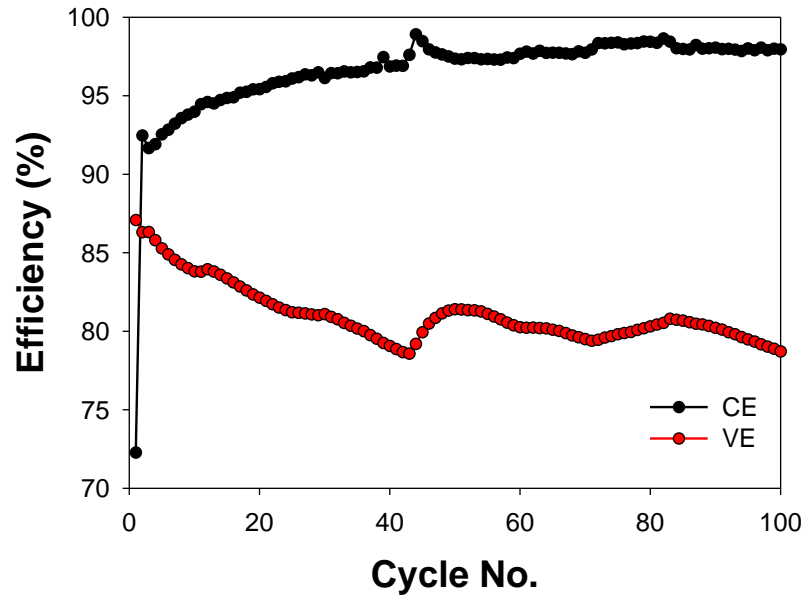


Figure 29. 9FL 유도체 (10d)의 배터리 효율

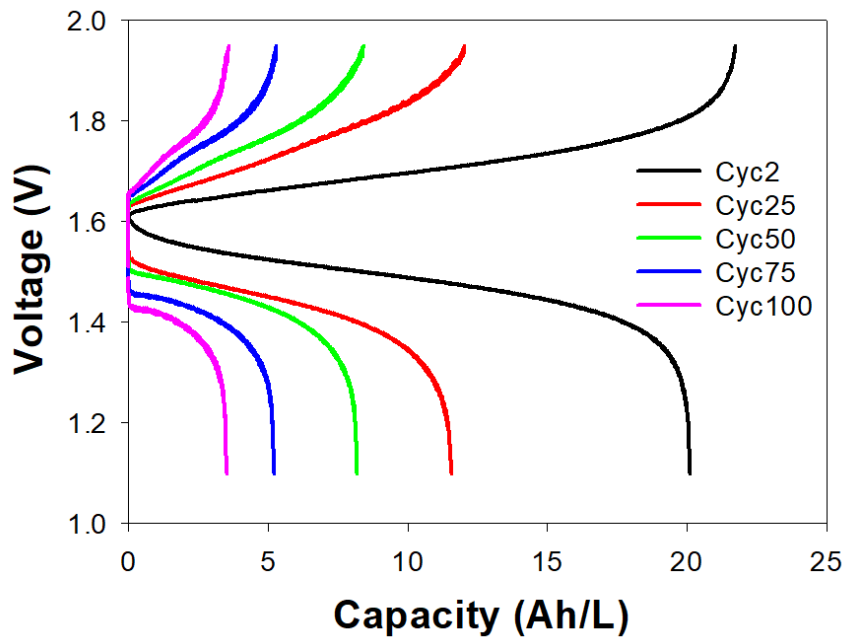


Figure 30. 9FL 유도체 (10d)의 용량 이용률

결론적으로 음극 활물질로 viologen 유도체인 BTMAP-Vi(9)와 fluorenone 유도체인 10d를 합성했다. BTAMP-Vi(9)는 배터리 구동시 안정적인 효율을 보인다. 10d의 경우 fluorenone 유도체로서 AORFB에서 100사이클 이상 구동이 가능하다는 것을 확인하였다.

### Ⅲ. 결론

신재생에너지의 사용에 대한 수요가 증가함에 따라 대규모 에너지 저장장치(ESS)가 관심을 받고 있다. 리튬 이온 배터리가 가장 광범위하게 사용되고 있지만, 가연성으로 인한 안전성 문제가 존재한다. 또다른 종류의 ESS로 RFB (redox flow battery)가 관심을 받고 있다. RFB는 전해액을 물 또는 유기용매 두 종류가 가능한데, 인화성 및 가연성 문제가 없는 수계 RFB가 최근 많이 연구되고 있다. 기존에는 바나듐과 같은 무기물질을 사용하는 수계RFB의 연구가 많이 진행되었으나 바나듐의 독성과 비싼 비용으로 인한 한계가 있다. 따라서 본 연구에서는 AORFB(수계 유기 산화환원 흐름 전지)에 사용 가능한 수용성 유기계 양극 및 음극 활물질에 대한 연구를 진행하였다.

본 연구에서는 양극 활물질로 TEMPO 유도체를 합성하였고, 음극 활물질로는 Viologen 유도체와 9-Fluorenone 유도체를 합성하여 각 활물질의 전기화학적 특성에 대해 연구하였다.

II-1에서는 양극 활물질로 TEMPO 유도체를 합성하는 연구를 진행하였다. Linker 또는 solubilizing moiety를 다양하게 합성하여 활물질의 특성을 비교하였다. 또한 선행되었던 연구에서 용해도가 높고 구조적으로 안정한 유도체를 대상으로 대량합성 연구를 진행하였다. 합성한 TEMPO 유도체로 AORFB를 가동하였다.

II-2에서는 음극 활물질로 Viologen 유도체와 9-Fluorenone 유도체를 합성하는 연구를 진행하였다. Viologen 유도체는 TEMPO 유도체의 합성 방법과 유사하게 solubilizing moiety를 다양하게 합성하여 활물질의 특성을 비교하였다. 또한 선행되었던 연구에서 안정성을 확인한 유도체를 대상으로 대량합성 연구를

진행하고, TEMPO 유도체와 함께 AORFB에 이용하였다.

9-Fluorenone 유도체는 수계에서 산화환원 활성을 보이게 함을 목적으로 하여 연구를 진행하였다. 9-Fluorenone 유도체의 경우 저농도에서 CV(순환전압 전류법) 측정 결과 산화 환원 활성을 보이지 않았으나, 고농도에서 측정하였을 때 산화 환원 활성을 보였다. 따라서 용해도가 높은 활물질을 합성하는 것을 목표로 Linker 또는 solubilizing moiety를 다양하게 합성하여 활물질의 특성을 비교하였다. 합성한 활물질 중에서 용해도가 높은 활물질을 대상으로 스케일 업을 진행하여 AORFB를 가동할 수 있도록 하였다.

## IV. 실험

### 1. 실험기기 및 시약

#### 1) 실험기기

$^1\text{H}$  NMR과  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼은 ZEOL-500 (500M Hz for  $^1\text{H}$ , 126 MHz for  $^{13}\text{C}$ )로부터 얻었다. 용매는  $\text{D}_2\text{O}$ 와  $\text{DMSO}-d_6$ 를 사용하였다. 데이터는 Multiplicity in proton NMR (s-singlet, d-doublet, t-triplet, dd-doublet of doublet, dt-doublet of triplet, tt-triplet of triplet, m-multiplet), coupling constant (Hz), integration의 순서로 기록하였다. Gas chromatography (GC)는 Hewlett Packard Series 6890 모델에 HP-1 capillary column을 사용하였다. Liquid chromatography는 HPLC (Agilent Technologies, HP 1100 series HPLC, Agilent 6130 Mass selective Detector)을 사용하였다. TLC (Thin layer chromatography)는 Merck사의 TLC silica gel 60 F<sub>254</sub>를 사용하였고, UV lamp (254 nm)를 사용하여 TLC상으로 물질을 분리하여 확인하였다.

#### 2) 시약

TCI, Alfa Aesar, Sigma-Aldrich, Samchun, Daejung에서 구입하여 별도의 정제 과정 없이 사용하였다.

## 2. 실험방법

### 1) 양극 활물질의 합성

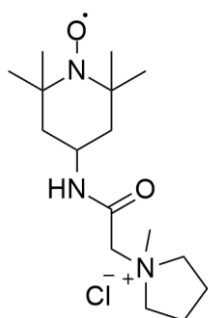
#### General procedure A

둥근 바닥 플라스크에 4-Amino-TEMPO 1.0 eq와  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  1.5 eq를 취하여 넣는다. 이후 0.5 M DMF를 넣어 4-Amino-TEMPO를 stirring 하며 녹인다. 충분히 녹았음을 확인하고 0 °C에서 1.5 eq chloroacetyl chloride를 천천히 첨가한 뒤 상온에서 한시간 동안 반응을 보낸다. 반응이 끝난 혼합물에 물과 DCM을 넣고, DCM으로 추출한다. 남아있는 DMF를 제거하기 위해 DCM 층을 물로 5회 씻는다. 이후 brine으로 물을 제거하고, 남은 물은  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 로 제거한다. DCM층은 rotary evaporator로 용매를 제거하였다. Column chromatography를 Hexane, Ethyl acetate를 사용하여 정제하여 얻는다.

#### General procedure B

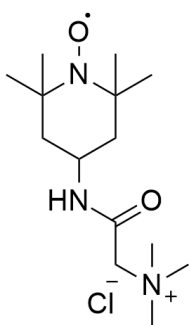
합성한 첫 단계 생성물 1.0 eq를 둥근 바닥 플라스크에 넣고, 0.5 M ACN에 stirring 하며 녹인다. 충분히 녹은 것을 확인하고, 1.5 eq solubilizing moiety를 첨가한다. 이후 60 °C에서 1.5일 동안 반응을 보낸다. 반응이 끝난 혼합물에 물과 DCM을 넣고, 물층을 DCM으로 5회 씻은 뒤 물층을 모은다. 물은 rotary evaporator를 사용하여 제거하여 순수한 화합물을 얻는다.

## 2의 합성



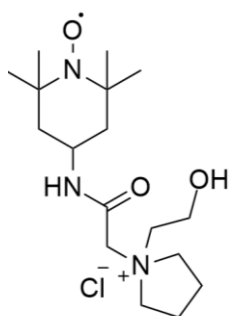
General procedure A 방법으로 붉은 고체, 85% 수율로 얻었다. 이후 General procedure B 방법으로 solubilizing moiety는 1-Methylpyrrolidine을 첨가하여 붉은 고체, 93% 수율로 얻었다.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  8.98 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 4.18 (s, 2H), 3.96 (tt,  $J = 12.1, 4.1$  Hz, 1H), 3.56 (dd,  $J = 15.6, 11.1$  Hz, 4H), 3.13 (s, 3H), 2.06–2.03 (m, 4H), 1.66 (dd,  $J = 12.6, 3.4$  Hz, 2H), 1.34 (t,  $J = 12.4$  Hz, 2H), 1.04 (s, 12H). 6–8 ppm의 peak 은 phenyl hydrazine peak이다.  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  163.2, 65.1, 62.9, 58.3, 49.4, 45.0, 41.3, 33.1, 21.5, 20.1.

## 3의 합성



General procedure A 방법으로 붉은 고체, 85% 수율로 얻었다. 이후 General procedure B 방법으로 solubilizing moiety는 Trimethylamine Solution 31–35 Wt. % In Ethanol, 4.2 M을 첨가하여 붉은 고체, 75% 수율로 얻었다.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  8.93 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 4.13 (s, 2H), 3.96 (qd,  $J = 7.8, 3.8$  Hz, 1H), 3.19 (s, 9H), 1.65 (d,  $J = 9.5$  Hz, 2H), 1.32 (t,  $J = 12.4$  Hz, 2H), 1.03 (s, 12H). 6–8 ppm의 peak은 phenyl hydrazine peak이다.  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  158.0, 64.3, 63.1, 58.5, 47.9, 46.5, 41.3, 34.9, 33.2, 21.4, 20.2.

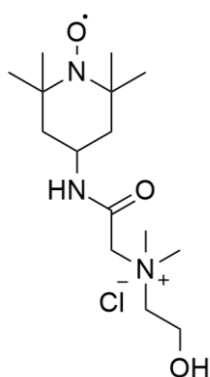
#### 4의 합성



General procedure A 방법으로 붉은 고체, 85% 수율로 얻었다. 이후 General procedure B 방법으로 solubilizing moiety는 1-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidine을 첨가하여 붉은 고체, 95% 수율로 얻었다.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  8.79 (d,  $J = 38.1$  Hz, 1H), 4.16 (s, 2H), 3.94 (tt,  $J = 12.1, 4.1$  Hz, 1H), 3.78 (t,  $J = 4.8$  Hz, 2H), 3.72–3.62 (m, 4H), 3.57 (t,  $J = 4.8$  Hz, 2H), 2.02 (d,  $J = 3.4$  Hz, 4H), 1.65 (dd,  $J = 12.6, 3.4$  Hz, 2H), 1.31 (t,  $J = 12.4$  Hz, 2H), 1.03 (d,  $J = 4.2$  Hz, 12H). 6–8 ppm의 peak은 phenyl

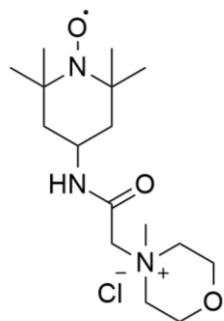
hydrazine peak이다.  $^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  163.4, 64.7, 62.4, 59.2, 58.3, 56.0, 45.0, 41.2, 33.1, 21.5, 20.1.

### 5의 합성



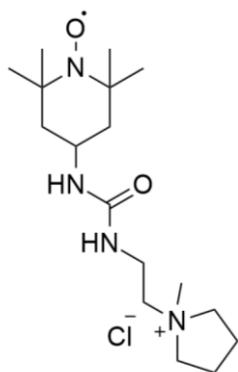
General procedure A 방법으로 붉은 고체, 85% 수율로 얻었다. 이후 General procedure B 방법으로 solubilizing moiety는 Dimethylaminoethanol을 첨가하여 붉은 고체, 94% 수율로 얻었다.  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  8.82 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 4.15 (s, 2H), 3.96–3.93 (m, 1H), 3.82 (d,  $J = 4.2$  Hz, 2H), 3.57 (t,  $J = 4.8$  Hz, 2H), 3.22 (s, 6H), 1.66 (d,  $J = 9.5$  Hz, 2H), 1.31 (t,  $J = 12.4$  Hz, 2H), 1.03 (s, 12H). 6–8 ppm의 peak은 phenyl hydrazine peak이다.  $^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  163.0, 66.6, 63.3, 58.3, 55.5, 52.6, 45.0, 41.2, 33.1, 20.1.

## 6의 합성



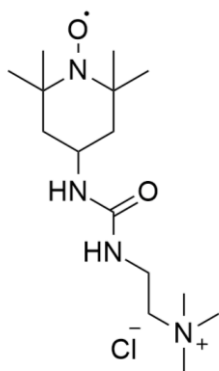
General procedure A 방법으로 붉은 고체, 85% 수율로 얻었다. 이후 General procedure B 방법으로 solubilizing moiety는 4-Methylmorpholine을 첨가하여 붉은 고체, 64% 수율로 얻었다.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  9.20 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 4.38 (s, 2H), 3.98–3.87 (m, 4H), 3.60 (dq,  $J = 12.9$ , 3.3 Hz, 2H), 3.52 (dq,  $J = 12.9$ , 3.1 Hz, 2H), 3.33 (s, 3H), 1.67–1.64 (m, 2H), 1.34 (t,  $J = 12.4$  Hz, 2H), 1.03 (d,  $J = 5.3$  Hz, 12H). 6–8 ppm의 peak은 phenyl hydrazine peak이다.  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  162.5, 60.6, 60.3, 58.3, 44.9, 41.3, 33.1, 20.1.

## 7의 합성



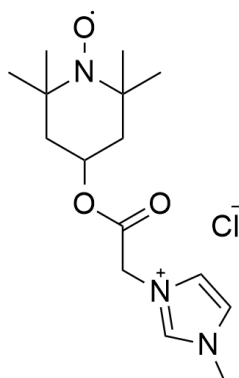
둥근 바닥 플라스크에 4-Amino-TEMPO 1.0 eq, 0.5 M ACN을 넣고 stirring 하며 녹인다. 충분히 녹은 뒤 0 °C에서 2-chloroethyl isocyanate를 첨가한 뒤, 상온에서 2시간 동안 반응을 보낸다. 반응이 끝난 혼합물에 물과 DCM을 넣고, DCM으로 추출한다. DCM 층을 물로 3회 씻는다. 이후 brine으로 물을 제거하고, 남은 물은 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 제거한다. DCM층은 rotary evaporator로 용매를 제거하였다. Column chromatography를 Hexane, Ethyl acetate를 사용하여 정제하여 붉은색 고체 형태, 95% 수율로 얻었다. 이후 General procedure B 방법으로 solubilizing moiety는 1-Methylpyrrolidine을 첨가하여 붉은 고체, 47% 수율로 얻었다. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 6.49 (t, *J* = 5.5 Hz, 1H), 6.35 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 3.79–3.71 (m, 1H), 3.52–3.49 (m, 2H), 3.44–3.40 (m, 4H), 3.35 (t, *J* = 6.1 Hz, 2H), 3.01 (s, 3H), 2.04 (s, 4H), 1.66 (dd, *J* = 12.6, 3.4 Hz, 2H), 1.22 (t, *J* = 11.6 Hz, 2H), 1.04 (s, 12H). 6–8 ppm의 peak은 phenyl hydrazine peak이다. <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 162.9, 64.5, 58.3, 53.7, 45.0, 41.2, 33.1, 20.1.

## 8의 합성



둥근 바닥 플라스크에 4-Amino-TEMPO 1.0 eq, 0.5 M ACN을 넣고 stirring 하며 녹인다. 충분히 녹은 뒤 0 °C에서 2-chloroethyl isocyanate를 첨가한 뒤, 상온에서 2시간 동안 반응을 보낸다. 반응이 끝난 혼합물에 물과 DCM을 넣고, DCM으로 추출한다. DCM 층을 물로 3회 씻는다. 이후 brine으로 물을 제거하고, 남은 물은 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 제거한다. DCM층은 rotary evaporator로 용매를 제거하였다. Column chromatography를 Hexane, Ethyl acetate를 사용하여 정제하여 붉은색 고체 형태, 95% 수율로 얻었다. 이후 General procedure B 방법으로 solubilizing moiety는 Trimethylamine Solution 31-35 Wt. % In Ethanol, 4.2 M을 첨가하여 붉은 고체, 93% 수율로 얻었다. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 6.43 (s, 1H), 6.32 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 3.78-3.70 (m, 1H), 3.30 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 3.06 (s, 9H), 1.65 (dd, *J* = 12.6, 3.8 Hz, 2H), 1.20 (t, *J* = 12.2 Hz, 2H), 1.03 (s, 12H). 6-8 ppm의 peak은 phenyl hydrazine peak이다. <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 158.0, 65.3, 58.5, 53.1, 46.5, 41.3, 34.3, 33.2, 20.2

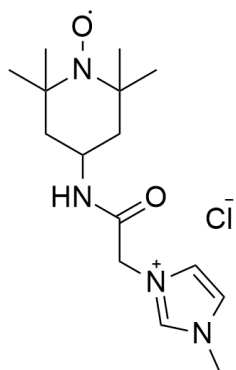
TEMPO-5 (1a)의 합성



둥근 바닥 플라스크에 4-OH-TEMPO 1.0 eq를 넣고, 0.5 M DCM에 stirring 하며 녹인다. 충분히 녹았음을 확인하고 1.1 eq pyridine을 첨가한다. 이후 0 °C 1.2 eq chloroacetyl chloride를 천천히 첨가한다. 첨가한 뒤, 상온에서 4시간 동안 반응을 보낸다. 반응이 끝난 혼합물에 물과 DCM을 넣고, DCM으로 추출한다. DCM 층을 물로 3회 씻는다. 이후 brine으로 물을 제거하고, 남은 물은 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 제거한다. DCM층은 rotary evaporator로 용매를 제거하였다. Column chromatography를 Hexane, Ethyl acetate를 사용하여 정제하여 붉은색 고체 형태, 85% 수율로 얻었다.

