



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0087681
(43) 공개일자 2024년06월19일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/42 (2006.01) B01J 41/07 (2017.01)
B01J 41/13 (2017.01) H01M 8/04044 (2016.01)
H01M 8/06 (2016.01) H01M 8/10 (2016.01)
C02F 101/36 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C02F 1/42 (2013.01)
B01J 41/07 (2017.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7008175
(22) 출원일자(국제) 2022년10월12일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년03월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/037992
(87) 국제공개번호 WO 2023/063339
국제공개일자 2023년04월20일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2021-168381 2021년10월13일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
에이지씨 가부시킴가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고</p> <p>(72) 발명자
시오노 다케시
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
에이지씨 가부시킴가이샤 나이
히라이 다케시
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
에이지씨 가부시킴가이샤 나이
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인코리아나</p> |
|--|--|

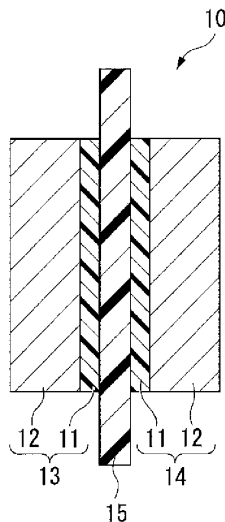
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 피처리액의 정제 방법

(57) 요약

이온성기와 불소 원자를 포함하고, 지방족 탄화수소기를 갖는 화합물의 제거성이 우수한 피처리액의 정제 방법의 제공. 본 발명의 피처리액의 정제 방법은, 카르복실산기 및 술폰산기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 이온성기와, 불소 원자를 포함하고, 산소 원자를 포함하고 있어도 되는, 지방족 탄화수소기를 갖는 화합물과, HF 및 H₂SO₄ 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 산과, 물을 포함하는 피처리액을, 3 급 아미노기를 갖는 수지에 접촉시키고, 피처리액으로부터 상기 지방족 탄화수소기를 갖는 화합물을 제거하는 정제 방법이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 41/13 (2017.01)
H01M 8/04044 (2013.01)
H01M 8/06 (2013.01)
H01M 8/10 (2013.01)
C02F 2001/422 (2013.01)
C02F 2101/36 (2013.01)
H01M 2008/1095 (2013.01)

(72) 발명자

아리나미 유코

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
에이지씨 가부시키키가이샤 나이

다나베 가나

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
에이지씨 가부시키키가이샤 나이

이시즈카 게이

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
에이지씨 가부시키키가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

카르복실산기 및 술폰산기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 이온성기와, 불소 원자를 포함하고, 산소 원자를 포함하고 있어도 되는, 지방족 탄화수소기를 갖는 화합물과,

HF 및 H₂SO₄ 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 산과,

물을 포함하는 피처리액을,

3 급 아미노기를 갖는 수지에 접촉시키고, 상기 피처리액으로부터 상기 지방족 탄화수소기를 갖는 화합물을 제거하는, 피처리액의 정제 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 지방족 탄화수소기를 갖는 화합물의 농도가 100 ppt 이하가 될 때까지 정제를 실시하는, 피처리액의 정제 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 지방족 탄화수소기를 갖는 화합물이, 하기 식 (X) 로 나타내는 화합물인, 피처리액의 정제 방법.

식 (X) (HOOC)_m-L-(SO₃H)_n

(식 (X) 중, L 은, 산소 원자를 포함하고 있어도 되는, 불소 원자를 포함하는, m + n 개의 지방족 탄화수소기이고, n 은, 0 ~ 2 의 정수이고, m 은, 0 ~ 3 의 정수이고, m 및 n 의 합계가 1 이상이다.)

청구항 4

제 3 항에 있어서,

m 이 1 이고, n 이 1 인, 피처리액의 정제 방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

m 이 0 이고, n 이 1 인, 피처리액의 정제 방법.

청구항 6

제 3 항에 있어서,

m 이 1 이고, n 이 2 인, 피처리액의 정제 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 피처리액이, 이온 교환기를 갖는 함불소 폴리머를 포함하는 연료 전지 또는 수전해 장치의 전기 화학적 반응에 의해 발생한 액인, 피처리액의 정제 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 피처리액이, 이온 교환기를 갖는 함불소 폴리머를 포함하는 연료 전지 또는 수전해 장치의 전기 화학적 반응에 의해 발생한 액이고, 연료 전지 또는 수전해 장치의 시스템 외로 배출되는 액인, 피처리액의 정제 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 3 급 아미노기가, $-NR^{N1}R^{N2}$ (식 중, R^{N1} 및 R^{N2} 는 각각 독립적으로, 1 개의 치환기이다) 로 나타내는 기인, 피처리액의 정제 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 R^{N1} 및 R^{N2} 에 있어서의 1 개의 치환기가, 에테르성 산소 원자 또는 하이드록시기를 포함하고 있어도 되는, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 아세틸기, 벤조일기, 벤젠술폰닐기 또는 tert-부톡시카르보닐기인, 피처리액의 정제 방법.

청구항 11

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서,

상기 R^{N1} 및 R^{N2} 의 탄소수는, 각각 독립적으로, 1 이상 10 이하인, 피처리액의 정제 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 3 급 아미노기를 갖는 수지가, 스티렌계 수지 및 (메트)아크릴계 수지 중 적어도 일방을 모체 수지로 하는, 피처리액의 정제 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 정제 방법이, 상기 3 급 아미노기를 갖는 수지가 충전된 용기 내에 상기 피처리액을 통액시키는 방법으로, 상기 피처리액의 하기 식으로 나타내는 처리 속도 SV 가 1 Hr^{-1} 이상 400 Hr^{-1} 이하인, 피처리액의 정제 방법.

$$SV (\text{Hr}^{-1}) = \text{통액 유속} (\text{mL} \cdot \text{Hr}^{-1}) / \text{수지 체적} (\text{mL})$$

청구항 14

제 13 항에 있어서,

피처리액의 통액 총량을 하기에서 나타내는 BV 로 표현했을 때에, $BV = 20,000$ 까지 통액시켰을 때의 정제 후의 이온성기를 포함하는 함불소 알킬 화합물의 농도를 100 ppt 이하로 유지할 수 있도록 처리 속도 SV 를 설정하는, 피처리액의 정제 방법.

$$BV = \text{통액 총량} (\text{mL}) / \text{수지 체적} (\text{mL})$$

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 피처리액의 정제 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 연료 전지는, 전해질막과, 전해질막에 의해 분리된 애노드 및 캐소드를 포함하고, 예를 들어, 캐소드에 산소를 포함하는 가스를 공급하고, 애노드에 수소를 포함하는 가스를 공급함으로써, 전기 화학적 반응에 의해

발전한다.

[0003] 예를 들어, 특허문헌 1 에는, 연료 전지로부터 배출되는 미반응 연료에 포함되는 오염물이나, 연료 전지의 냉각 시스템에 사용하는 냉각제 유체에 포함되는 불순물을 제거하기 위해서, 4 급 암모늄염기를 갖는 수지를 포함하는 이온 교환 필터를 사용하는 방법이 개시되어 있다.

[0004] 또, 수전해 장치는, 전해질막과, 전해질막에 의해 분리된 애노드 및 캐소드를 포함하고, 예를 들어, 애노드에 물을 공급하고, 애노드와 캐소드 사이에 전압을 가함으로써 물을 전기 분해하고, 애노드에서 발생하는 산소, 캐소드에서 발생하는 수소를 각각 회수한다. 애노드측에서는 산소와 함께 잉여수가 회수되고, 캐소드측에서는 수소와 함께 전해질막을 투과한 물이 회수된다. 회수된 수소 및 산소는, 기액 분리에 의해 기체와 물로 분리되며, 분리된 물은 수전해 장치의 애노드에 재이용된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 제5806205호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상기와 같은 연료 전지에 있어서, 이온 교환기를 갖는 함불소 폴리머를 포함하는 연료 전지의 전기 화학적 반응에 의해 발생한 액이 배출되는 경우가 있다. 이와 같이 하여 배출되는 액에는, 이온 교환기를 갖는 함불소 폴리머가 화학적으로 열화됨으로써 발생하는, 이온성기와 불소 원자를 포함하고, 지방족 탄화수소기를 갖는 화합물이 포함되는 경우가 있다. 또 이온 교환기를 갖는 함불소 폴리머를 포함하는 수전해 장치에 있어서, 애노드측의 잉여수나 캐소드측의 투과수에, 이온 교환기를 갖는 함불소 폴리머가 화학적으로 열화됨으로써 발생하는, 이온성기와 불소 원자를 포함하고, 지방족 탄화수소기를 갖는 화합물이 포함되는 경우가 있어, 최근, 상기 지방족 탄화수소기를 갖는 화합물의 제거가 요구되고 있다.

[0007] 본 발명자들이, 특허문헌 1 에 기재되어 있는 바와 같은 4 급 암모늄염기를 갖는 수지를 사용하여, 상기 지방족 탄화수소기를 갖는 화합물의 제거성의 평가를 실시한 결과, 개선의 여지가 있는 것을 알아냈다.

[0008] 본 발명은, 상기 과제를 감안하여 이루어지고, 이온성기와, 불소 원자를 포함하고, 지방족 탄화수소기를 갖는 화합물의 제거성이 우수한 피처리액의 정제 방법의 제공을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은, 이하의 구성에 의해 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 알아냈다.

[0010] [1] 카르복실산기 및 술폰산기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 이온성기와, 불소 원자를 포함하고, 산소 원자를 포함하고 있어도 되는, 지방족 탄화수소기를 갖는 화합물과, HF 및 H₂SO₄ 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 산과, 물을 포함하는 피처리액을, 3 급 아미노기를 갖는 수지에 접촉시키고, 상기 피처리액으로부터 상기 지방족 탄화수소기를 갖는 화합물을 제거하는, 피처리액의 정제 방법.

[0011] [2] 상기 지방족 탄화수소기를 갖는 화합물의 농도가 100 ppt 이하가 될 때까지 정제를 실시하는, [1] 에 기재된 피처리액의 정제 방법.

[0012] [3] 상기 지방족 탄화수소기를 갖는 화합물이, 하기 식 (X) 로 나타내는 화합물인, [1] 또는 [2] 에 기재된 피처리액의 정제 방법.

[0013] 식 (X) (HOOC)_m-L-(SO₃H)_n

[0014] (식 (X) 중, L 은, 산소 원자를 포함하고 있어도 되는, 불소 원자를 포함하는 m + n 개의 지방족 탄화수소기이고, n 은, 0 ~ 2 의 정수이고, m 은, 0 ~ 3 의 정수이고, m 및 n 의 합계가 1 이상이다.)

[0015] [4] m 이 1 이고, n 이 1 인, [3] 에 기재된 피처리액의 정제 방법.