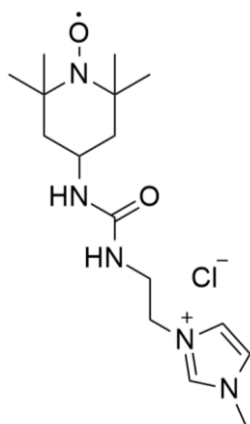
합성한 첫 단계 생성물 1.0 eq를 둥근 바닥 플라스크에 넣고, 0.5 M ACN에 stirring 하며 녹인다. 충분히 녹은 것을 확인하고, 1.0 eq 1-Methylimidazole을 첨가한다. 이후 60 °C에서 2일 동안 반응을 보낸다. 반응이 끝난 혼합물에 물과 DCM을 넣고, 물층을 DCM으로 5회 씻은 뒤 물층을 모은다. 물은 rotary evaporator를 사용하여 제거하였고, **1a** 화합물을 붉은색 고체 형태, 85% 수율로 얻었다. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 9.21 (s, 1H), 7.77-7.75 (m, 2H), 5.27 (s, 2H), 5.04 (tt, *J* = 11.4, 4.2 Hz, 1H), 1.89 (dd, *J* = 12.6, 4.2 Hz, 2H), 1.50 (t, *J* = 11.8 Hz, 2H), 1.09 (d, *J* = 13.0 Hz, 12H). 6-8 ppm의 peak은 phenyl hydrazine peak이다. <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 167.0, 138.3, 124.2, 123.8, 69.5, 58.5, 50.1, 43.9, 36.5, 32.7, 20.9.

TEMPO-10(1d)의 합성



General procedure A 방법으로 붉은 고체, 85% 수율로 얻었다. 이후 General procedure B 방법으로 solubilizing moiety는 1-Methylimidazole을 첨가하여 붉은 고체, 95% 수율로 얻었다. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 9.10 (s, 1H), 8.55 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.68 (dd, *J* = 3.6, 2.5 Hz, 2H), 4.96 (s, 2H), 3.87 (s, 3H), 1.70–1.67 (m, 2H), 1.35 (t, *J* = 12.4 Hz, 2H), 1.05 (d, *J* = 12.2 Hz, 12H). 6–8 ppm의 peak은 phenyl hydrazine peak이다. <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 164.5, 138.3, 124.2, 123.4, 58.3, 51.1, 45.3, 41.4, 36.3, 33.1, 20.1.

## TEMPO-18(1h)의 합성

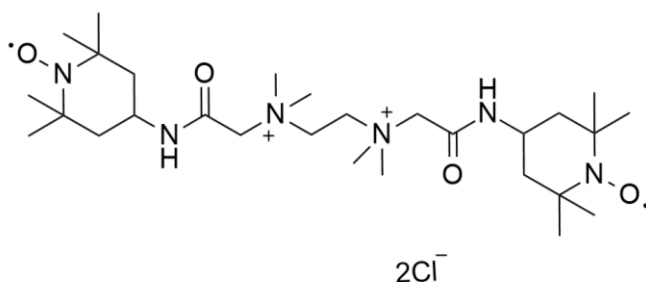


등근 바닥 플라스크에 4-Amino-TEMPO 1.0 eq, 0.5 M ACN을 넣고 stirring 하며 녹인다. 충분히 녹은 뒤 0 °C에서 2-chloroethyl isocyanate를 첨가한 뒤, 상온에서 2시간 동안 반응을 보낸다. 반응이 끝난 혼합물에 물과 DCM을 넣고, DCM으로 추출한다. DCM 층을 물로 3회 씻는다. 이후 brine으로 물을 제거하고, 남은 물은 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 제거한다. DCM층은 rotary evaporator로 용매를 제거하였다. Column chromatography를 Hexane, Ethyl acetate를 사용하여 정제하여 붉은색 고체 형태, 95% 수율로 얻었다.

합성한 첫 단계 생성물 1.0 eq를 등근 바닥 플라스크에 넣고, 0.5 M ACN에 stirring 하며 녹인다. 충분히 녹은 것을 확인하고, 1.5 eq 1-Methylimidazole을 첨가한다. 이후 60 °C에서 1.5일 동안 반응을 보낸다. 반응이 끝난 혼합물에 물과 DCM을 넣고, 물층을 DCM으로 5회 씻은 뒤 물층을 모은다. 물은 rotary evaporator를 사용하여 제거하였고, **1h** 화합물을 붉은색 액체 형태, 90% 수율로 얻었다. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 9.05 (s, 1H), 7.64 (d, *J* = 13.4 Hz, 2H), 6.25–6.23 (m, 1H), 6.06 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 4.15 (t, *J* = 5.3 Hz, 2H), 3.78 (s, 3H), 1.65 (d, *J* = 10.7 Hz, 2H), 1.21 (t, *J* = 12.4 Hz, 2H), 1.05 (d, *J*

= 4.2 Hz, 12H). 6–8 ppm의 peak은 phenyl hydrazine peak이다.  $^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  158.2, 137.3, 123.9, 123.0, 58.5, 50.0, 46.4, 41.3, 36.2, 33.2, 20.2.

#### TEMPO-dimer-2 (1j) 의 합성

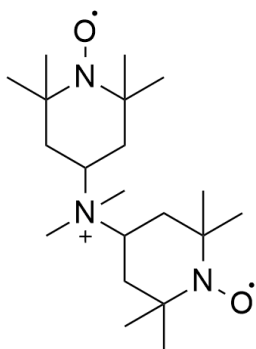


등근 바닥 플라스크에 4-Amino-TEMPO 1.0 eq를 넣고, 0.5 M DCM에 stirring 하며 녹인다. 충분히 녹았음을 확인하고 1.0 eq pyridine을 첨가한다. 이후 0 °C 1.0 eq bromoacetyl bromide를 천천히 첨가한다. 첨가한 뒤, 0 °C에서 30분 동안 반응을 보낸다. 반응이 끝난 혼합물에 물과 DCM을 넣고, DCM으로 추출한다. DCM 층을 물로 3회 씻는다. 이후 brine으로 물을 제거하고, 남은 물은  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 로 제거한다. DCM층은 rotary evaporator로 용매를 제거하였다. Column chromatography를 Hexane, Ethyl acetate를 사용하여 정제하여 붉은색 고체, 60% 수율로 얻었다.

합성한 첫 단계 생성물 2.0 eq를 등근 바닥 플라스크에 넣고, 0.5 M ACN에 stirring 하며 녹인다. 충분히 녹은 것을 확인하고, 2.0 eq을 첨가한다. 이후 40 °C에서 18h 동안 반응을 보낸다. 반응이 끝난 뒤 혼합물을 상온에서 식힌다. 이후 생성된 고체를 감압하여 거르고, Ethyl acetate로 씻는다. Ethyl acetate로 충분히

씻은 이후 얻은 고체를 물에 녹여 물층을 DCM으로 3회 씻는다. 물층은 Amberlite IRA-900(Cl), ion exchange resin을 담은 컬럼관에 통과시켜 Br<sup>-</sup> ion을 Cl<sup>-</sup> ion으로 치환한다. Ion exchange를 한 물층은 rotary evaporator를 사용하여 제거하였고, **1j** 화합물을 붉은색 고체 형태, 95% 수율로 얻었다. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 9.11 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 4.26 (d, *J* = 11.4 Hz, 8H), 4.00–3.93 (m, 2H), 3.29 (s, 12H), 1.68 (dd, *J* = 12.0, 2.9 Hz, 4H), 1.34 (t, *J* = 12.2 Hz, 4H), 1.03 (d, *J* = 4.2 Hz, 24H). 6–8 ppm의 peak은 phenyl hydrazine peak이다. <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 162.3, 62.6, 58.3, 56.7, 52.4, 44.9, 41.4, 33.1, 20.1.

TEMPO-dimer-3 (**1k**)의 합성



둥근 바닥 플라스크에 4-Amino-TEMPO 1.0 eq, 4-Oxo-TEMPO 1.0 eq를 취해 stirring bar를 넣고 argon 치환한다. 1M anhydrous MeOH을 넣고 stirring 하며 녹인다. 충분히 녹은 것을 확인하고 0.3 eq acetic acid를 넣고 1시간 동안 반응을 보낸다. 1시간 뒤 2 eq NaCNBH<sub>3</sub>를 넣고 rt에서 10분동안 stirring 한다. 이후 65 °C에서 18h동안 반응을 보낸다. 반응이 끝난 후에 DCM, sat NaHCO<sub>3</sub>를

넣고 DCM으로 유기물을 추출한다. Sat NaHCO<sub>3</sub>를 제거하고, DCM층을 물로 3회 씻는다. 이후 brine으로 물을 제거하고, 남은 물은 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 제거한다. DCM층은 rotary evaporator로 용매를 제거하였다. Column chromatography를 Hexane, Ethyl acetate를 사용하여 정제하여 붉은색 고체 형태, 70% 수율로 얻었다.

합성한 첫 단계 생성물 1.0 eq, NaHCO<sub>3</sub> 5 eq를 넣고 1M MeOH에 stirring 하며 녹인다. 충분히 녹은 것을 확인하고 5 eq iodomethane을 넣는다. 이후 65 °C에서 24시간 동안 반응을 보낸다. 반응이 끝난 혼합물에 물과 DCM을 넣고, 물층을 DCM으로 5회 씻은 뒤 물층을 모은다. 물층은 Amberlite IRA-900(Cl), ion exchange resin을 담은 컬럼관에 통과시켜 I<sup>-</sup> ion을 Cl<sup>-</sup> ion으로 치환한다. Ion exchange를 한 물층은 rotary evaporator를 사용하여 제거한 뒤 주황색 고체를 얻는다. 주황색 고체를 ACN에 녹여서 ACN에 녹는 붉은 액체를 모으고, 녹지 않는 흰색 고체를 제거한다. ACN은 rotary evaporator를 사용하여 용매를 제거하였고, **1k** 화합물을 붉은색 고체 형태, 82% 수율로 얻었다. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 3.63 (t, *J* = 12.0 Hz, 2H), 2.84 (s, 6H), 1.93 (d, *J* = 11.4 Hz, 4H), 1.70 (t, *J* = 12.2 Hz, 4H), 1.13 (d, *J* = 31.3 Hz, 24H). 6-8 ppm의 peak은 phenyl hydrazine peak이다. <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ 63.9, 59.1, 44.0, 38.2, 33.3, 19.8.

## 2) 음극 활물질의 합성

### General procedure C

등근 바닥 플라스크에 1,3-Dibromopropane 3 eq, solubilizing 1 eq를 넣는다. 0 °C에서 15시간 동안 반응을 보낸다. 반응이 끝난 후에 생성된 고체를 감압하여 거르고, MTBE(tert-butyl-methyl-ether)로 고체를 씻는다. 씻은 고체는 rotary evaporator를 이용하여 말려서 흰색 고체 형태로 얻는다.

합성한 첫 단계 생성물 3.5 eq, 4,4-Bipyridine 1.0 eq, 0.5 M DMF를 등근 바닥 플라스크에 넣는다. 100 °C, 24시간 동안 반응을 보낸다. 반응이 끝난 후에 혼합물을 상온에서 충분히 식힌다. 이후 생성된 고체를 감압하여 거르고, isopropanol로 고체를 충분히 씻는다. 얻은 고체를 물에 녹여 Amberlite IRA-900(Cl), ion exchange resin을 담은 컬럼관에 통과시켜 Br- ion을 Cl- ion으로 치환한다. Ion exchange를 한 물층은 rotary evaporator를 사용하여 제거한 뒤 회색 고체 형태로 얻는다.

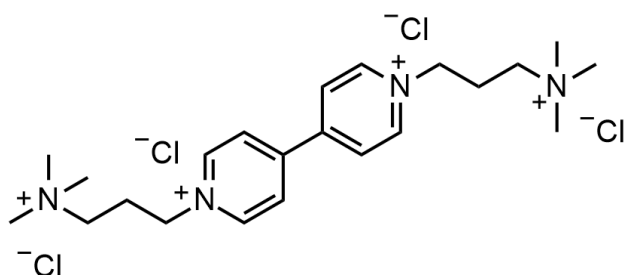
### General procedure D

등근 바닥 플라스크에 2,7-dihydroxy-9-fluorenone 1 eq, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 4 eq, Bu<sub>4</sub>NBr 0.4 eq, linker 5 eq, 0.3 M Acetone을 넣는다. 60 °C, 18시간 동안 반응을 보낸다. 반응이 끝난 후, 혼합물을 충분히 식히고 감압하여 거른다. 걸러진 고체가 갈색을 띠 때까지 DCM으로 씻는다. DCM층을 증류수로 2회 씻어낸 후, brine으로 물을 제거하고, 남은 물은 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 제거한다. DCM층은 rotary evaporator로 용매를 제거하였다. DCM을 제거하고 얻은 붉은색 끈적한 액체 상

태에 hexane을 넣고 고체로 침전시킨다. 생성된 고체를 거른 뒤, EtOH: DCM = 1: 1 용액을 사용하여 재결정하여 붉은색 고체 형태로 얻는다.

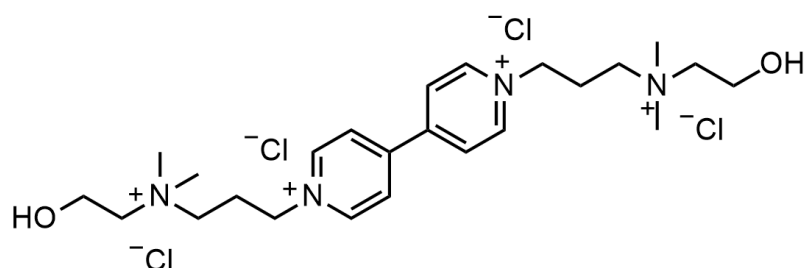
합성한 첫 단계 생성물 1.0 eq, soluble moiety 2.2 eq, 0.25 M ACN을 둥근 바닥 플라스크에 넣고, 70°C, 2일 동안 반응시킨다. 반응이 끝난 혼합물을 충분히 식힌 뒤, 생성된 고체를 감압하여 거르고 DCM으로 씻는다. 얻은 고체를 물에 녹여 Amberlite IRA-900(Cl), ion exchange resin을 담은 컬럼관에 통과시켜 Br<sup>-</sup> ion을 Cl<sup>-</sup> ion으로 치환한다. Ion exchange를 한 물층은 rotary evaporator를 사용하여 제거한 뒤 붉은색 고체 형태를 얻는다.

#### BTMAP-Vi(9)의 합성



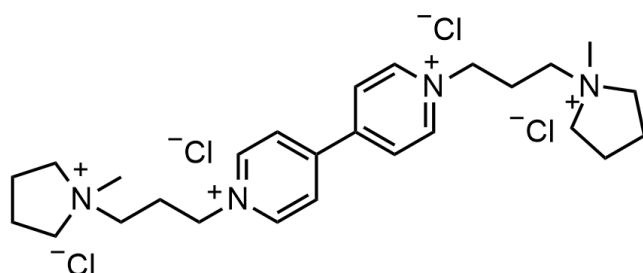
General procedure C 방법으로 soluble moiety는 Trimethylamine Solution 31-35 Wt. % In Ethanol, 4.2 M을 첨가하여 첫 단계 생성물을 회색 고체 형태, 80% 수율로 얻었다. 두번째 단계 생성물은 회색 고체 형태, 95%의 수율로 얻었다. <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O) δ 9.08 (d, *J* = 7.2 Hz, 4H), 8.50 (d, *J* = 6.9 Hz, 4H), 4.74 (t, *J* = 7.8 Hz, 4H), 3.48-3.45 (m, 4H), 3.07 (s, 18H), 2.59-2.53 (m, 4H). <sup>13</sup>C-NMR (126 MHz, D<sub>2</sub>O) δ 150.6, 145.8, 127.6, 62.4, 58.3, 53.2, 24.7.

### 9a의 합성



General procedure C 방법으로 soluble moiety는 ,2-Dimethylaminoethanol을 첨가하여 첫 단계 생성물을 회색 고체 형태, 80% 수율로 얻었다. 두번째 단계 생성물은 회색 고체 형태, 83%의 수율로 얻었다.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$ , 9.09 (d,  $J = 6.9$  Hz, 4H), 8.51 (d,  $J = 6.9$  Hz, 4H), 4.75 (t,  $J = 7.4$  Hz, 4H), 3.92 (s, 4H), 3.54–3.51 (m, 4H), 3.46–3.44 (m, 4H), 3.10 (s, 12H), 2.61–2.55 (m, 4H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  150.6, 145.8, 127.5, 65.3, 61.1, 58.4, 55.4, 51.8, 24.4

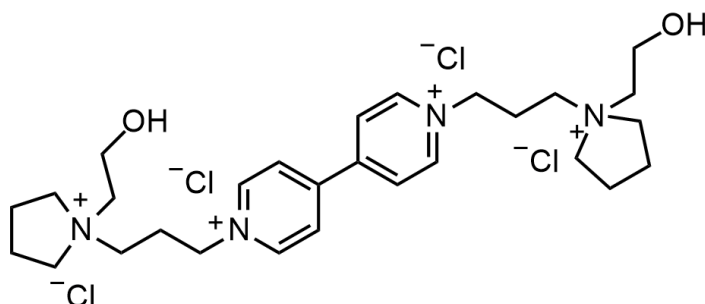
### 9b의 합성



General procedure C 방법으로 soluble moiety는 1-Methylpyrrolidine,을 첨가하여 첫 단계 생성물을 회색 고체 형태, 89% 수율로 얻었다. 두번째 단계 생

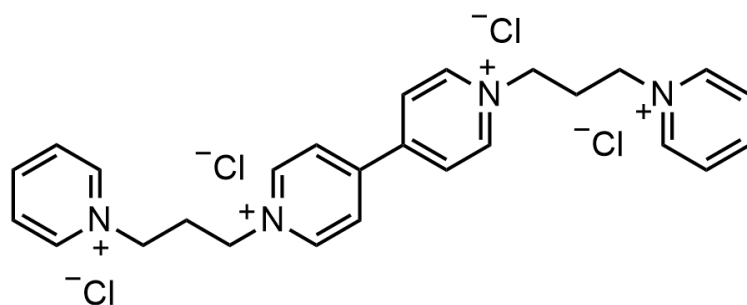
성물은 회색 고체 형태, 86%의 수율로 얻었다.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  9.07 (d,  $J = 7.2$  Hz, 4H), 8.50 (d,  $J = 7.2$  Hz, 4H), 4.73 (t,  $J = 7.8$  Hz, 4H), 3.50–3.45 (m, 8H), 3.42 (dd,  $J = 11.8, 8.0$  Hz, 4H), 2.97 (s, 6H), 2.60–2.53 (m, 4H), 2.13–2.10 (m, 8H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  150.6, 145.7, 127.5, 64.9, 60.2, 58.5, 48.2, 25.4, 21.3.