- [0016] [5] m 이 0 이고, n 이 1 인, [3] 에 기재된 피처리액의 정제 방법.
- [0017] [6] m 이 1 이고, n 이 2 인, [3] 에 기재된 피처리액의 정제 방법.
- [0018] [7] 상기 피처리액이, 이온 교환기를 갖는 함불소 폴리머를 포함하는 연료 전지 또는 수전해 장치의 전기 화학적 반응에 의해 발생한 액인, [1] ~ [6] 중 어느 하나에 기재된 피처리액의 정제 방법.
- [0019] [8] 상기 피처리액이, 이온 교환기를 갖는 함불소 폴리머를 포함하는 연료 전지 또는 수전해 장치의 전기 화학적 반응에 의해 발생한 액이고, 연료 전지 또는 수전해 장치의 시스템 외로 배출되는 액인, [7] 에 기재된 피처리액의 정제 방법.
- [0020] [9] 상기 3 급 아미노기가, $-NR^{N1}R^{N2}$ (식 중, R^{N1} 및 R^{N2} 는 각각 독립적으로, 1 개의 치환기이다) 로 나타내는 기인, [1] ~ [8] 중 어느 하나에 기재된 피처리액의 정제 방법.
- [0021] [10] 상기 R^{N1} 및 R^{N2} 에 있어서의 1 개의 치환기가, 에테르성 산소 원자 또는 하이드록시기를 포함하고 있어도 되는, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 아세틸기, 벤조일기, 벤젠술폰닐기 또는 tert-부톡시카르보닐기인, [9] 에 기재된 피처리액의 정제 방법.
- [0022] [11] 상기 R^{N1} 및 R^{N2} 의 탄소수는, 각각 독립적으로, 1 이상 10 이하인, [9] 또는 [10] 에 기재된 피처리액의 정제 방법.
- [0023] [12] 상기 3 급 아미노기를 갖는 수지가, 스티렌계 수지 및 (메트)아크릴계 수지 중 적어도 일방을 모체 수지로 하는, [1] ~ [11] 중 어느 하나에 기재된 피처리액의 정제 방법.
- [0024] [13] 상기 정제 방법이, 상기 3 급 아미노기를 갖는 수지가 충전된 용기 내에 상기 피처리액을 통액시키는 방법으로서, 상기 피처리액의 하기 식으로 나타내는 처리 속도 SV 가 1 Hr^{-1} 이상 400 Hr^{-1} 이하인, [1] ~ [12] 중 어느 하나에 기재된 피처리액의 정제 방법.
- [0025] $SV (\text{Hr}^{-1}) = \text{통액 유속} (\text{mL} \cdot \text{Hr}^{-1}) / \text{수지 체적} (\text{mL})$
- [0026] [14] 피처리액의 통액 총량을 하기에서 나타내는 BV 로 표현했을 때에, BV = 20,000 까지 통액시켰을 때의 정제 후의 이온성기를 포함하는 함불소 알킬 화합물의 농도를 100 ppt 이하로 유지할 수 있도록 처리 속도 SV 를 설정하는, [13] 에 기재된 피처리액의 정제 방법.
- [0027] $BV = \text{통액 총량} (\text{mL}) / \text{수지 체적} (\text{mL})$

발명의 효과

- [0028] 본 발명에 의하면, 이온성기와 불소 원자를 포함하고, 지방족 탄화수소기를 갖는 화합물의 제거성이 우수한 피처리액의 정제 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1 은, 연료 전지 또는 수전해 장치에 있어서 사용되는 막전극 집합체의 일례를 모식적으로 나타내는 단면도이다.

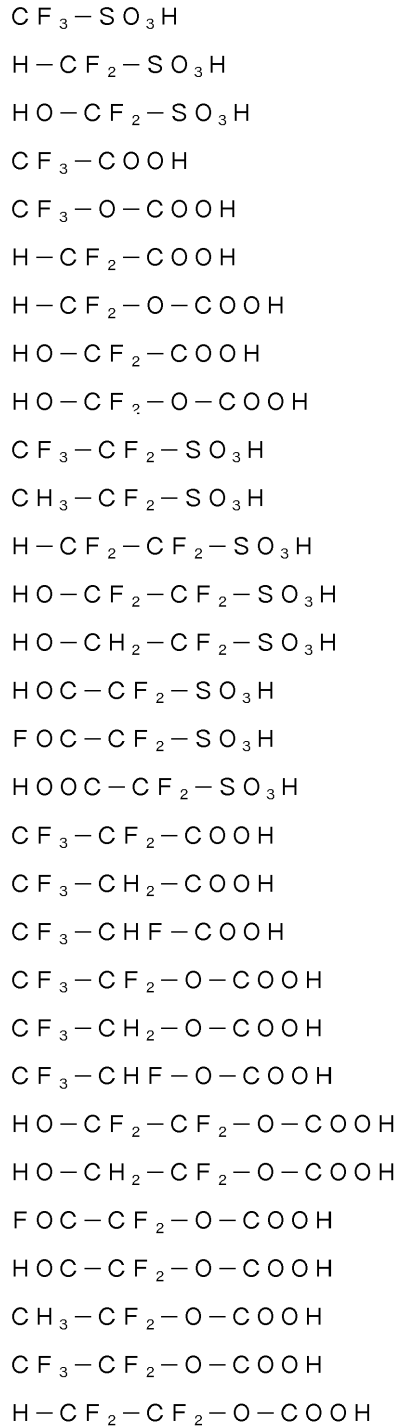
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 발명에 있어서의 용어의 의미는 이하와 같다.
- [0031] 「이온 교환기」란, 이 기에 포함되는 이온의 적어도 일부를, 다른 이온으로 교환할 수 있는 기이고, 예를 들어, 하기의 술폰산형 관능기, 카르복실산형 관능기를 들 수 있다.
- [0032] 「술폰산형 관능기」란, 술폰산기 ($-\text{SO}_3\text{H}$), 또는 술폰산염기 ($-\text{SO}_3\text{M}^2$. 단, M^2 는 알칼리 금속 또는 제 4 급 암모늄 카티온이다) 를 의미한다.
- [0033] 「카르복실산형 관능기」란, 카르복실산기 ($-\text{COOH}$), 또는 카르복실산염기 ($-\text{COOM}^1$. 단, M^1 은 알칼리 금속 또는 제 4 급 암모늄 카티온이다) 를 의미한다.

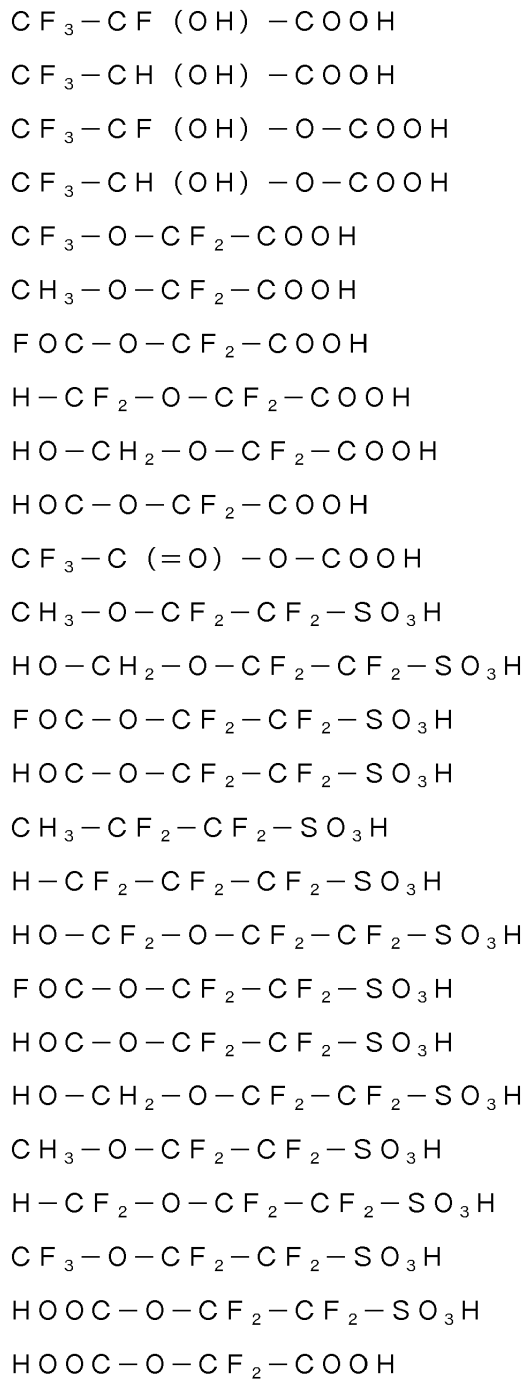
- [0034] 「지방족 탄화수소기」란, 탄소 원자와 수소 원자로 구성되는 지방족의 기이고, 예를 들어 알킬기, 알킬렌기, 알케닐기, 알키닐기 등을 의미한다.
- [0035] 폴리머에 있어서의 「단위」는, 모노머가 중합함으로써 형성된, 그 모노머 1 분자에서 유래하는 원자단을 의미한다. 단위는, 중합 반응에 의해 직접 형성된 원자단이어도 되고, 중합 반응에 의해 얻어진 폴리머를 처리함으로써 그 원자단의 일부가 다른 구조로 변환된 원자단이어도 된다.
- [0036] 「~」를 사용하여 나타내는 수치 범위는, 「~」의 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 범위를 의미한다. 본 명세서에 단계적으로 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 어느 수치 범위에서 기재된 상한값 또는 하한값은, 다른 단계적인 기재된 수치 범위의 상한값 또는 하한값으로 치환해도 된다. 또, 본 명세서에 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 어느 수치 범위에서 기재된 상한값 또는 하한값은, 실시예에 나타나 있는 값으로 치환해도 된다.
- [0037] 또, 피처리액 중의 각 성분의 양은, 피처리액 중에 각 성분에 해당하는 물질이 복수 존재하는 경우, 특별히 언급이 없는 한, 피처리액 중에 존재하는 복수의 물질의 합계량을 의미한다.
- [0038] 액 중의 농도를 나타내는 단위로서, 「ppm」은 「mg/L」를 의미하고, 「ppb」는 「 $\mu\text{g/L}$ 」를 의미하고, 「ppt」는 「ng/L」를 의미한다.
- [0039] [피처리액의 정제 방법]
- [0040] 본 발명의 피처리액의 정제 방법 (이하, 「본 정제 방법」이라고도 한다) 은, 카르복실산기 및 술폰산기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 이온성기와, 불소 원자를 포함하고, 산소 원자를 포함하고 있어도 되는, 지방족 탄화수소기를 갖는 화합물 (이하, 「이온성기를 포함하는 함불소 지방족 탄화수소 화합물」이라고도 한다) 과, HF 및 H_2SO_4 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 산 (이하, 「특정산」이라고도 한다) 과, 물을 포함하는 피처리액을, 3 급 아미노기를 갖는 수지 (이하, 「특정 수지」라고도 한다) 에 접촉시키고, 상기 피처리액으로부터 상기 이온성기를 포함하는 함불소 지방족 탄화수소 화합물을 제거하는 정제 공정을 갖는다.
- [0041] 본 정제 방법에 의하면, 이온성기를 포함하는 함불소 지방족 탄화수소 화합물의 제거성이 우수하다. 이 이유의 자세한 것은 여전히 밝혀져 있지 않지만, 대체로 이하의 이유에 의한다고 추측된다.
- [0042] 본 정제 방법에 있어서의 정제에 사용하는 피처리액에는, 특정산이 포함되어 있다. 이로써, 피처리액의 pH가 낮아져, 특정 수지가 갖는 3 급 아미노기에 대한 프로톤 부가가 촉진됨과 함께 특정산을 음이온으로 하는 이온쌍이 형성되고, 이로써 특정 수지에 의한 아니온 교환 능력이 향상되었기 때문이라고 추측된다.
- [0043] [피처리액]
- [0044] 본 정제 방법에 있어서의 정제에 사용하는 피처리액은, 이온성기를 포함하는 함불소 지방족 탄화수소 화합물과, 특정산과, 물을 포함한다.
- [0045] <이온성기를 포함하는 함불소 지방족 탄화수소 화합물>
- [0046] 이온성기를 포함하는 함불소 지방족 탄화수소 화합물이란, 상기 서술한 바와 같이, 카르복실산기 및 술폰산기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 이온성기와, 불소 원자를 포함하고, 산소 원자를 포함하고 있어도 되는, 지방족 탄화수소기를 갖는 화합물을 의미한다.
- [0047] 이온성기를 포함하는 함불소 지방족 탄화수소 화합물이 산소 원자를 포함하는 경우, 산소 원자는, 에테르성 산소 원자 (-O-) 여도 되고, 수산기 (-OH) 를 구성하는 산소 원자여도 되고, 카르보닐기 (-C(=O)) 를 구성하는 산소 원자여도 되는데, 그 중에서도 에테르성 산소 원자 (-O-) 인 것이 바람직하다.
- [0048] 이온성기를 포함하는 함불소 지방족 탄화수소 화합물은, 정제 공정에서 보다 제거되기 쉬워지는 점에서, 식 (X) 로 나타내는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0049] 식 (X) $(\text{HOOC})_m\text{-L-(SO}_3\text{H)}_n$
- [0050] 식 (X) 중, L 은, 산소 원자를 포함하고 있어도 되는, 불소 원자를 포함하는 $m + n$ 개의 지방족 탄화수소기이고, 산소 원자 및 불소 원자를 포함하는 $m + n$ 개의 지방족 탄화수소기가 바람직하다.
- [0051] 지방족 탄화수소기는, 포화 탄화수소기여도 되고, 불포화 탄화수소기여도 되지만, 포화 탄화수소기가 바람직하다.