### 9c의 합성



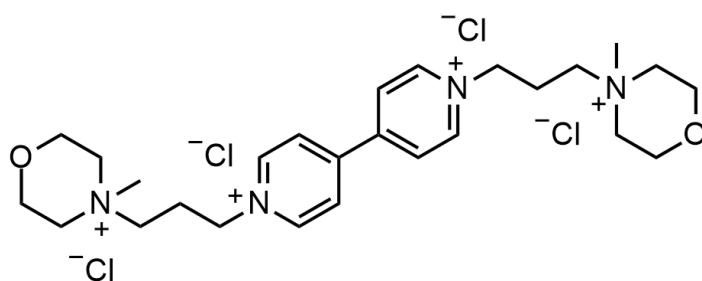
General procedure C 방법으로 soluble moiety는 1-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidinium을 첨가하여 첫 단계 생성물을 회색 고체 형태, 75% 수율로 얻었다. 두번째 단계 생성물은 회색 고체 형태, 85%의 수율로 얻었다.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  9.07 (d,  $J = 6.9$  Hz, 4H), 8.49 (d,  $J = 6.9$  Hz, 4H), 4.74 (t,  $J = 7.4$  Hz, 4H), 3.85 (t,  $J = 4.4$  Hz, 4H), 3.57–3.51 (m, 8H), 3.50–3.47 (m, 4H), 3.41 (t,  $J = 4.8$  Hz, 4H), 2.59–2.52 (m, 4H), 2.09 (dd,  $J = 9.3, 5.9$  Hz, 8H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  150.6, 145.8, 127.5, 64.0, 60.6, 58.5, 56.7, 56.0, 25.0, 21.3

### 9d의 합성



General procedure C 방법으로 soluble moiety는 pyridine을 첨가하여 첫 단계 생성물을 회색 고체 형태, 30% 수율로 얻었다. 두번째 단계 생성물은 회색 고체 형태, 84%의 수율로 얻었다.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  9.07 (d,  $J = 6.9$  Hz, 4H), 8.83 (dd,  $J = 6.7, 1.3$  Hz, 4H), 8.50–8.46 (m, 6H), 8.00 (t,  $J = 7.2$  Hz, 4H), 4.81 (t,  $J = 7.8$  Hz, 4H), 4.74 (t,  $J = 7.8$  Hz, 4H), 2.79–2.73 (m, 4H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  150.5, 146.4, 145.8, 144.5, 128.7, 127.5, 58.4, 58.1, 31.9.

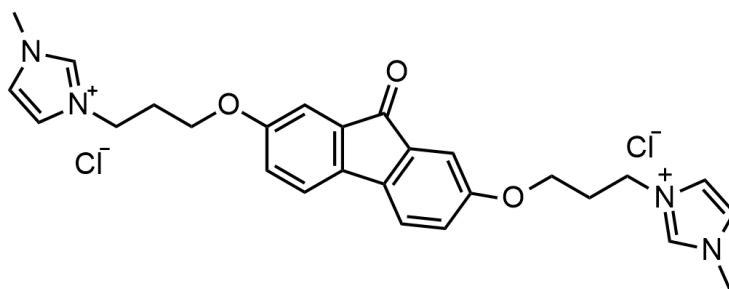
### 9e의 합성



General procedure C 방법으로 soluble moiety는 4-Methylmorpholine을 첨가하여 첫 단계 생성물을 회색 고체 형태, 10% 수율로 얻었다. 두번째 단계 생

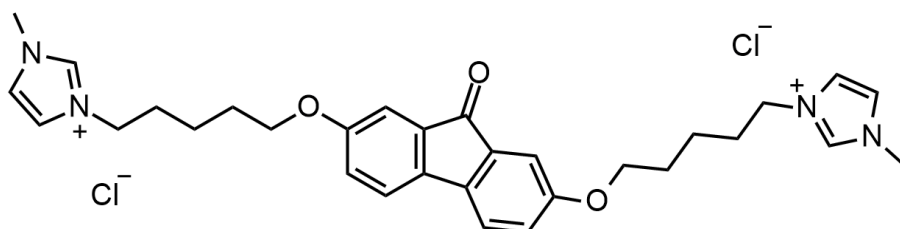
성물은 회색 고체 형태, 86%의 수율로 얻었다.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  9.08 (d,  $J = 6.9$  Hz, 4H), 8.50 (d,  $J = 6.9$  Hz, 4H), 4.75 (t,  $J = 7.8$  Hz, 4H), 3.96–3.94 (m, 8H), 3.60 (t,  $J = 8.6$  Hz, 4H), 3.50–3.40 (m, 8H), 3.14 (s, 6H), 2.62–2.55 (m, 4H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  150.6, 145.8, 127.5, 60.4, 60.0, 58.2, 46.6, 23.4

### 10a의 합성



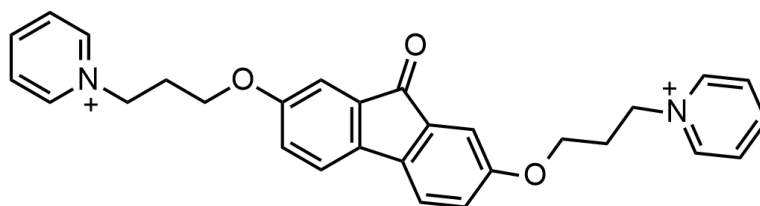
General procedure D 방법으로 첫번째 단계에서 linker는 1,3-dibromopropane을 사용하여 합성하였다. 첫단계 생성물은 붉은 고체 형태, 45% 수율로 얻었다. 두번째 단계에서 solubilizing moiety는 1-Methylimidazole을 사용하였고, 붉은 고체 형태, 87%의 수율로 얻었다.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  8.61 (s, 2H), 7.38 (t,  $J = 1.7$  Hz, 2H), 7.31 (t,  $J = 1.7$  Hz, 2H), 6.92 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 6.66 (dd,  $J = 8.2, 2.5$  Hz, 2H), 6.56 (d,  $J = 2.3$  Hz, 2H), 4.28 (t,  $J = 6.9$  Hz, 4H), 3.89 (t,  $J = 5.5$  Hz, 4H), 3.71 (s, 6H), 2.23–2.18 (m, 4H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  235.9, 207.7, 195.7, 158.1, 151.8, 137.6, 136.1, 134.9, 132.7, 123.7, 122.5, 121.3, 120.8, 110.4, 65.2, 46.8, 35.7, 28.8.

### 10b의 합성



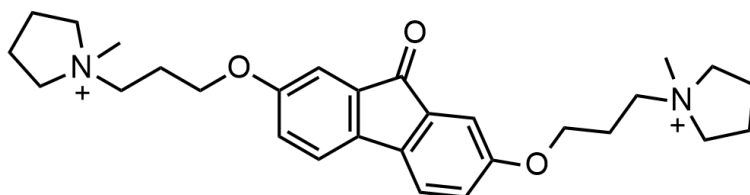
General procedure D 방법으로 첫번째 단계에서 linker는 1,5-dibromopentane을 사용하여 합성하였다. 첫단계 생성물은 붉은 고체 형태, 48% 수율로 얻었다. 두번째 단계에서 solubilizing moiety는 1-Methylimidazole을 사용하였고, 붉은 고체 형태, 70%의 수율로 얻었다.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  8.60 (s, 2H), 7.36 (t,  $J = 1.8$  Hz, 2H), 7.30 (t,  $J = 1.8$  Hz, 2H), 6.92 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 6.67 (dd,  $J = 8.1, 2.4$  Hz, 2H), 6.57 (d,  $J = 2.4$  Hz, 2H), 4.11 (t,  $J = 7.1$  Hz, 4H), 3.82 (t,  $J = 6.3$  Hz, 4H), 3.74 (s, 6H), 1.85–1.79 (m, 4H), 1.68–1.63 (m, 4H), 1.37–1.30 (m, 4H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  158.3, 137.4, 134.7, 123.6, 122.2, 121.1, 120.9, 110.3, 68.3, 49.4, 35.7, 29.0, 27.8, 22.0

### 10c의 합성



General procedure D 방법으로 첫번째 단계에서 linker는 1,3-dibromopropane을 사용하여 합성하였다. 첫단계 생성물은 붉은 고체 형태, 45% 수율로 얻었다. 두번째 단계에서 solubilizing moiety는 pyridine을 사용하였고, 붉은 고체 형태, 50%의 수율로 얻었다.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  8.76 (d,  $J = 5.7$  Hz, 4H), 8.42 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 7.93–7.90 (m, 4H), 6.91 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 6.57 (dd,  $J = 8.1, 2.3$  Hz, 2H), 6.49 (d,  $J = 2.1$  Hz, 2H), 4.70 (t,  $J = 6.7$  Hz, 4H), 3.94 (t,  $J = 5.3$  Hz, 4H), 2.39–2.35 (m, 4H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  195.4, 157.9, 145.9, 144.6, 137.6, 134.8, 128.3, 121.2, 120.7, 110.3, 65.2, 59.5, 29.8

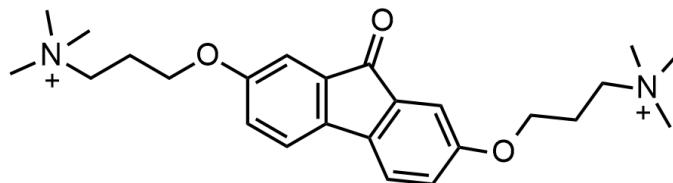
#### 10d의 합성



General procedure D 방법으로 첫번째 단계에서 linker는 1,3-dibromopropane을 사용하여 합성하였다. 첫단계 생성물은 붉은 고체 형태, 45% 수율로 얻었다. 두번째 단계에서 solubilizing moiety는 1-Methylpyrrolidine을 사용하였고, 붉은 고체 형태, 80%의 수율로 얻었다.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  7.02 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 6.81 (dd,  $J = 8.0, 2.3$  Hz, 2H), 6.77 (d,  $J = 2.3$  Hz, 2H), 4.00 (t,  $J = 5.5$  Hz, 4H), 3.49–3.39 (m, 12H), 2.98 (s, 6H), 2.19 (td,  $J = 11.2, 5.2$  Hz, 4H), 2.12 (s, 8H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  195.5,

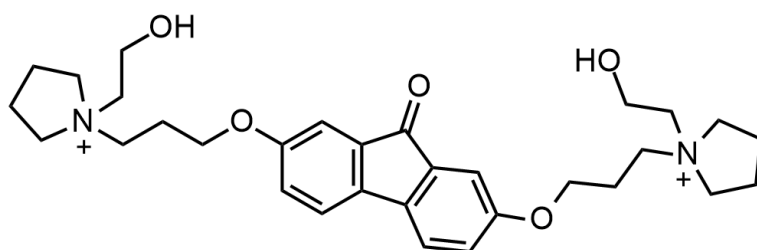
158.2, 137.7, 134.8, 121.3, 121.0, 110.5, 65.2, 64.6, 61.4, 48.2, 23.4, 21.4.

### 10e의 합성



General procedure D 방법으로 첫번째 단계에서 linker는 1,3-dibromopropane을 사용하여 합성하였다. 첫단계 생성물은 붉은 고체 형태, 45% 수율로 얻었다. 두번째 단계에서 solubilizing moiety는 Trimethylamine Solution 31-35 Wt. % In Ethanol, 4.2 M을 사용하였다. Ion exchange를 한 물층은 rotary evaporator를 사용하여 제거한 뒤 붉은색 고체 형태로 얻는다. 이때 얻어진 고체를 DCM: MeOH = 15: 1 조건으로 재결정하여 정제한다. 재결정하여 붉은색 고체 형태, 30 % 수율로 얻었다.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  6.98 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2H), 6.79 (dd,  $J$  = 8.2, 2.5 Hz, 2H), 6.74 (d,  $J$  = 2.4 Hz, 2H), 4.00 (t,  $J$  = 5.7 Hz, 4H), 3.47-3.43 (m, 4H), 3.07 (s, 18H), 2.18 (td,  $J$  = 11.2, 5.3 Hz, 4H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  195.6, 158.2, 137.7, 134.9, 121.3, 121.0, 110.6, 65.1, 64.0, 53.0, 22.7

## 10f의 합성



General procedure D 방법으로 첫번째 단계에서 linker는 1,3-dibromopropane을 사용하여 합성하였다. 첫단계 생성물은 붉은 고체 형태, 45% 수율로 얻었다. 두번째 단계에서 solubilizing moiety는 1-(2-Hydroxyethyl)pyrrolidine을 사용하였고, 붉은 고체 형태, 71%의 수율로 얻었다.  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  7.21 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 6.95 (d,  $J = 2.6$  Hz, 2H), 6.91 (dd,  $J = 8.0, 2.6$  Hz, 2H), 4.05 (t,  $J = 5.7$  Hz, 4H), 3.91 (t,  $J = 4.9$  Hz, 4H), 3.57–3.50 (m, 8H), 3.49–3.46 (m, 4H), 3.41 (t,  $J = 5.0$  Hz, 4H), 2.16 (dt,  $J = 16.3, 5.8$  Hz, 4H), 2.11–2.08 (m, 8H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  195.4, 158.1, 137.6, 134.8, 121.2, 120.9, 110.5, 65.1, 63.8, 60.5, 57.3, 55.9, 23.0, 21.2.

## Reference

1. Schubert, C.; Hassen, W. F.; Poisl, B.; Seitz, S.; Schubert, J.; Oyarbide Usabiaga, E.; Gaudo, P. M.; Pettinger, K. *Batteries*. **2023**, *9*.
2. Chen, Q.; Lv, Y.; Yuan, Z.; Li, X.; Yu, G.; Yang, Z.; Xu, T. *Adv Funct Materials*. **2021**, *32*.
3. Gür, T. M. *Energy Environ. Sci*. **2018**, *11*, 2696.
4. Arévalo–Cid, P.; Dias, P.; Mendes, A.; Azevedo, J. *Sustainable Energy Fuels*. **2021**, *5*, 5366.
5. Winsberg, J.; Hagemann, T.; Janoschka, T.; Hager, M. D.; Schubert, U. S. *Angewandte Chemie*. **2016**, *129*, 702.
6. Weber, A. Z.; Mench, M. M.; Meyers, J. P.; Ross, P. N.; Gostick, J. T.; Liu, Q. *J Appl Electrochem*. **2011**, *41*, 1137.
7. Clemente, A.; Ramos, G. A.; Costa–Castelló, R. *Electronics*. **2020**, *9*.
8. Trovò, A. *Journal of Power Sources*. **2020**, *465*.
9. Yuan, X.; Song, C.; Platt, A.; Zhao, N.; Wang, H.; Li, H.; Fatih, K.; Jang, D. *Int. J. Energy Res*. **2019**, *43*, 6599.
10. Ulaganathan, M.; Aravindan, V.; Yan, Q.; Madhavi, S.; Skyllas – Kazacos, M.; Lim, T. M. *Adv. Mater. Interfaces*. **2016**, *3*, 1500309.

11. Lourenssen, K.; Williams, J.; Ahmadpour, F.; Clemmer, R.; Tasnim, S. *Journal of Energy Storage*. **2019**, *25*, 100844.
12. Kazacos, M.; Cheng, M.; Skyllas–Kazacos, M. *J. Appl. Electrochem.* **1990**, *20*, 463.
13. Li, L.; Kim, S.; Wang, W.; Vijayakumar, M.; Nie, Z.; Baowei, C.; Zhang, J.; Xia, G.; Hu, J.; Graff, G.; Liu, W.; Yang, Z. *Advanced Energy Materials*. **2011**, *1*, 394.
14. Viswanathan, V.; Crawford, A.; Stephenson, D.; Kim, S.; Wang, W.; Li, B.; Coffey, G.; Thomsen, E.; Graff, G.; Balducci, P.; Kintner–Meyer, M.; Sprenkle, V. *J. Power Sources*. **2014**, *247*, 1040.
15. Skyllas-Kazacos, M.; Rychcik, M.; Robins, R. G.; Fane, A. G.; Green, M. *A. J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 1057.
16. Rychcik, M.; Skyllas–Kazacos, M. *J. Power Sources*. **1988**, *22*, 59.
17. Alotto, P.; Guarnieri, M.; Moro, F.; Stella, A. **2012**, 293.
18. Wang, W.; Luo, Q.; Li, B.; Wei, X.; Li, L.; Yang, Z. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 970.
19. Leung, P.; Li, X.; Ponce de León, C.; Berlouis, L.; Low, C. T. J.; Walsh, F. C. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 10125.
20. Shah, A. A.; Al–Fetlawi, H.; Walsh, F. C. *Electrochim. Acta*. **2010**, *55*, 1125.

21. Wei, L.; Zhao, T. S.; Xu, Q.; Zhou, X. L.; Zhang, Z. H. *Appl. Energy*. **2017**, *190*, 1112.
22. Schweiss, R.; Pritzl, A.; Meiser, C. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163*.
23. Al-Fetlawi, H.; Shah, A. A.; Walsh, F. C. *Electrochim. Acta*. **2010**, *55*, 3192.
24. Wei, L.; Zhao, T. S.; Xu, Q.; Zhou, X. L.; Zhang, Z. H. *Appl. Energy*. **2017**, *190*, 1112.
25. Li, B.; Liu, J. *Natl Sci Rev.* **2017**, *4*, 91.
26. Tang, G.; Yang, Z.; Xu, T. *Cell Reports Physical Science*. **2022**, *3*.
27. Hu, B.; Luo, J.; Hu, M.; Yuan, B.; Liu, T. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 16629.
28. Luo, J.; Hu, B.; Hu, M.; Zhao, Y.; Liu, T. L. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 2220.
29. Pan, M.; Shao, M.; Jin, Z. *SmartMat.* **2023**, *4*.
30. Luo, J.; Hu, B.; Hu, M.; Zhao, Y.; Liu, T. L. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 2220.
31. Zhang, L.; Feng, R.; Wang, W.; Yu, G. *Nat. Rev. Chem.* **2022**, *6*, 524.
32. Qianru, C.; Lv, Y.; Yuan, Z.; Li, X.; Yu, G.; Yang, Z.; Xu, T. *Advanced Functional Materials*. **2021**, *32*, 2108777.

33. Li, Z.; Jiang, T.; Ali, M.; Wu, C.; Chen, W. *Energy Storage Materials*. **2022**, *50*, 105.
34. Zhou, Z.; Liu, L. *Current Organic Chemistry*. **2014**, *18*.
35. Winsberg, J.; Stolze, C.; Muench, S.; Liedl, F.; Hager, M. D.; Schubert, U. S. *ACS Energy Letters*. **2016**, *1*, 976.
36. Li, Z.; Li, S.; Liu, S.; Huang, K.; Fang, D.; Wang, F.; Peng, S. *Electrochemical and Solid–State Letters*. **2011**, *14*.
37. Winsberg, J.; Stolze, C.; Schwenke, A.; Muench, S.; Hager, M. D.; Schubert, U. S. *ACS Energy Letters*. **2017**, *2*, 411.
38. Liu, Y.; Goulet, M.; Tong, L.; Liu, Y.; Ji, Y.; Wu, L.; Gordon, R. G.; Aziz, M. J.; Yang, Z.; Xu, T. *Chem*. **2019**, *5*, 1861.
39. Pedraza, E.; de la Cruz, C.; Mavrandonakis, A.; Ventosa, E.; Rubio–Presa, R.; Sanz, R.; Senthilkumar, S. T.; Navalpotro, P.; Marcilla, R. *Adv. Energy Mater*. **2023**, *13*, 2301929.
40. Singh, V.; Kim, S.; Kang, J.; Byon, H. *Nano Research*. **2019**, *12*.
41. Sullivan, P. T.; Liu, H.; Lv, X.; Jin, S.; Li, W.; Feng, D. *Adv. Energy Mater*. **2023**, *13*, 2203919.
42. Zhang, C.; Tai, Y.; Shang, J.; Liu, G.; Wang, K.; Hsu, C.; Yi, X.; Yang, X.; Xue, W.; Tan, H.; Guo, S.; Pan, L.; Li, R. *J. Mater. Chem. C*. **2016**, *4*, 3217.