- [0052] 지방족 탄화수소기는, 직사슬형, 분기 사슬형 및 고리형 중 어느 것이어도 되지만, 직사슬형 또는 분기 사슬형이 바람직하다.
- [0053] 지방족 탄화수소기의 탄소수는, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 5 이상이 더욱 바람직하고, 또, 20 이하가 바람직하고, 18 이하가 보다 바람직하고, 14 이하가 더욱 바람직하다.
- [0054] 지방족 탄화수소기에 있어서의 적어도 1 개의 수소 원자는, 불소 원자로 치환되어 있고, 지방족 탄화수소기에 있어서의 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 된다.
- [0055] 지방족 탄화수소기가 산소 원자를 포함하는 경우, 산소 원자는, 에테르성 산소 원자 (-O-) 여도 되고, 수산기 (-OH) 를 구성하는 산소 원자여도 되고, 카르보닐기 (-C(=O)) 를 구성하는 산소 원자여도 되는데, 에테르성 산소 원자인 것이 바람직하다.
- [0056] 지방족 탄화수소기가 에테르성 산소 원자를 갖는 경우, 에테르성 산소 원자의 개수는, 1 개여도 되고 2 개 이상이어도 되고, 4 개 이하가 바람직하다. 에테르성 산소 원자는, 지방족 탄화수소기의 탄소 원자 사이에 위치하고 있는 것이 바람직하다.
- [0057] 식 (X) 중, n 은, 0 ~ 2 의 정수이고, 1 또는 2 가 바람직하다.
- [0058] 식 (X) 중, m 은, 0 ~ 3 의 정수이다.
- [0059] 단, 식 (X) 중, m 및 n 의 합계는, 1 이상이다.
- [0060] 식 (X) 로 나타내는 화합물은, 정제 공정에서 보다 제거되기 쉬워지는 점에서, m 이 1 이고, n 이 1 인 화합물이 바람직하다.
- [0061] 또, 식 (X) 로 나타내는 화합물은, m 이 0 이고, n 이 1 인 화합물도 바람직하다.
- [0062] 또, 식 (X) 로 나타내는 화합물은, m 이 1 이고, n 이 2 인 화합물도 바람직하다.

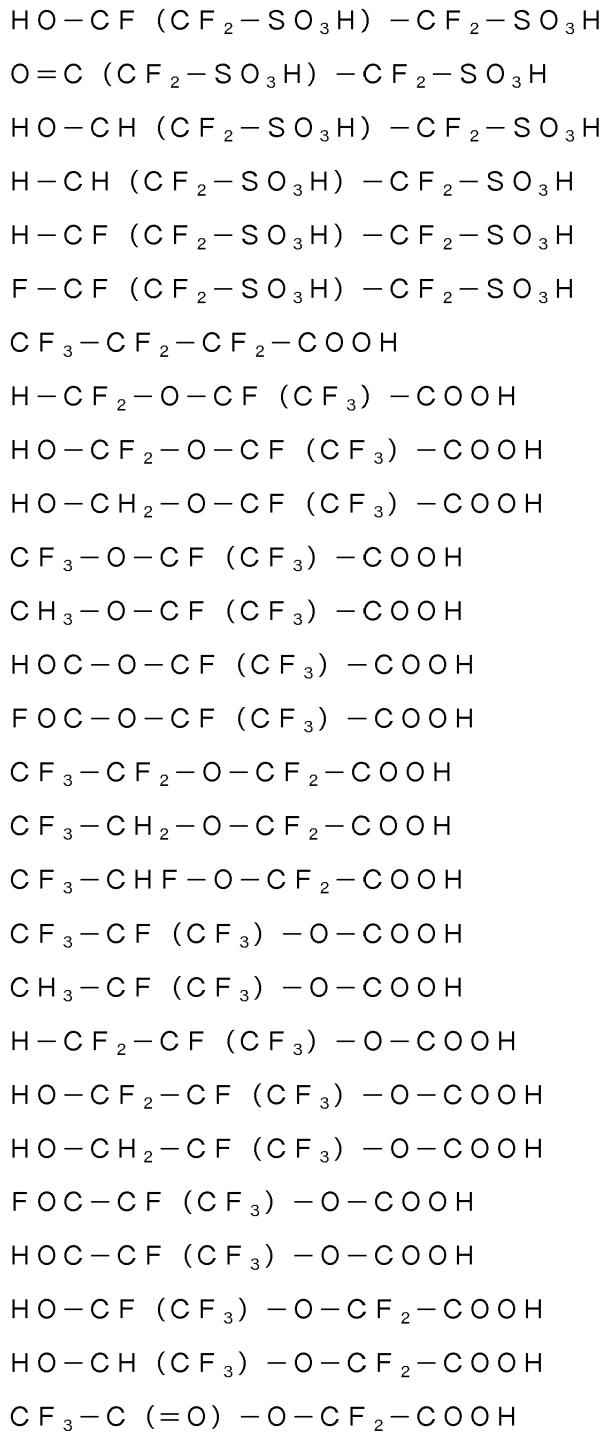
[0063] 이온성기를 포함하는 할로소 지방족 탄화수소 화합물의 구체예를 이하에 나타낸다.