43. Ding, J.; Zheng, C.; Wang, L.; Lu, C.; Zhang, B.; Chen, Y.; Li, M.; Zhai, G.; Zhuang, X. *Journal of materials chemistry A*. **2019**, *7*, 23337.
44. Liu, T.; Wei, X.; Nie, Z.; Sprenkle, V.; Wang, W. *Advanced Energy Materials*. **2016**, *6*, 1501449
45. Beh, E. S.; De Porcellinis, D.; Gracia, R. L.; Xia, K. T.; Gordon, R. G.; Aziz, M. J. *ACS Energy Letters*. **2017**, *2*, 639.
46. DeBruler, C.; Hu, B.; Moss, J.; Luo, J.; Liu, T. L. *ACS Energy Letters*. **2018**, *3*, 663.
47. Janoschka, T.; Martin, N.; Hager, M. D.; Schubert, U. S. *Angewandte Chemie International Edition*. **2016**, *55*, 14427.
48. Luo, J.; Hu, B.; Debruler, C.; Liu, T. L. *Angewandte Chemie*. **2018**, *130*, 237.
49. DeBruler, C.; Hu, B.; Moss, J.; Liu, X.; Luo, J.; Sun, Y.; Liu, T. L. *Chem*. **2017**, *3*, 961.
50. Qu, K.; Liu, Y.; Hong, D.; Shen, Z.; Zhang, X.; Han, X.; Ran, J.; Yang, Z. *J. Power Sources*. **2024**, *599*, 234222.
51. Romadina, E. I.; Stevenson, K. J. *Electrochim. Acta*. **2023**, *461*, 142670.
52. Wei, X.; Xu, W.; Huang, J.; Zhang, L.; Walter, E.; Lawrence, C.; Vijayakumar, M.; Henderson, W. A.; Liu, T.; Cosimbescu, L.; Li, B.; Sprenkle, V.; Wang, W. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2015**, *54*, 8684.

53. Kwon, G.; Lee, S.; Hwang, J.; Shim, H.; Lee, B.; Lee, M. H.; Ko, Y.; Jung, S.; Ku, K.; Hong, J.; Kang, K. *Joule*. **2018**, *2*, 1771.
54. Zhou, M.; Chen, Y.; Zhang, Q.; Xi, S.; Yu, J.; Du, Y.; Hu, Y.; Wang, Q. *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1901188.
55. Feng, R.; Zhang, X.; Murugesan, V.; Hollas, A.; Chen, Y.; Shao, Y.; Walter, E.; Wellala, N. P. N.; Yan, L.; Rosso, K. M.; Wang, W.
56. Seo, N.; Kim, K.; Yeo, J.; Kwak, S. J.; Kim, Y.; Kim, H.; Kim, M. S.; Choi, J.; Jung, Y. S.; Chae, J.; Chang, J.; Yang, J. H. *J. Mater. Chem. A*. **2023**, *11*, 18953.
57. 성신여자대학교 화학과 김경미 연구
58. 한양대학교 화학과 여정민 연구
59. Fan, H.; Hu, B.; Li, H.; Ravivarma, M.; Feng, Y.; Song, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*.
60. 한국에너지기술연구원 서노욱 연구
61. 성신여자대학교 화학과 김혜미 연구
62. 한양대학교 화학과 조재현 연구
63. 한국에너지기술연구원 윤은정 연구

# Abstract

## Design and Synthesis of Organic Active Materials for Aqueous Organic Redox Flow Batteries

Misong Kim

Department of Chemistry

Graduate School of

Sungshin Women's University

As attention to renewable energy increases, the need for eco-friendly energy storage devices has also increased. Among various energy storage devices, redox flow battery (RFB) show high potential for large-scale energy storage, showing the possibility of independent energy use and good stability. Lithium-ion batteries, which are the most widely used these days, exhibit good battery performance, but safety issues are emerging due to the risk of fire. For this reason, an aqueous redox flow battery was devised.

The Vanadium redox flow battery (VRFB) is the most actively studied because it has high potential value, but it has the disadvantage of toxicity and high cost. Therefore, this study aims to operate AORFB (Aqueous Organic Redox Flow Battery) using organic molecules as active materials under aqueous conditions. It offers advantages of non-toxicity, low cost, and safety. In this study, cathode and anode active materials were designed and synthesized.

TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-oxyl) has been used as a cathode material for RFB. TEMPO is a representative example of N-oxyl compounds and the N-oxyl radicals allows for electrochemical characteristics. To use TEMPO as cathode material for AORFB, TEMPO derivatives were synthesized with various linkers and solubilizing moieties.

As an anode active material, viologen and 9-fluorenone derivatives were synthesized. Viologen, used as an anode active material, offers advantages such as high stability, solubility, and low potential values. Additionally, 9-fluorenone derivatives were also synthesized for AORFB, despite its predominant use in non-aqueous RFBs thus far. After synthesizing cathode and anode active materials, their solubility was measured and redox activity in aqueous conditions was evaluated by cyclic voltammetry. Among these compounds, those with high solubility and structural stability were selected for scale-up aimed at operating in the AORFB system.

# Appendix

Figure 31.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 2

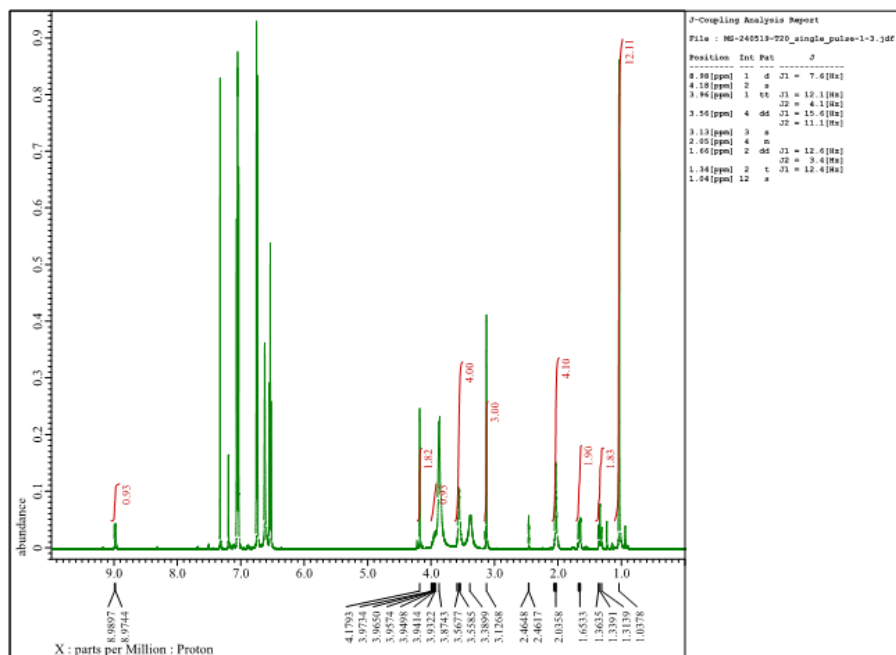


Figure 32.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 2

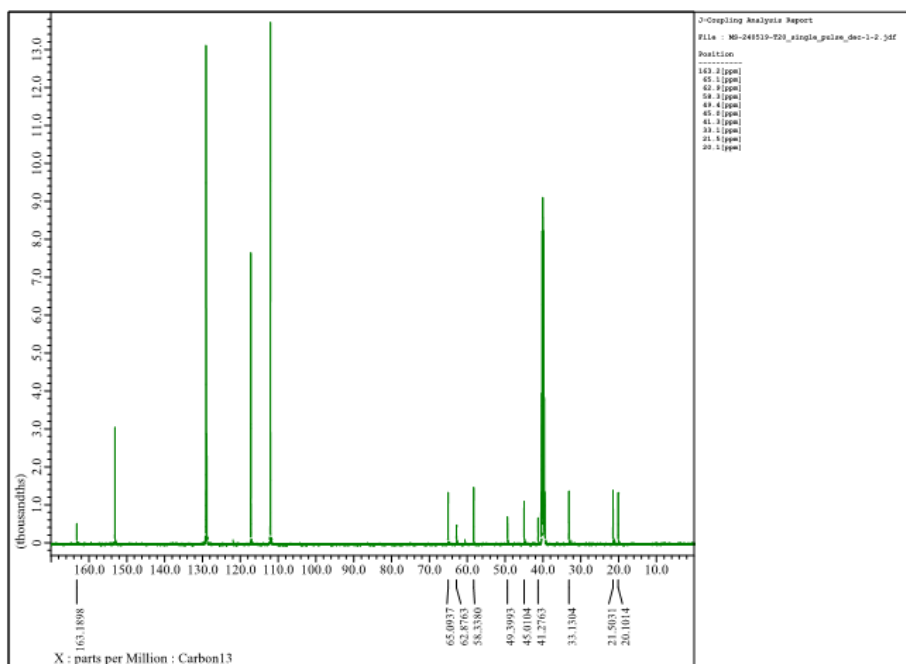


Figure 33.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 3

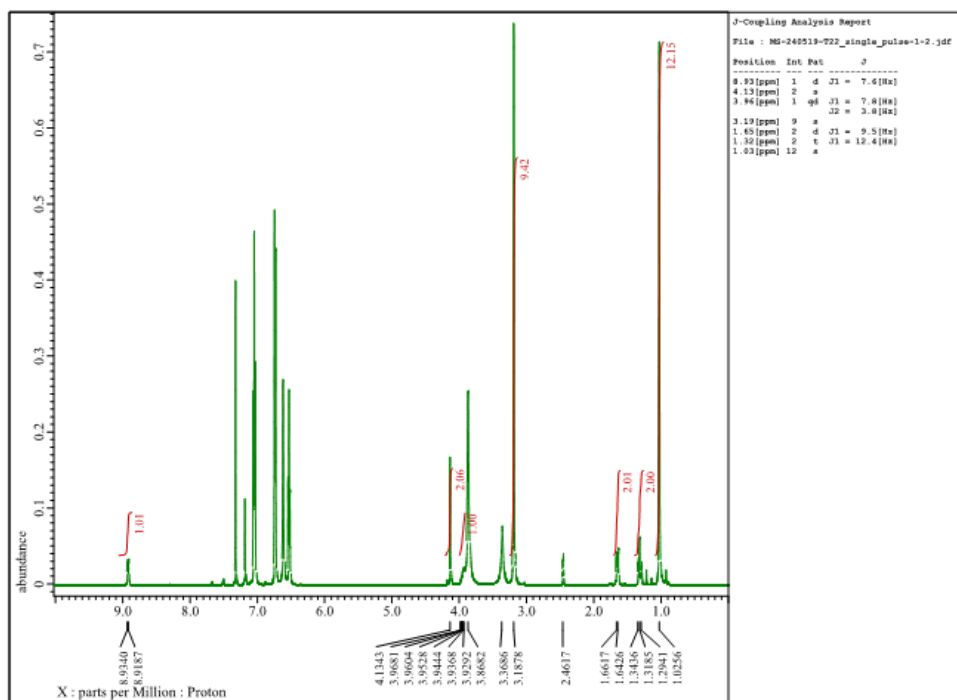


Figure 34.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 3

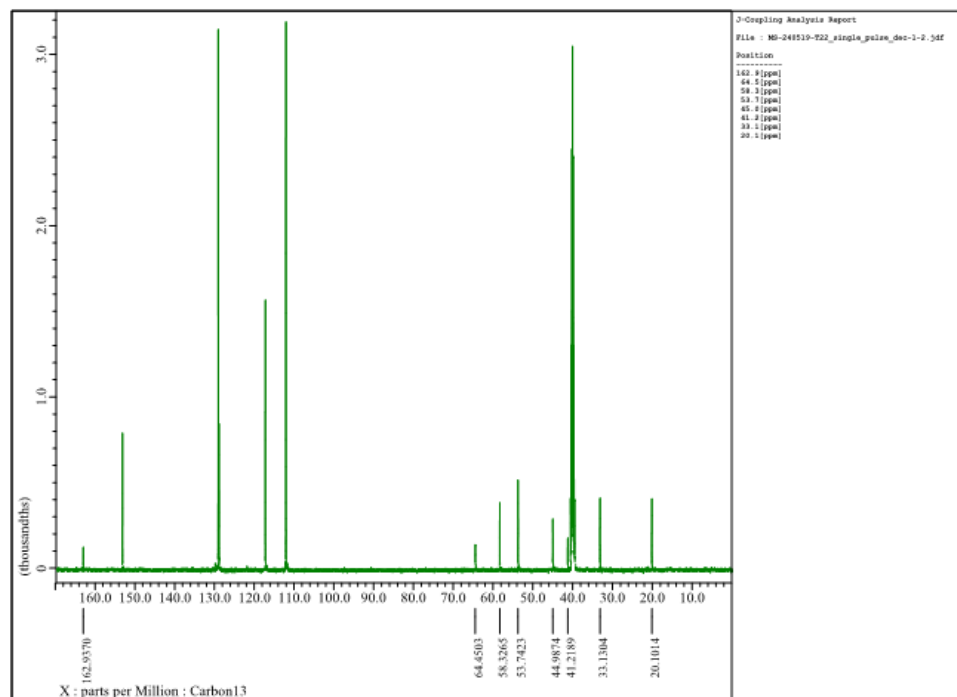


Figure 35.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 4

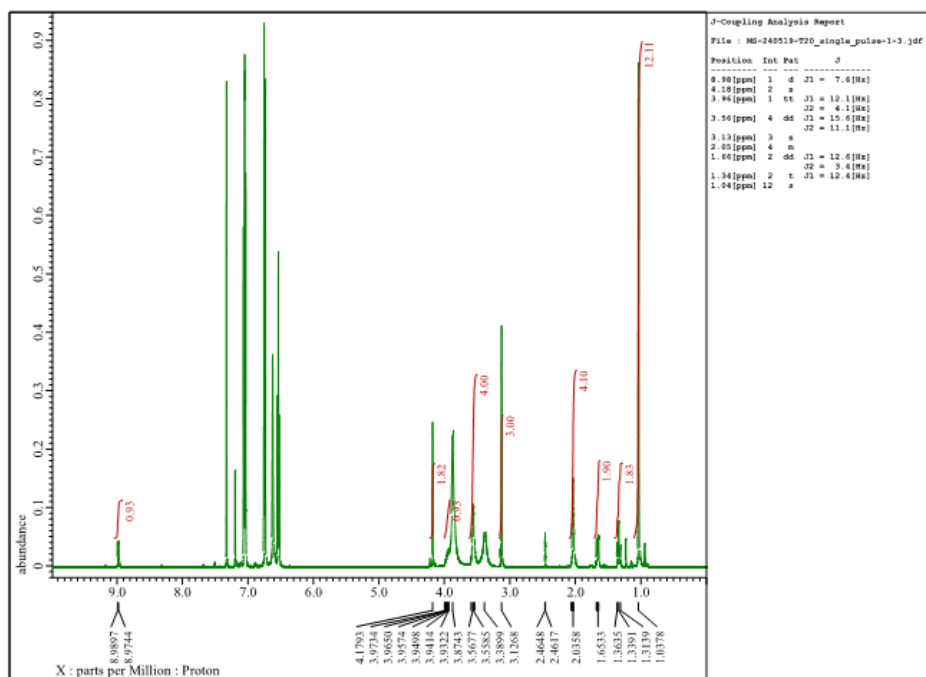


Figure 36.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 4

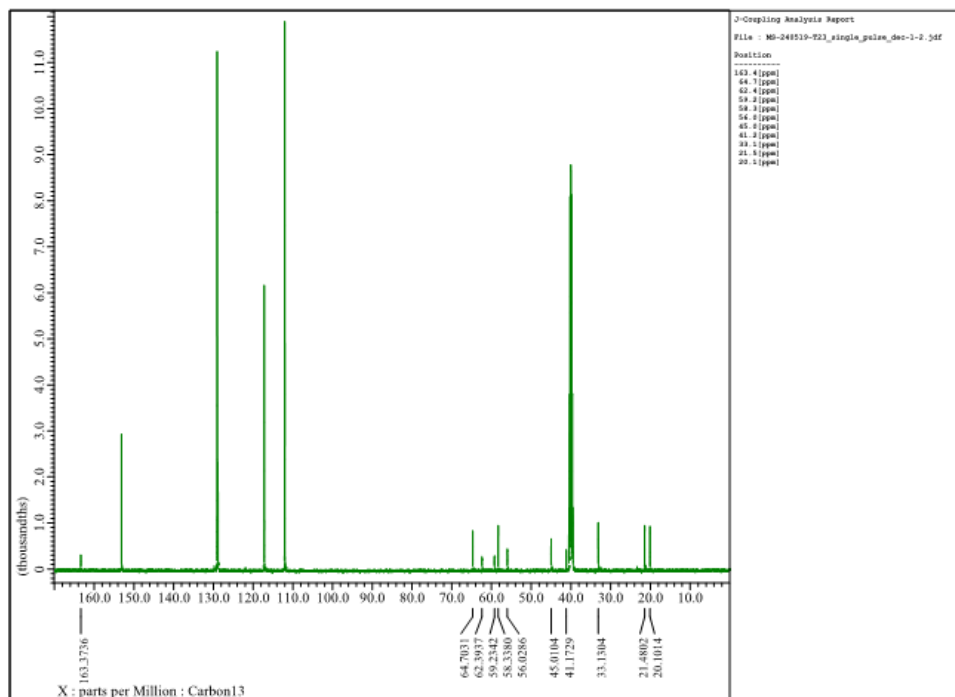




Figure 39.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 6

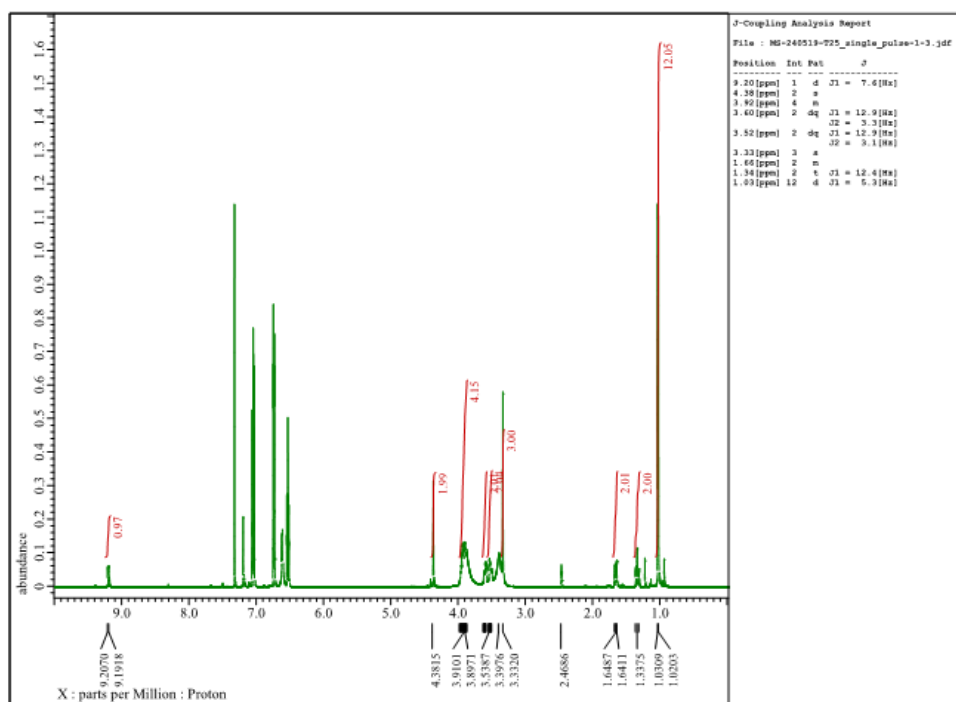


Figure 40.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 6

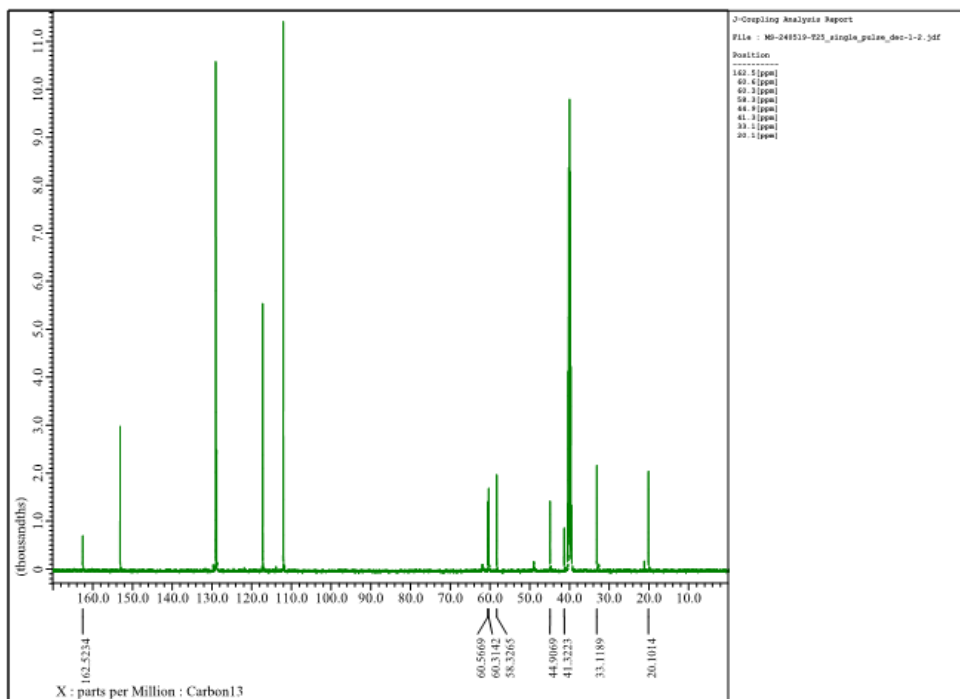




Figure 43.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 8

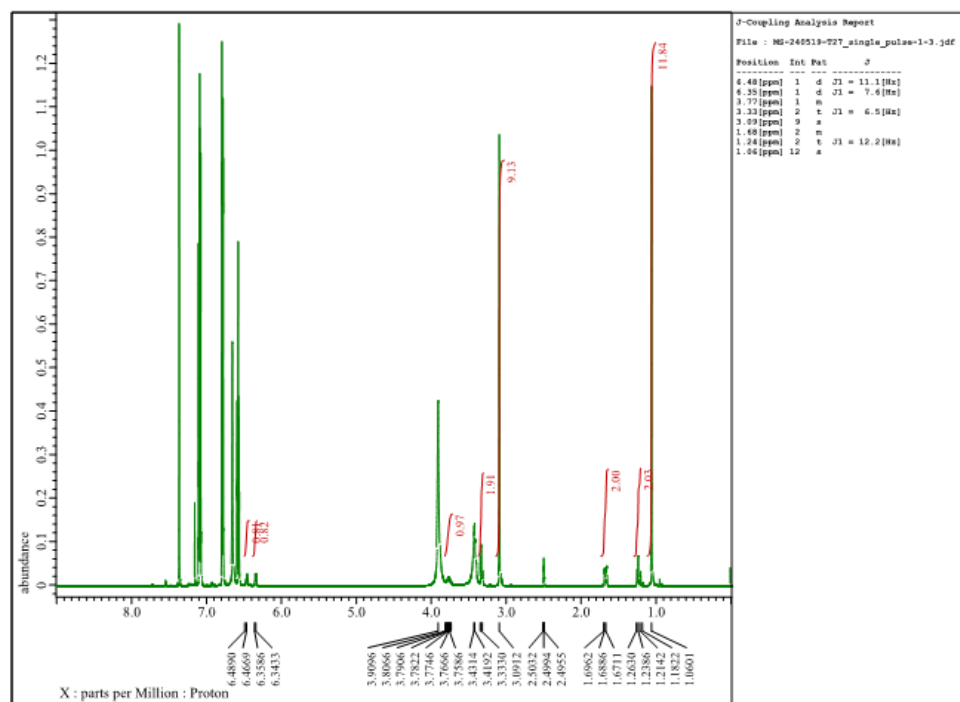


Figure 44.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 8

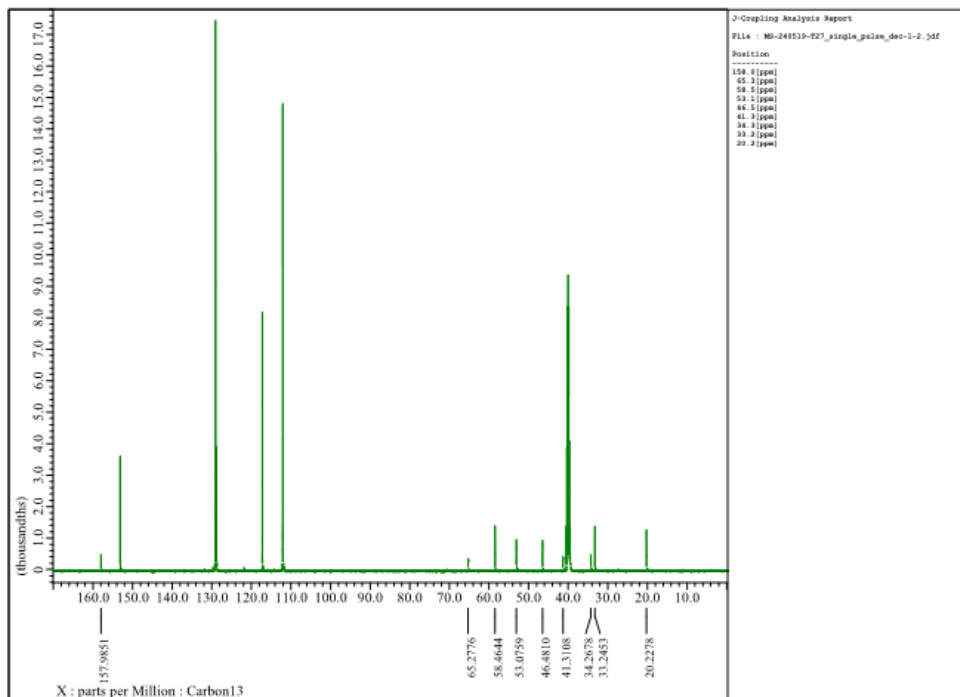


Figure 45.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 1a

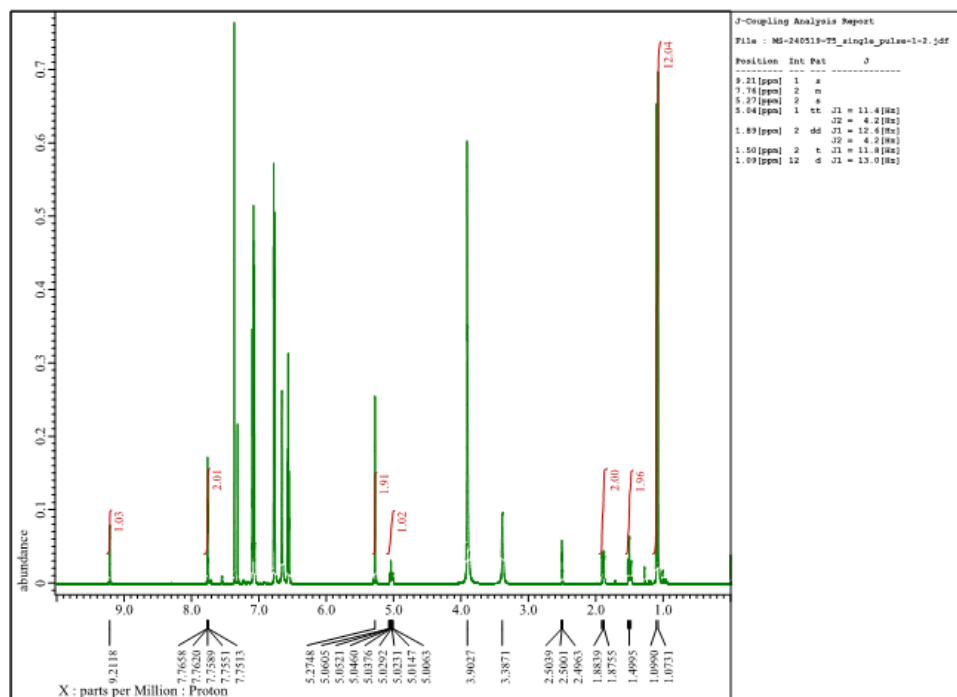