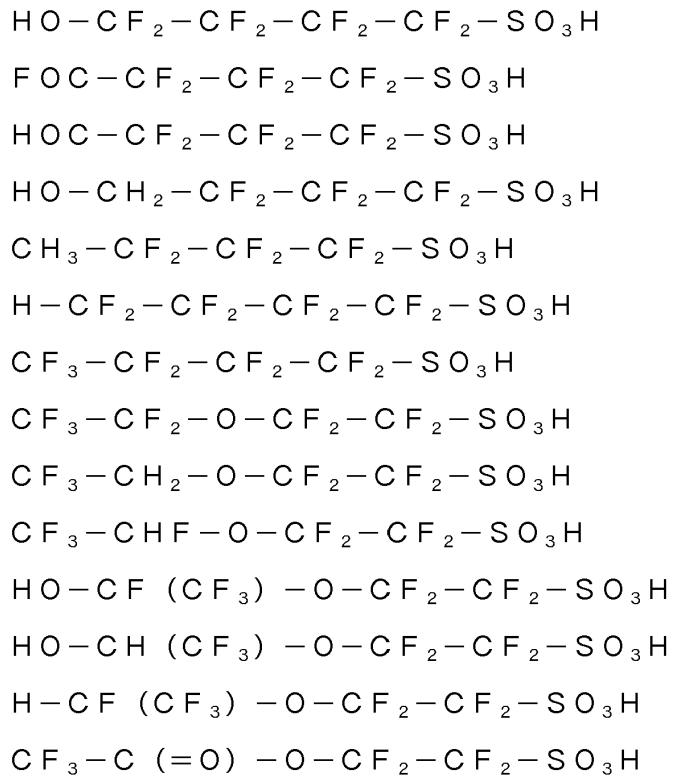
[0064]



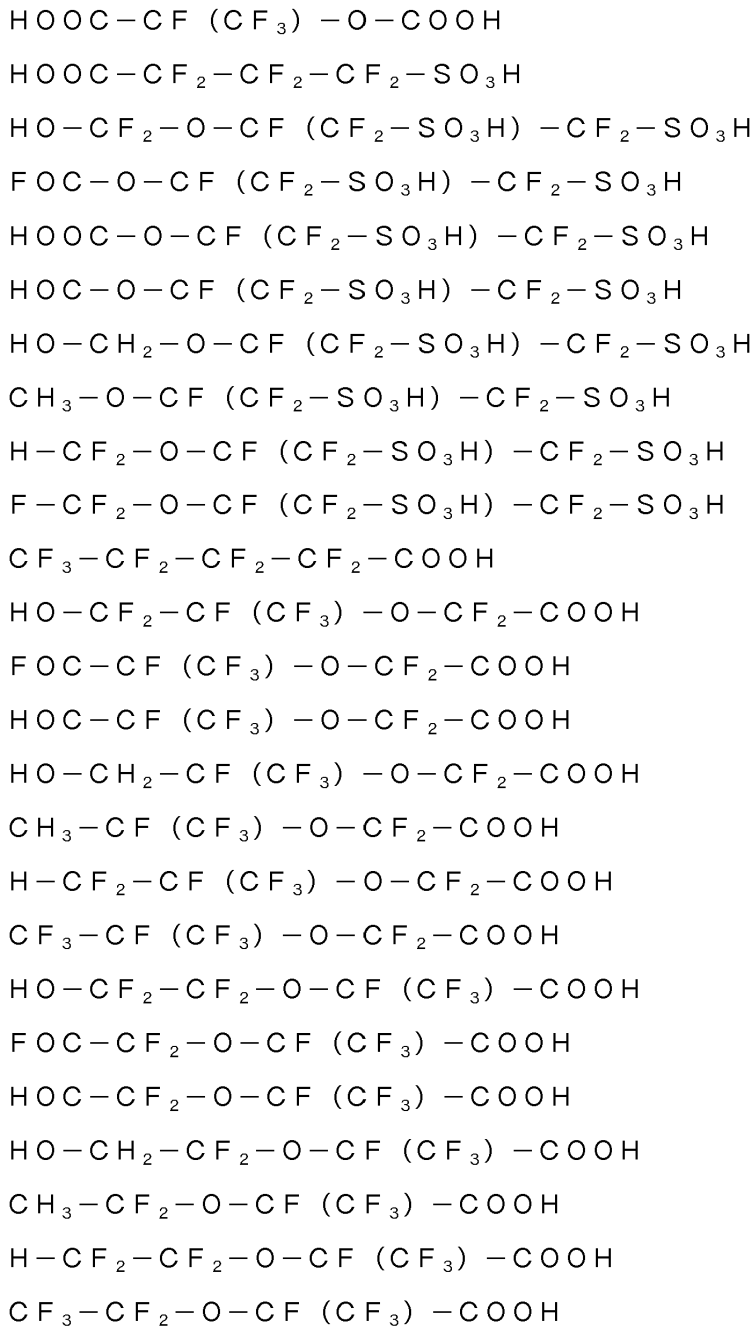
[0065]



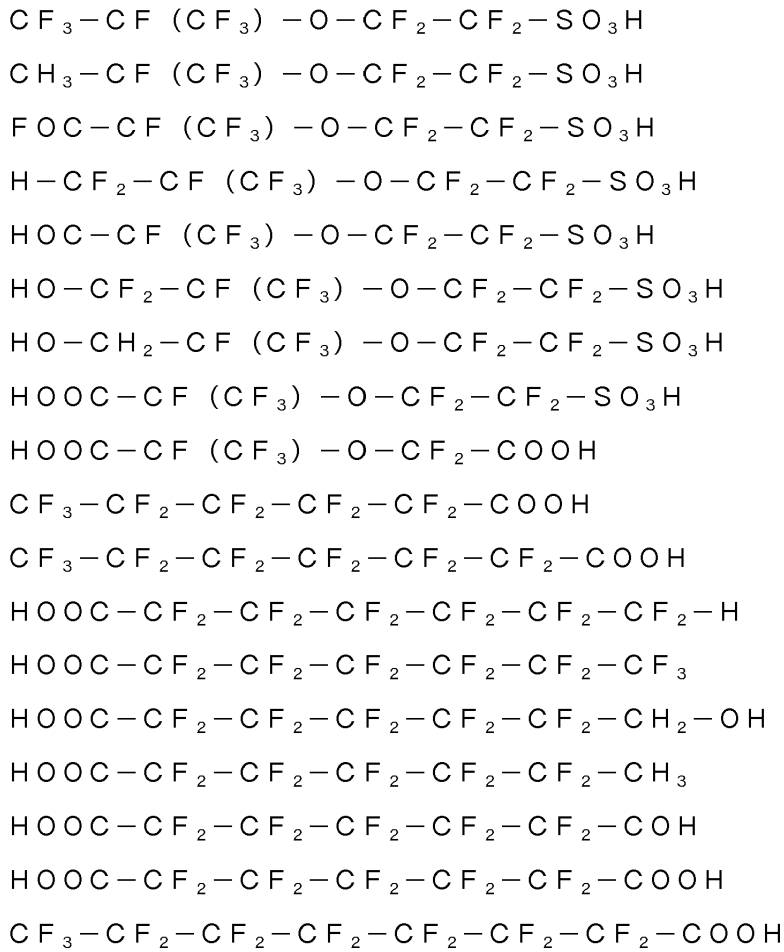
[0066]



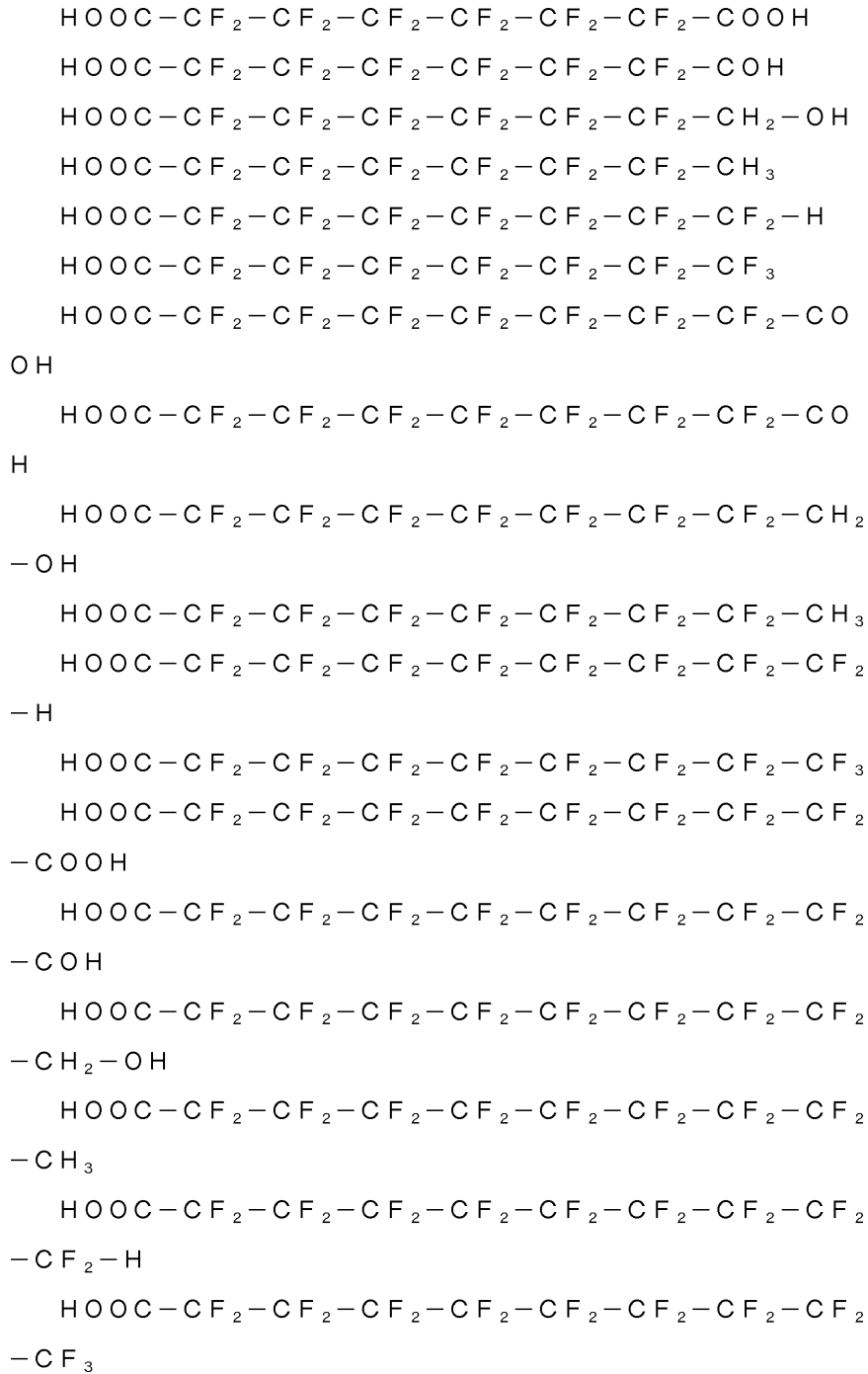
[0067]