Figure 46.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 1a

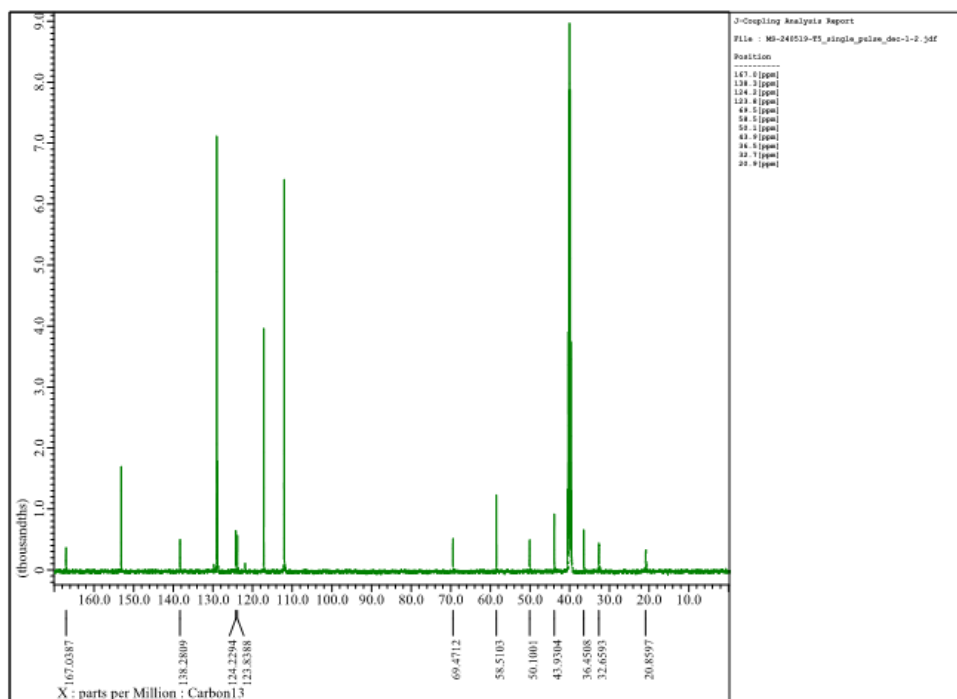


Figure 47.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 1d

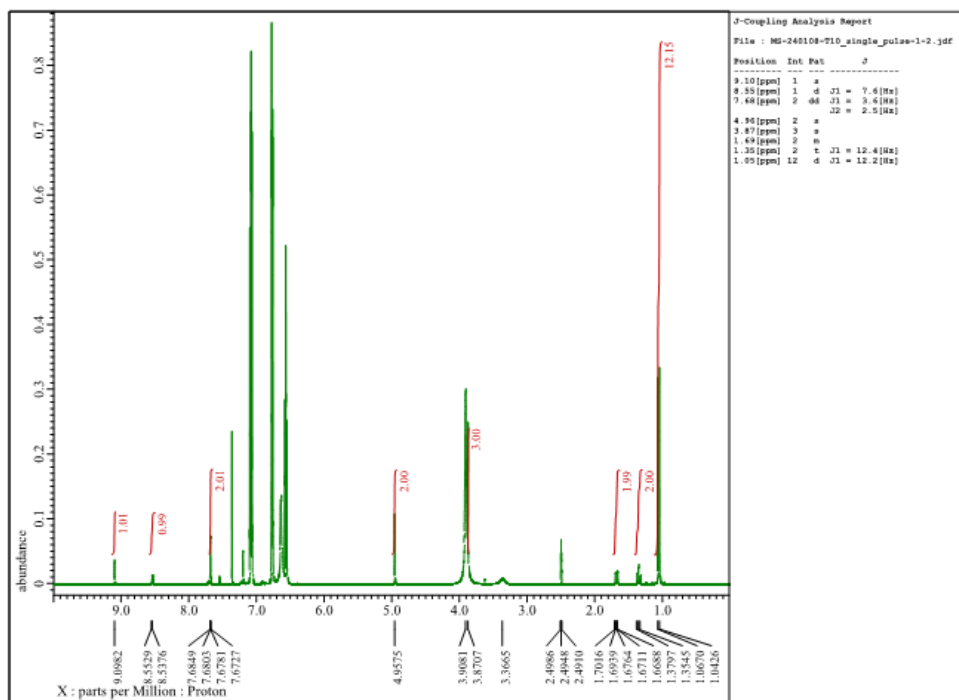


Figure 48.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 1d

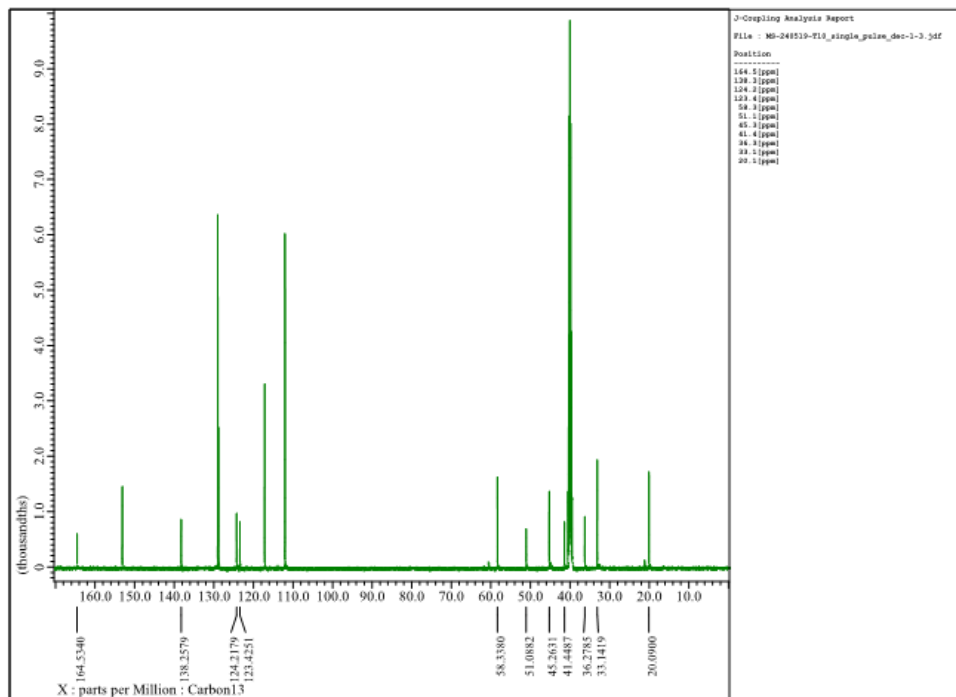


Figure 49.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 1h

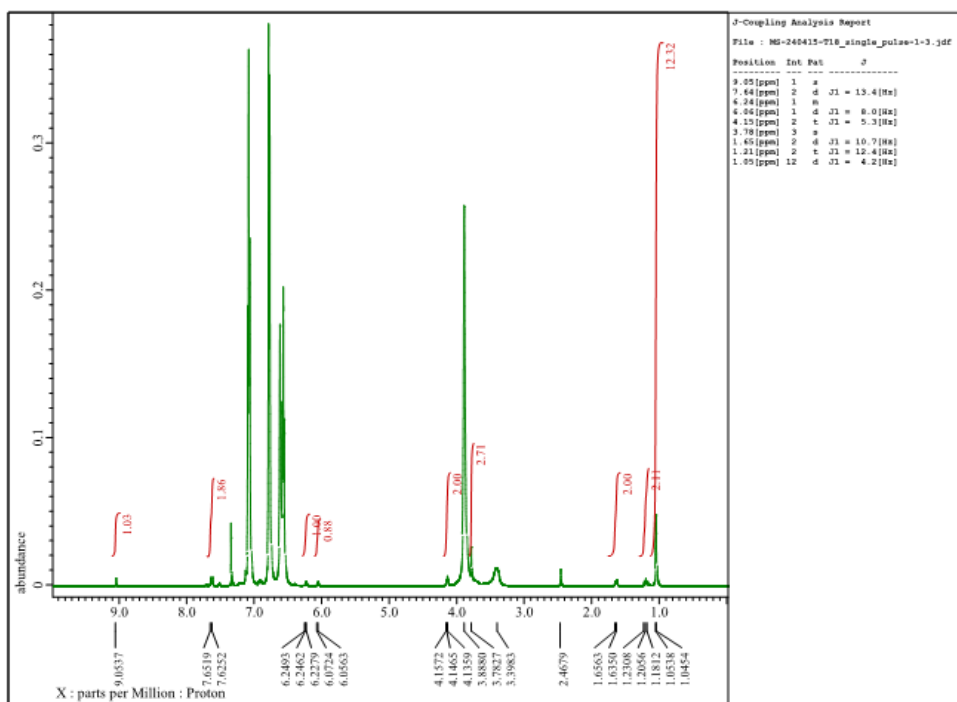


Figure 50.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 1h

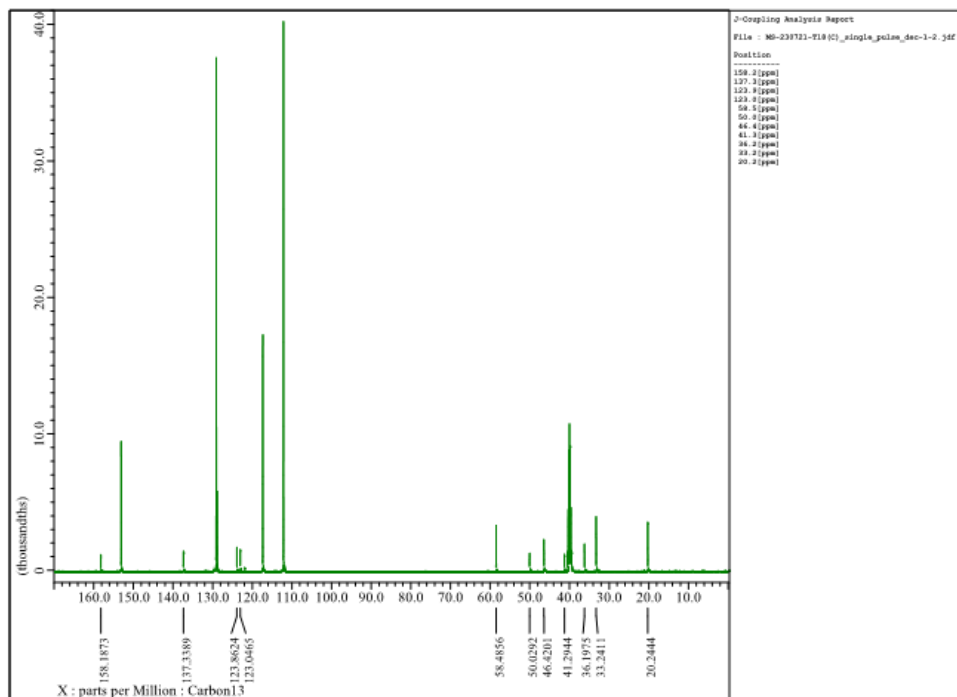


Figure 51.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 1j

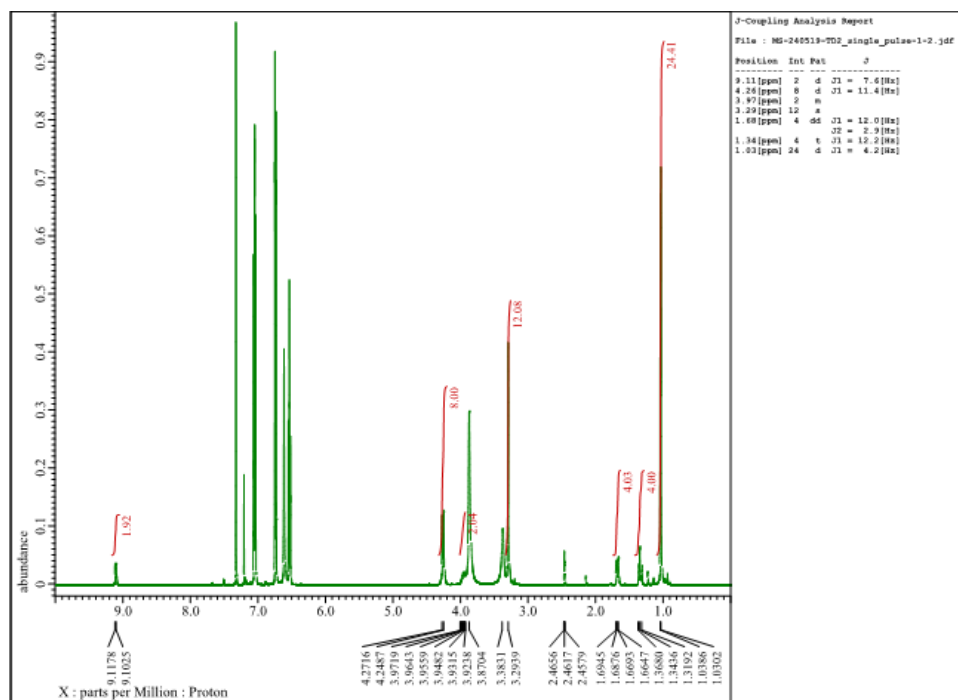


Figure 52.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 1j

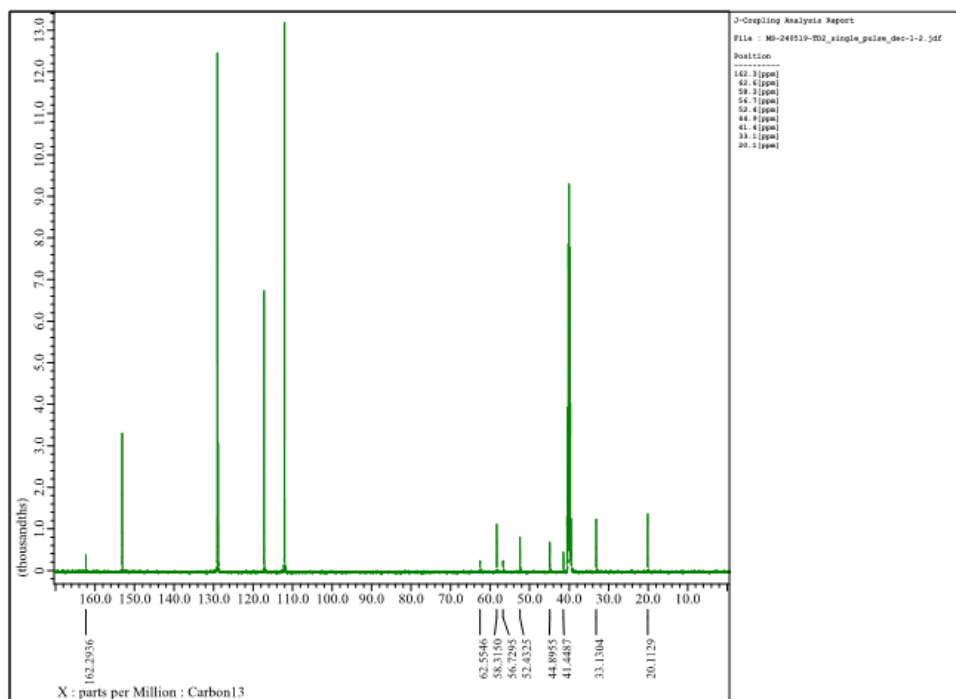


Figure 53.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 1k

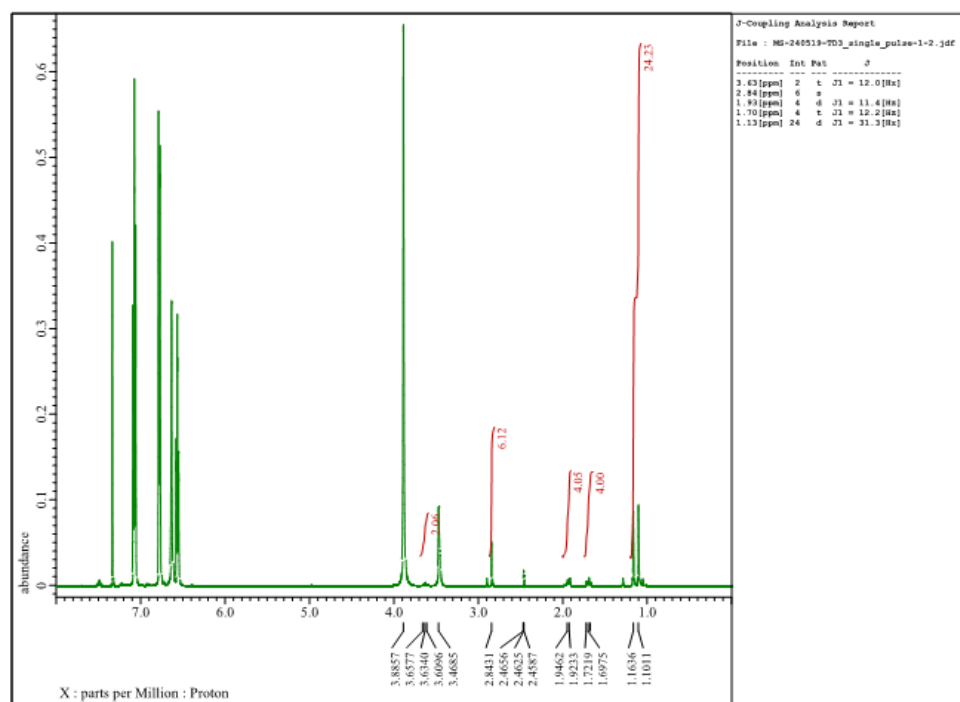


Figure 54.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 1k

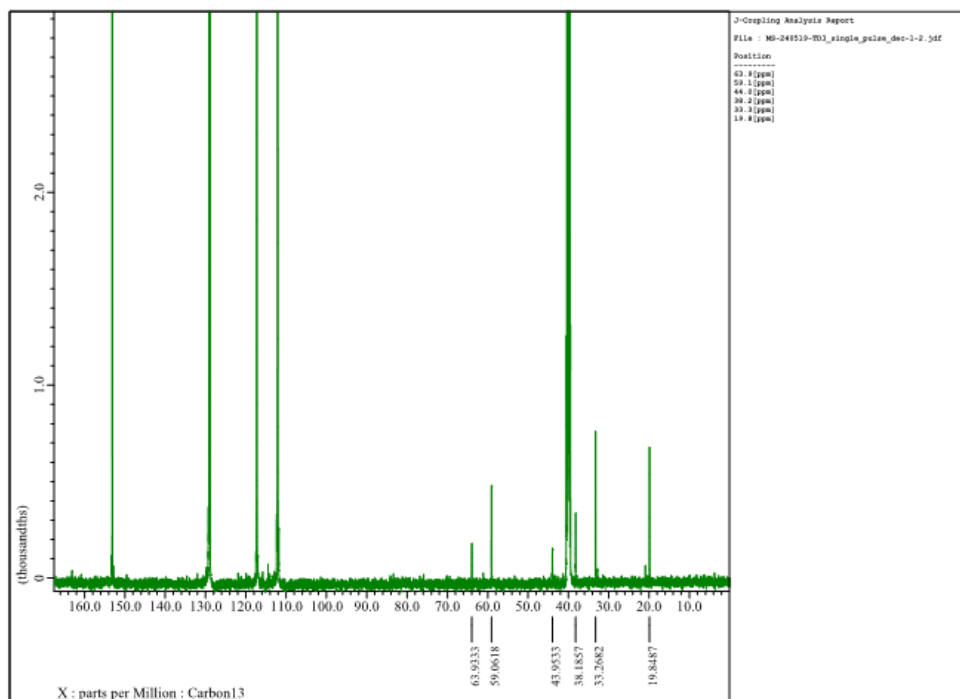


Figure 55.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 9

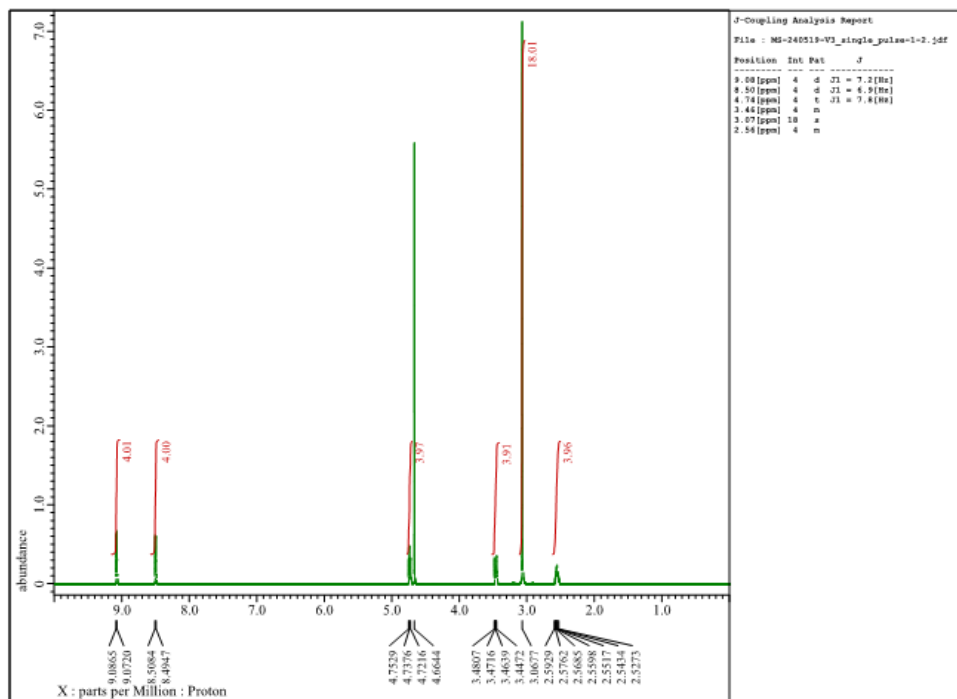


Figure 56.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 9

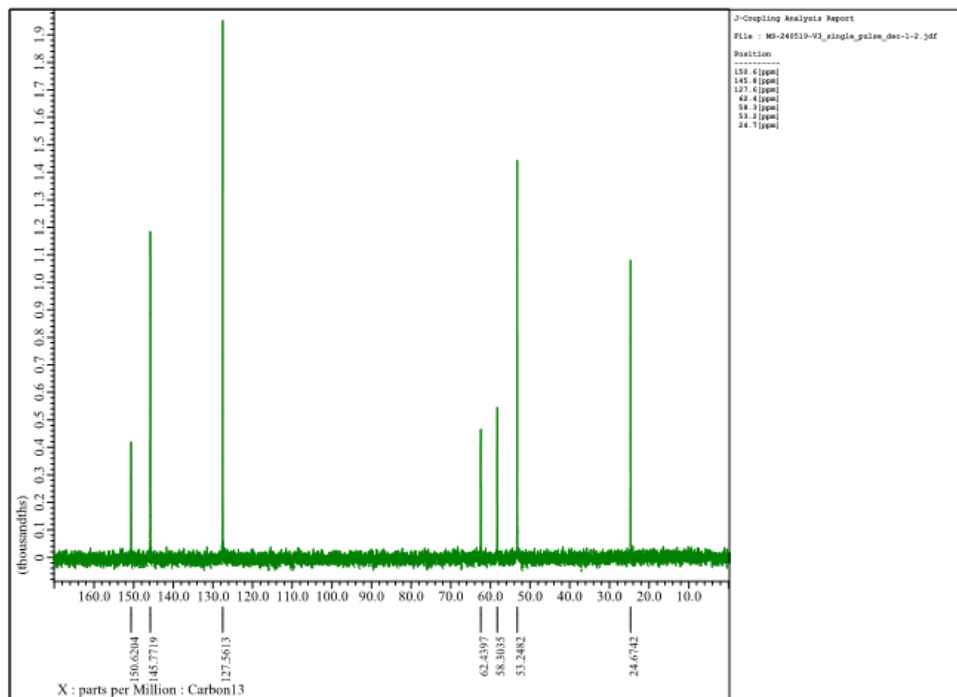


Figure 57.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 9a

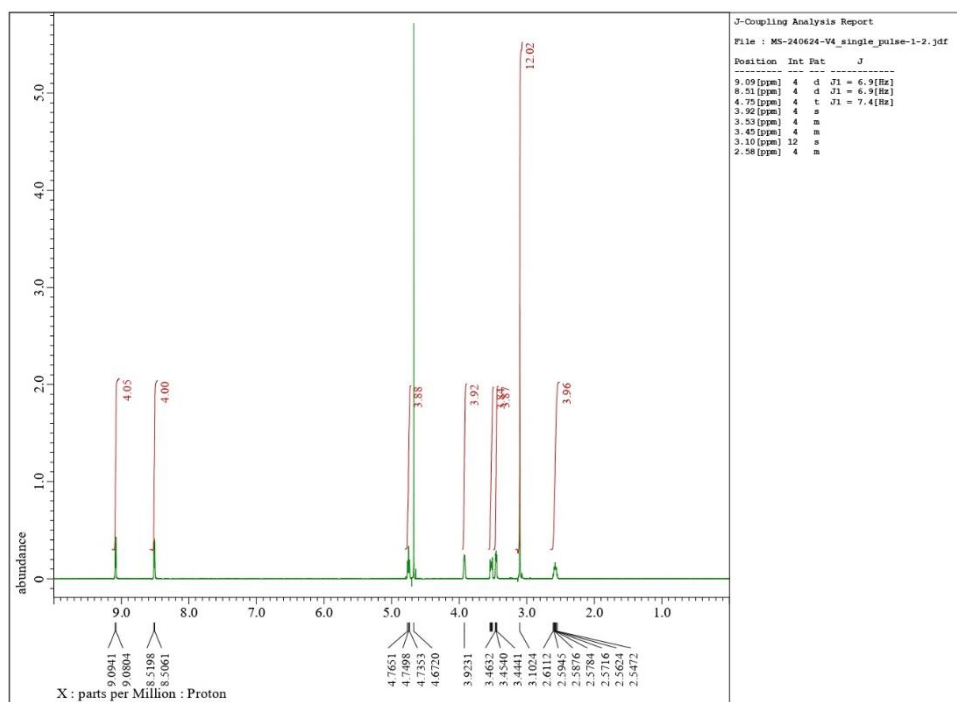


Figure 58.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 9a

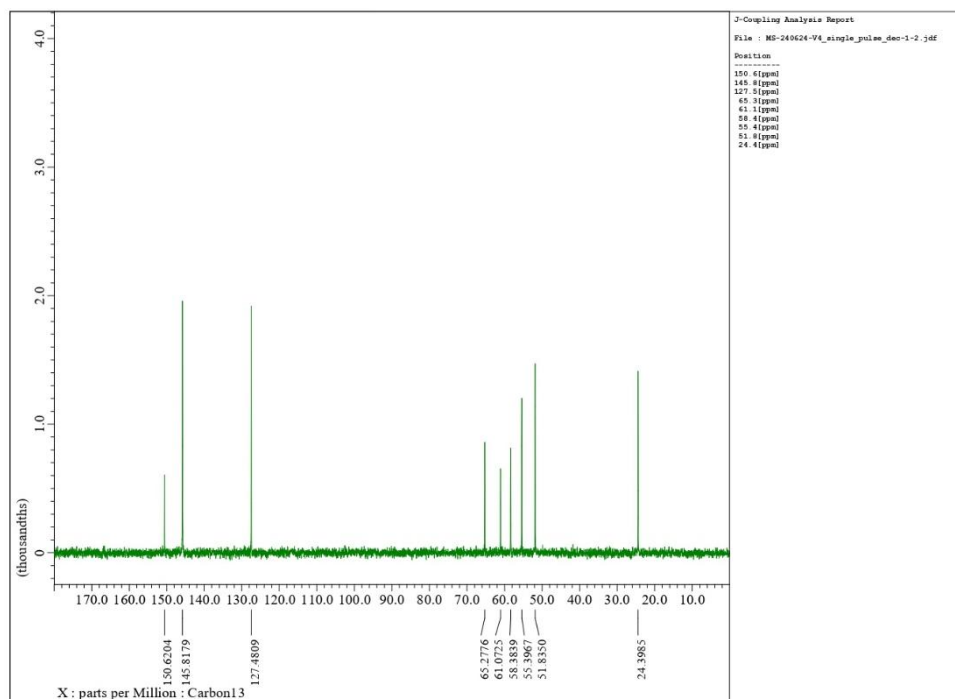


Figure 59.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 9b

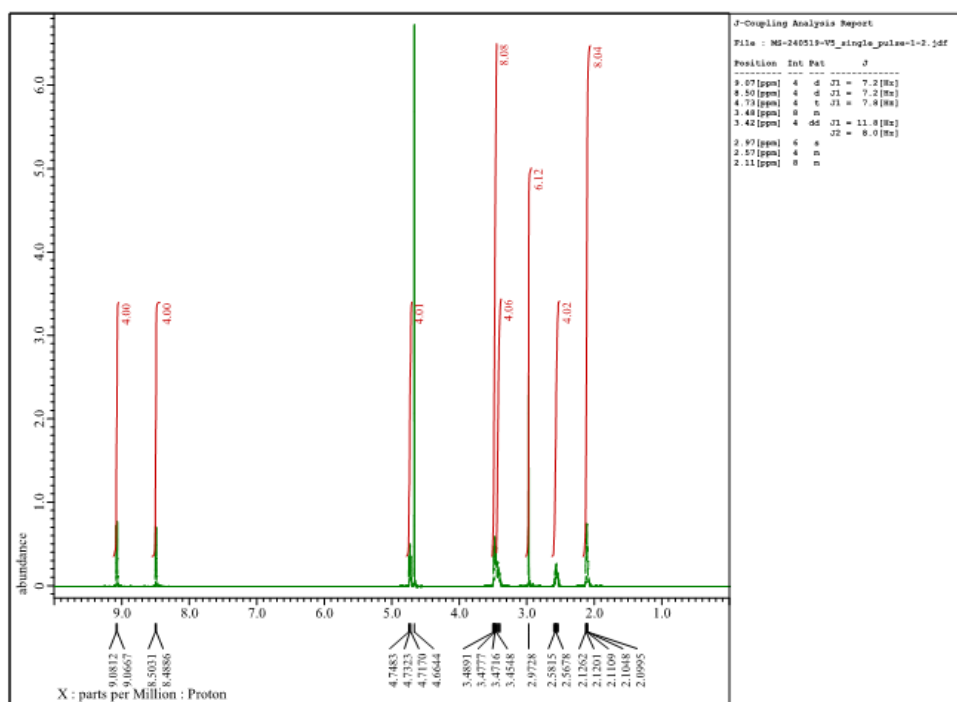


Figure 60.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 9b

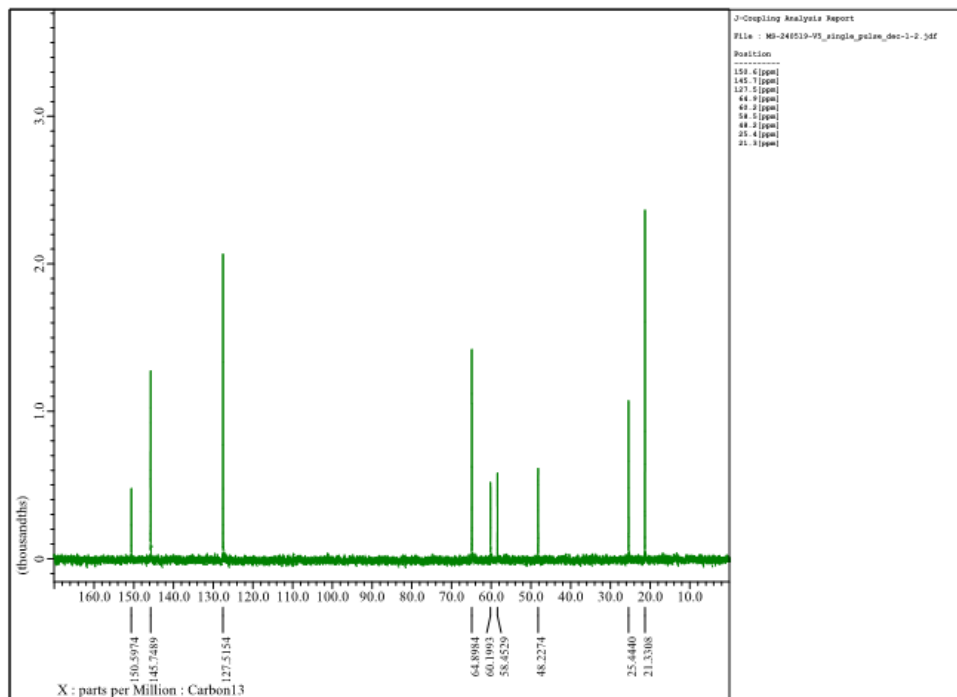


Figure 61.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 9c

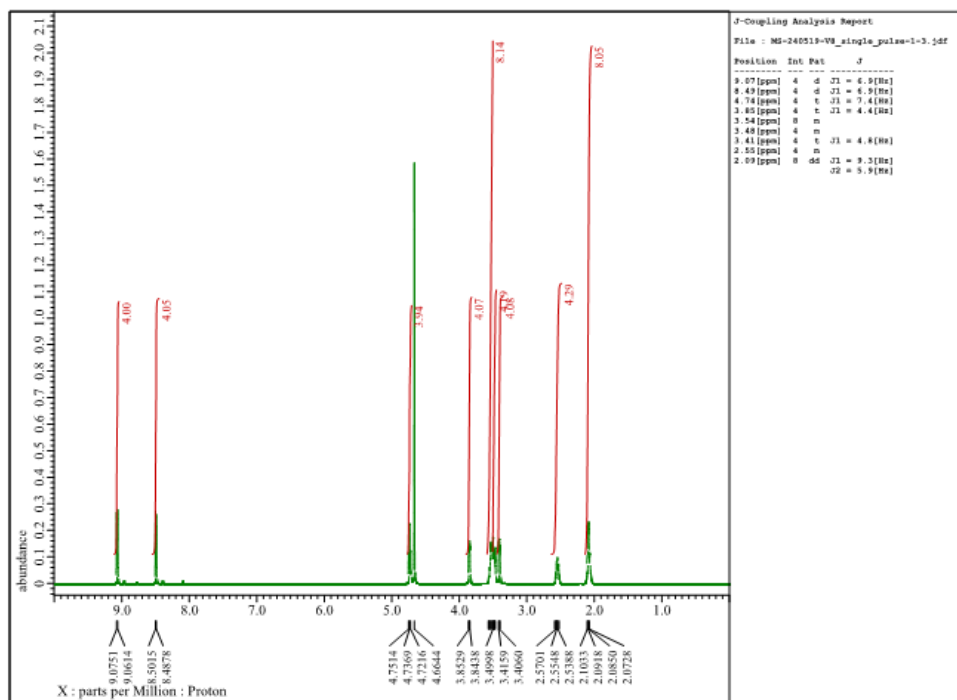


Figure 62.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 9c

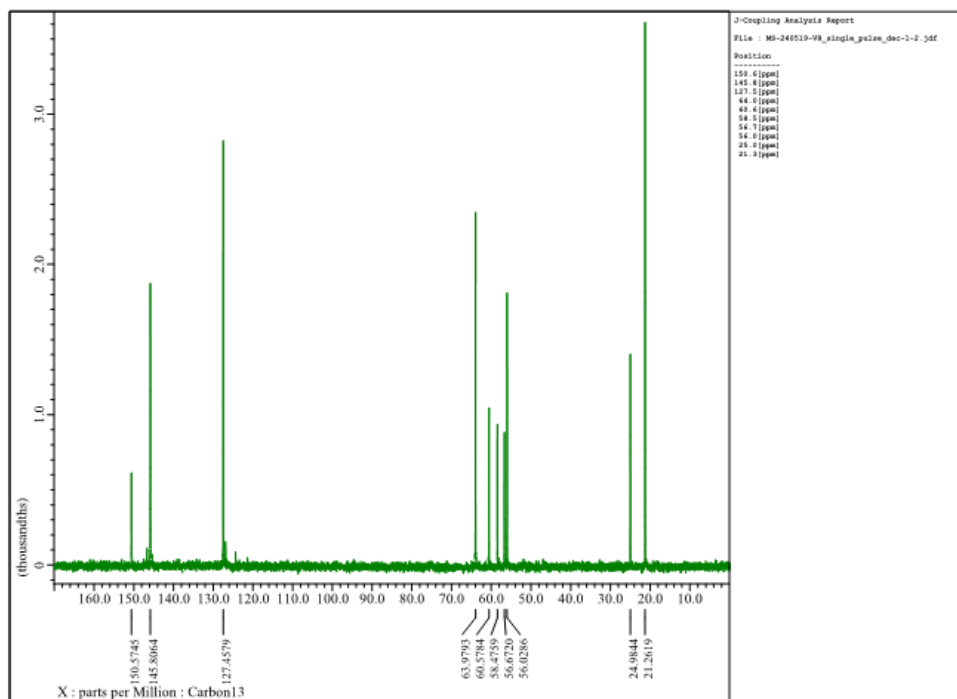


Figure 63.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 9d

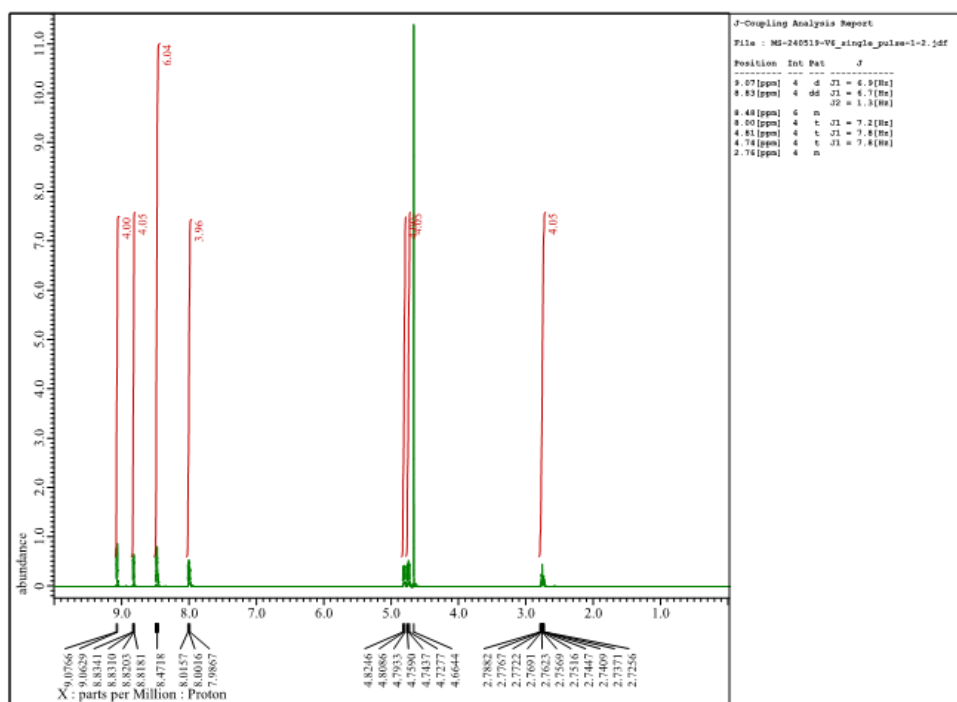


Figure 64.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 9d

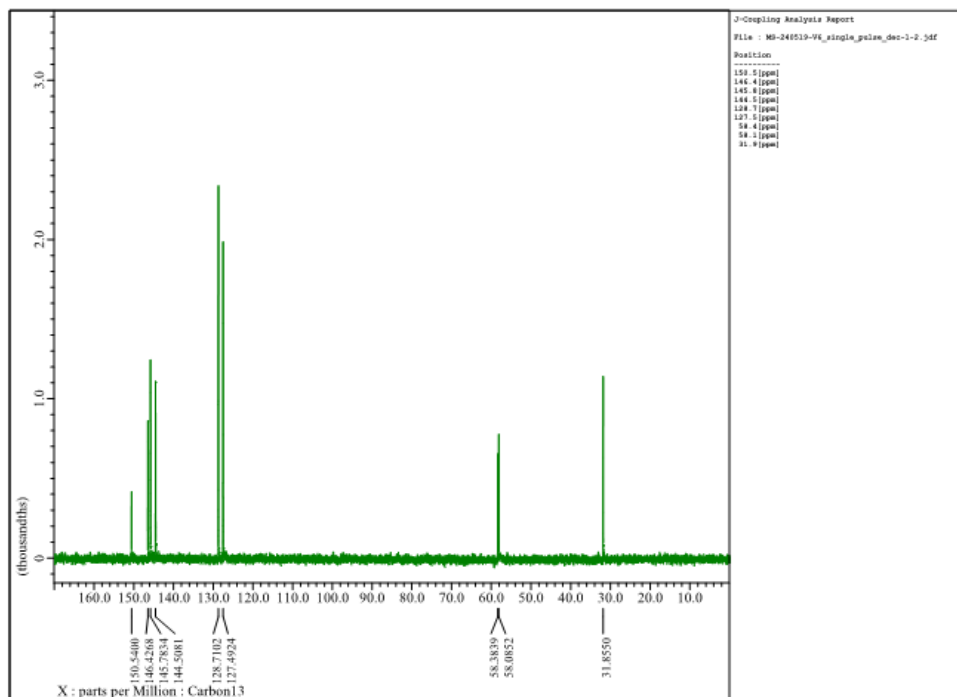


Figure 65.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 9e

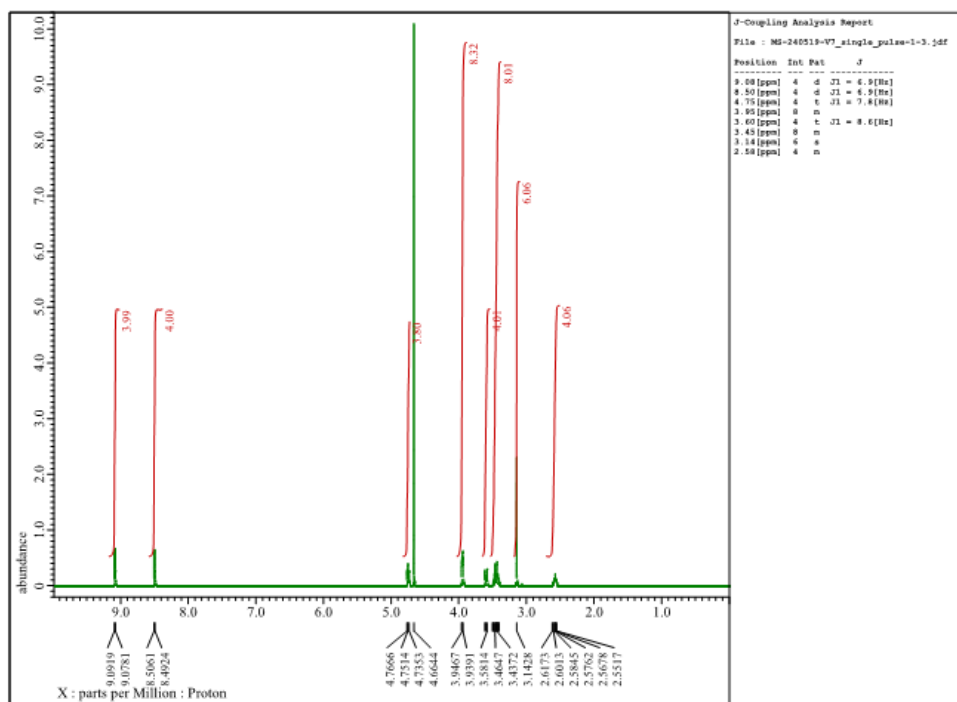


Figure 66.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 9e

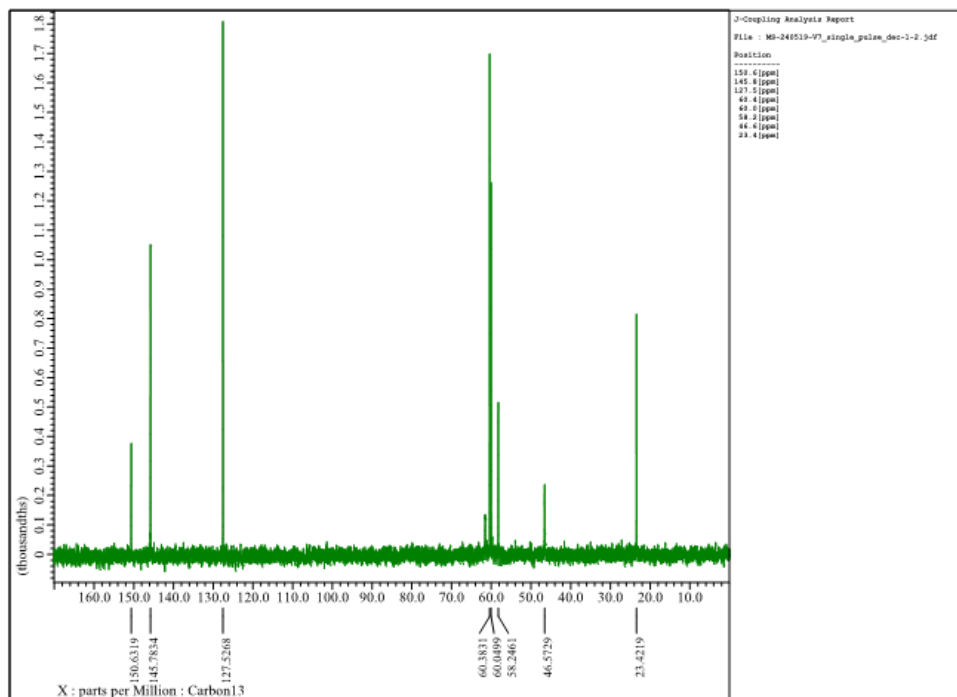


Figure 67.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 10a

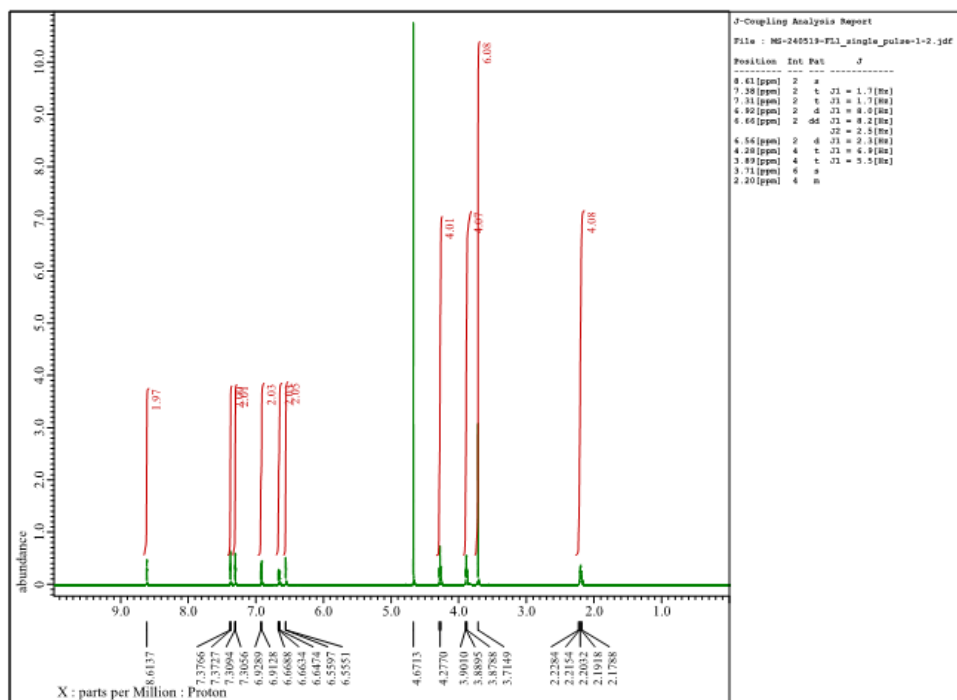


Figure 68.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 10a

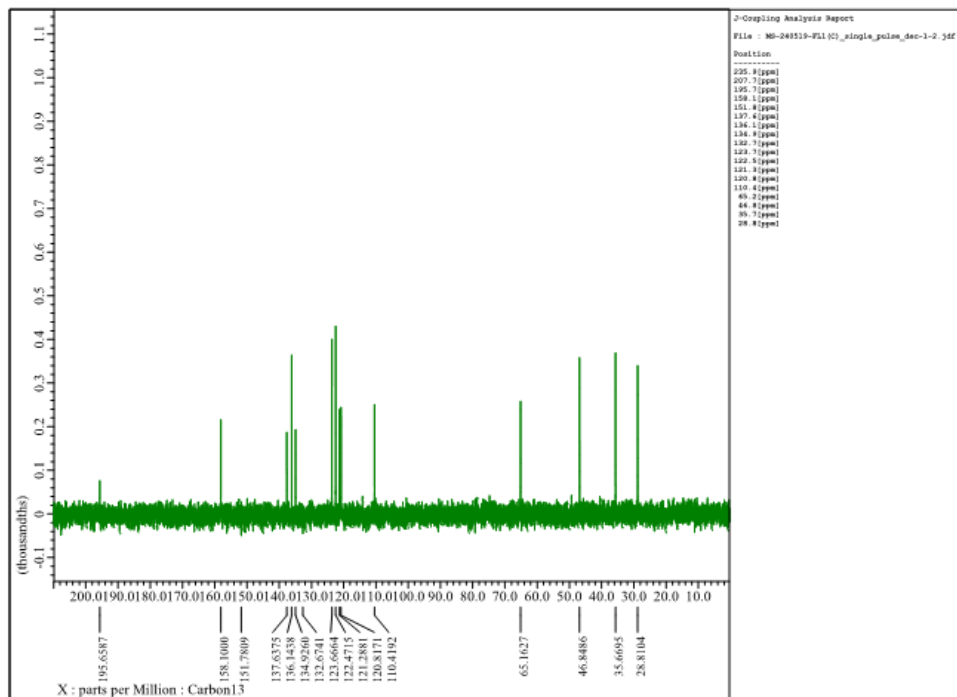


Figure 69.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 10b

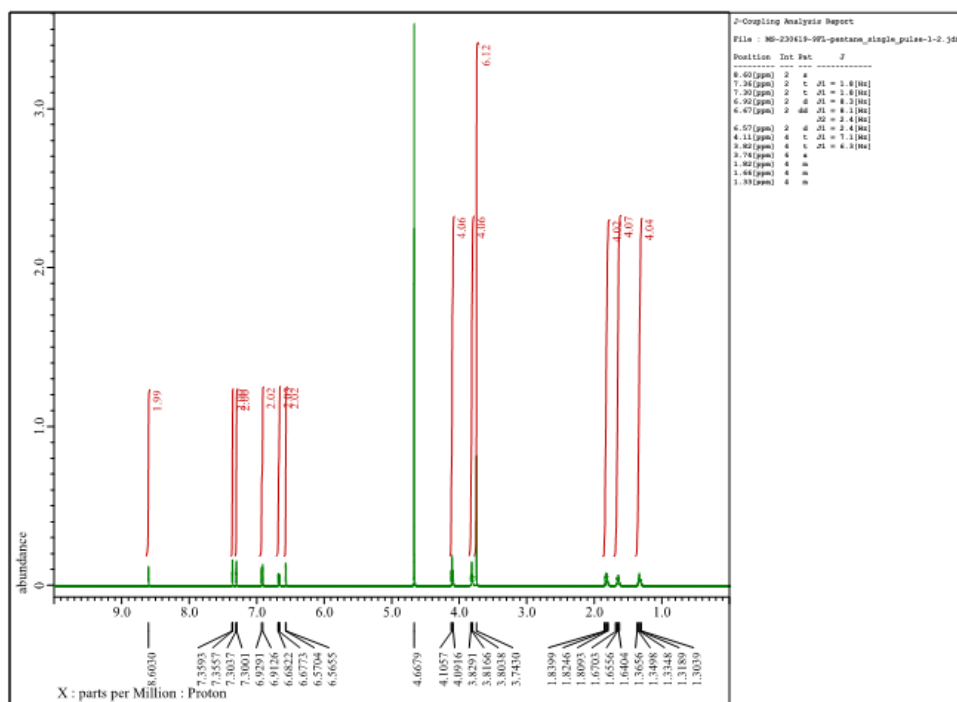


Figure 70.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 10b

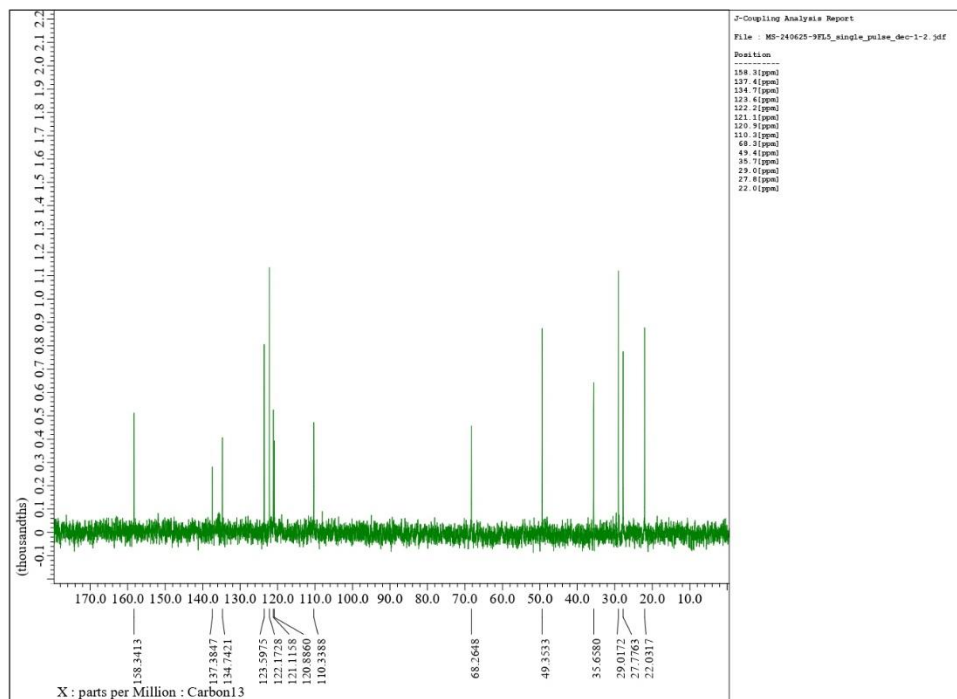


Figure 71.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 10c

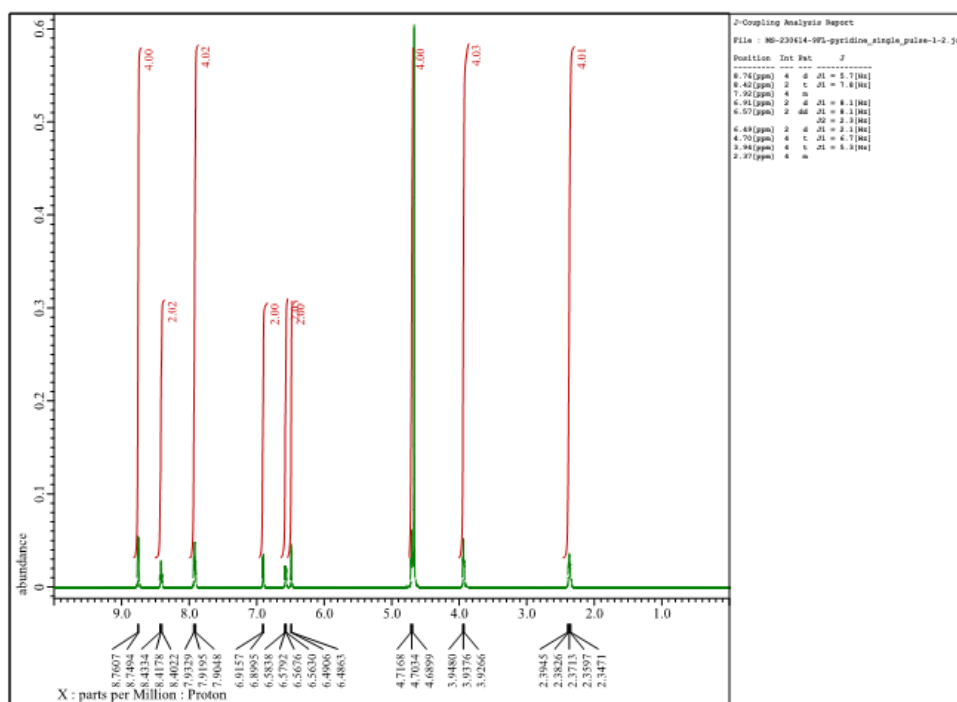


Figure 72.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 10c

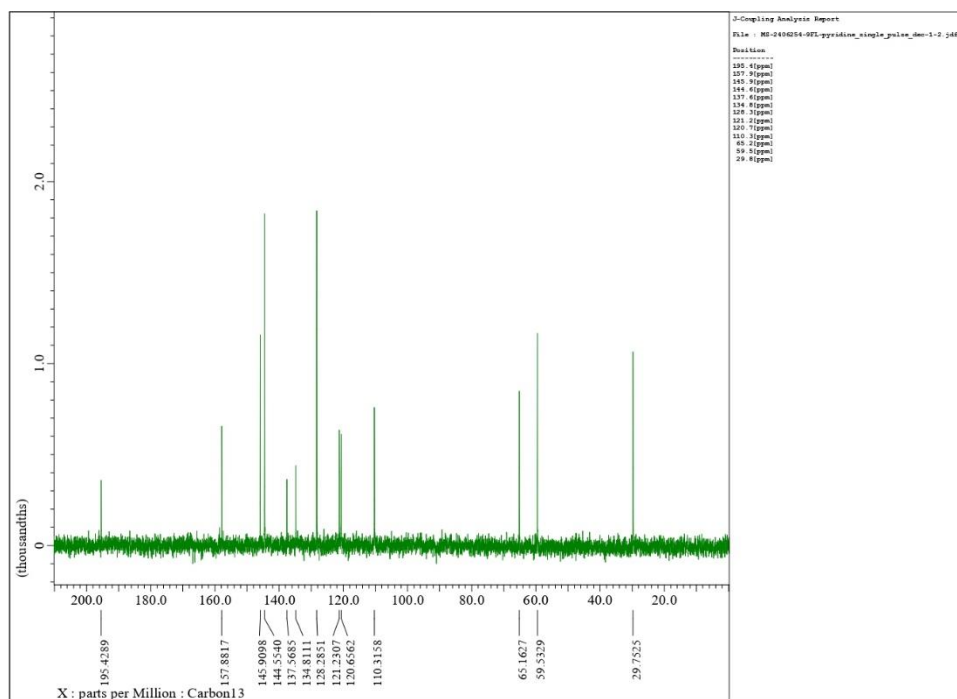


Figure 73.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 10d

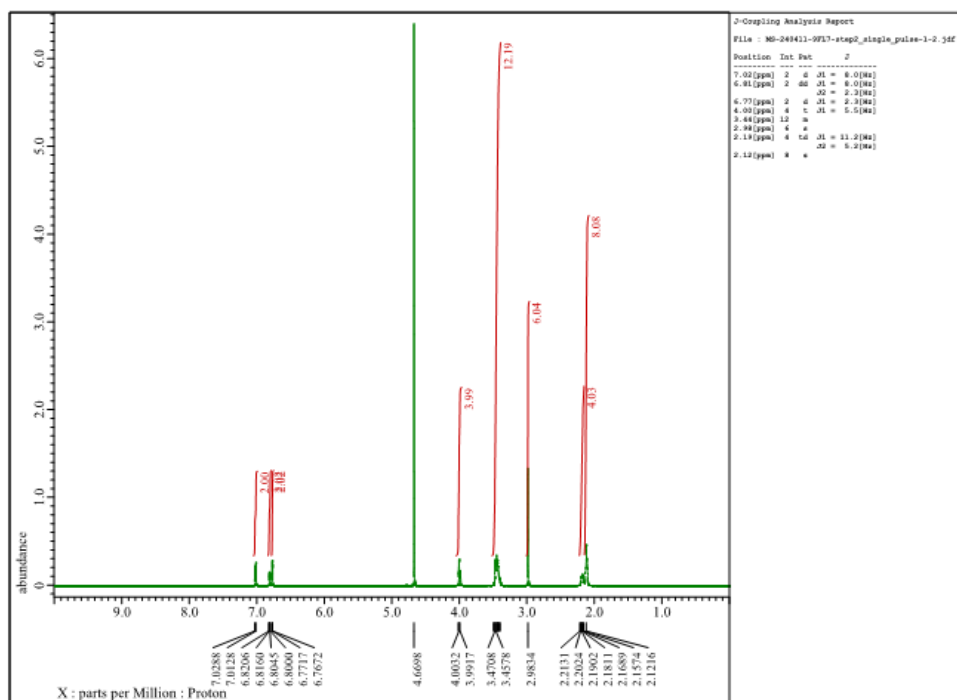


Figure 74.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 10d

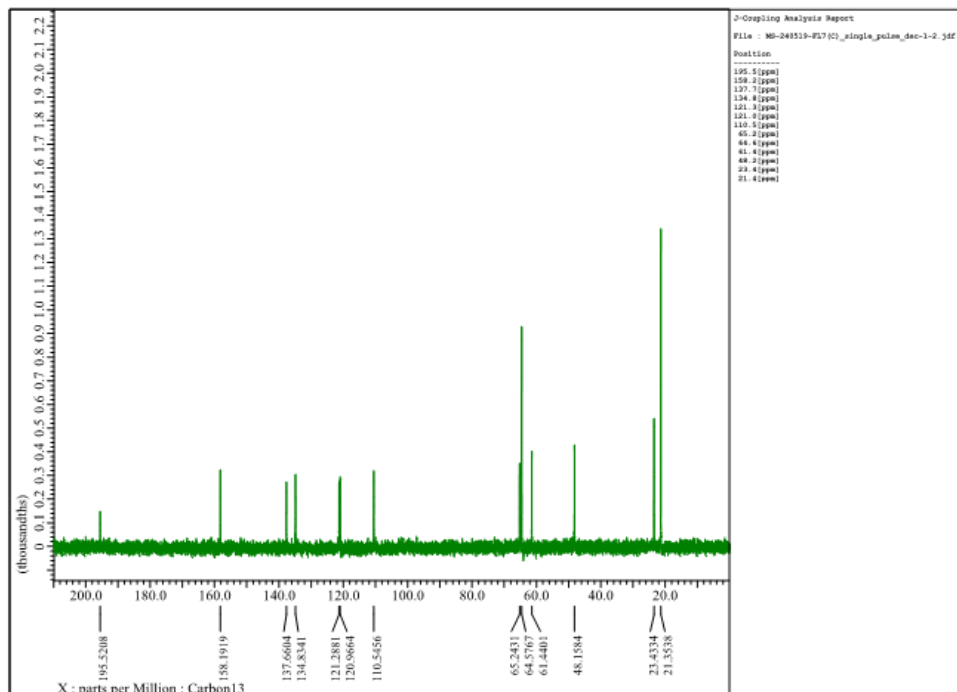


Figure 75.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 10e

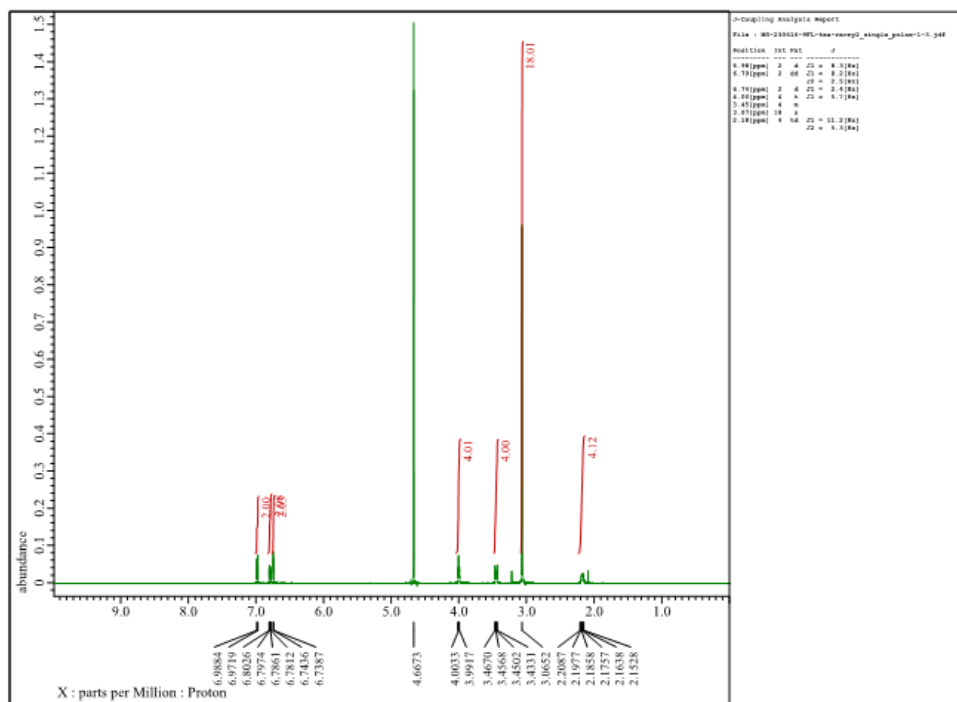


Figure 76.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 10e

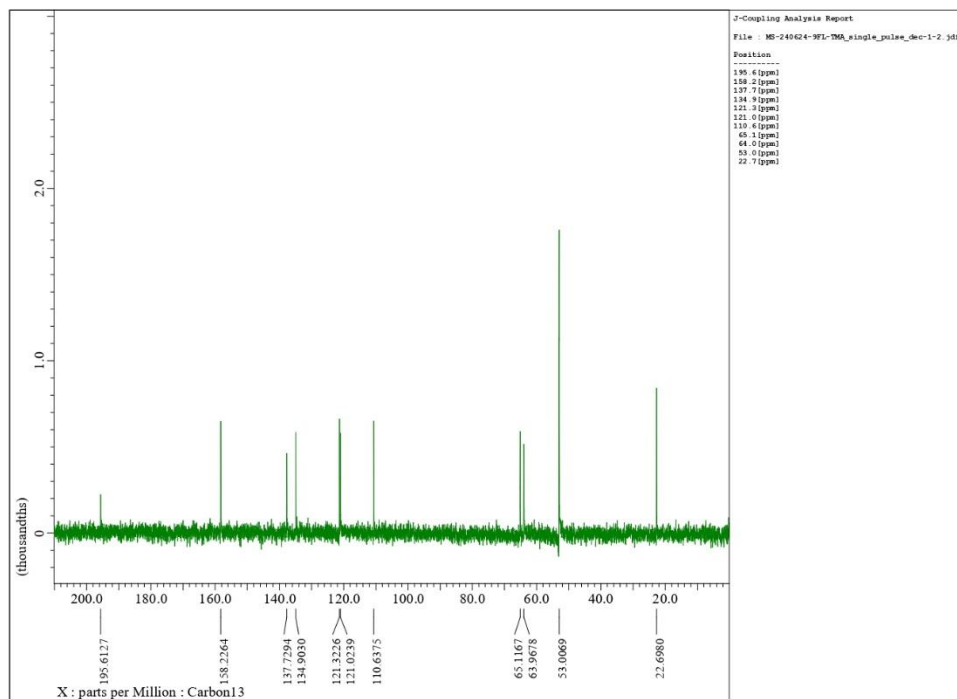


Figure 77.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of 10f

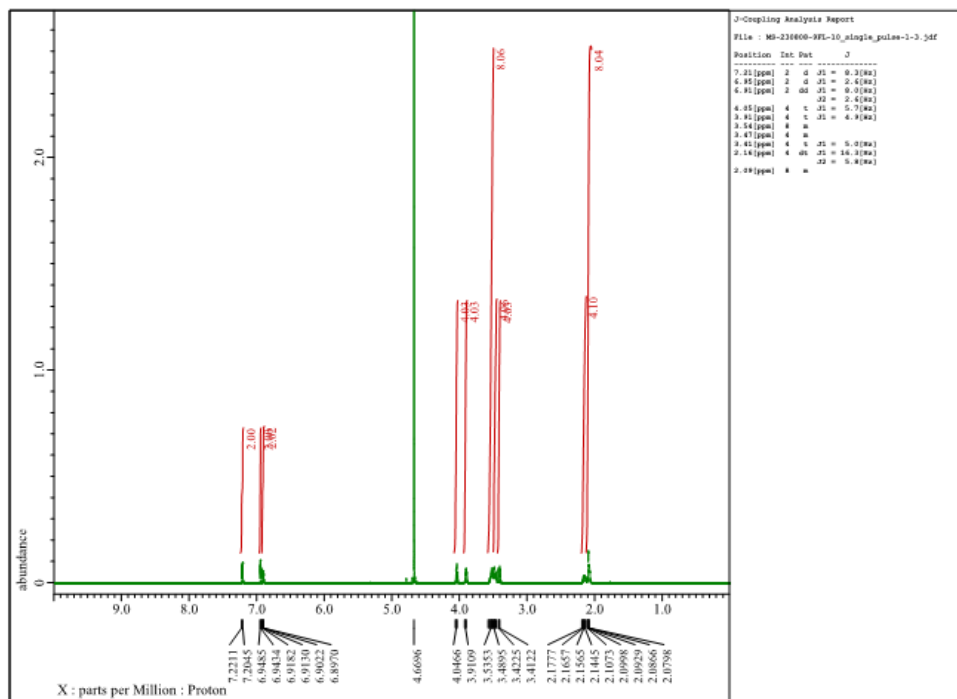


Figure 78.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 10f