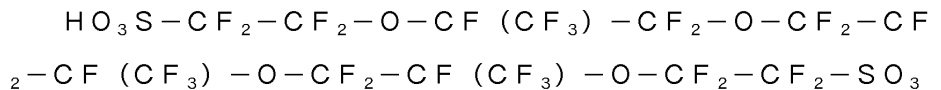
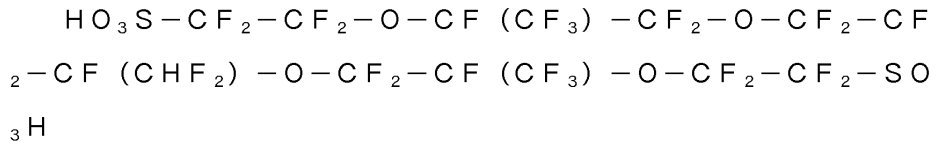
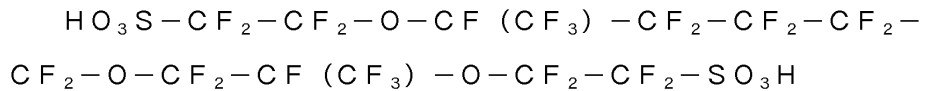
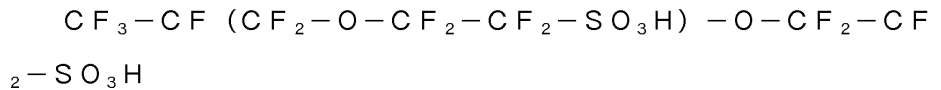
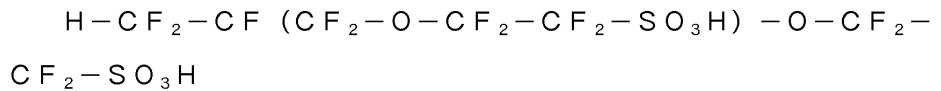
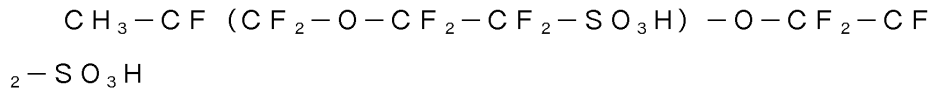
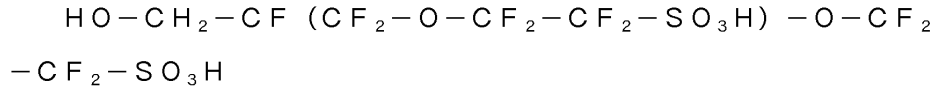
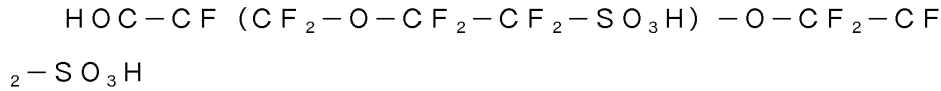
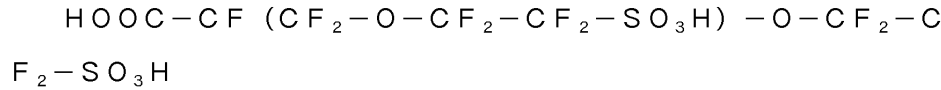
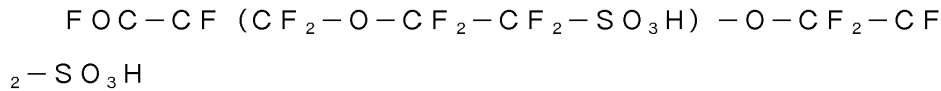
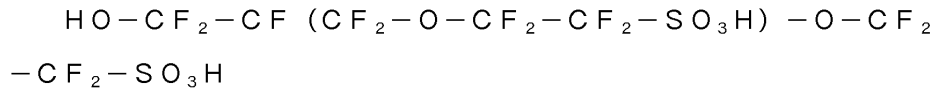
[0068]



[0069]



[0070]



H

[0071]

[0072]

이온성기를 포함하는 함불소 지방족 탄화수소 화합물은, 1 종 단독으로 포함되어 있어도 되고, 2 종 이상 포함되어 있어도 된다.

[0073]

피처리액 중의 이온성기를 포함하는 함불소 지방족 탄화수소 화합물의 농도는, 0.2 ppb 이상이 바람직하고, 0.3 ppb 이상이 보다 바람직하고, 0.5 ppb 이상이 더욱 바람직하고, 또, 1000 ppb 이하가 바람직하고, 100 ppb 이하가 보다 바람직하고, 10 ppb 이하가 더욱 바람직하다.

[0074]

<특정산>

[0075]

특정산이란, HF 및 H₂SO₄ 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 산이다. 피처리액은, HF 및 H₂SO₄ 중 어느 일방을 포함하고 있고, 양방을 포함하고 있어도 되는데, 이온성기를 포함하는 함불소 지방족 탄화수소 화합물의 제거성이 보다 우수한 점에서, 양방을 포함하는 것이 바람직하다.

[0076]

특정산은, 피처리액 중에서 전리되어 이온의 상태로 존재하고 있어도 된다.

[0077]

피처리액 중의 특정산의 농도는, 이온성기를 포함하는 함불소 지방족 탄화수소 화합물의 제거성이 보다 우수한 점에서, 0.1 ppb 이상이 바람직하고, 1 ppb 이상이 보다 바람직하고, 5 ppb 이상이 더욱 바람직하고, F⁻ 및 SO₄²⁻ 에 의한 흡착의 경합을 억제할 수 있는 우수한 점에서, 100 ppm 이하가 바람직하고, 10 ppm 이하가 보다

바람직하고, 1 ppm 이하가 더욱 바람직하다.

- [0078] <물>
- [0079] 피처리액 중의 물의 농도는, 900 g/L 이상이 바람직하고, 990 g/L 이상이 보다 바람직하고, 999 g/L 이상이 더욱 바람직하고, 또, 1000 g/L 미만이 바람직하다.
- [0080] <다른 성분>
- [0081] 피처리액은, 이온성기를 포함하는 함불소 지방족 탄화수소 화합물, 특정산 및 물 이외의 다른 성분을 포함하고 있어도 된다. 다른 성분의 구체예로는, 금속 이온, 염화물 이온을 들 수 있다.
- [0082] 피처리액이 다른 성분을 포함하는 경우, 피처리액 중의 다른 성분의 농도는, 100000 ppm 이하가 바람직하고, 10000 ppm 이하가 보다 바람직하고, 1000 ppm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0083] 피처리액의 pH 는 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 3 이상이 더욱 바람직하고, 또, 7 미만이 바람직하다.
- [0084] <피처리액>
- [0085] 피처리액은, 상기 서술한 각 성분이 혼합된 액이어도 되고, 이온 교환기를 갖는 함불소 폴리머를 포함하는 연료 전지 또는 수전해 장치의 전기 화학적 반응에 의해 발생한 액이어도 된다. 피처리액이, 이온 교환기를 갖는 함불소 폴리머를 포함하는 연료 전지 또는 수전해 장치의 전기 화학적 반응에 의해 발생한 액인 경우에는, 그 피처리액은, 예를 들어, 연료 전지의 전기 화학적 반응에 의해 발생한 물에, 이온성기를 포함하는 함불소 지방족 탄화수소 화합물 및 특정산이 용해되어 생성된다. 여기서, 이온성기를 포함하는 함불소 지방족 탄화수소 화합물 및 특정산은, 연료 전지 또는 수전해 장치를 구성하는 재료에 포함되는, 이온 교환기를 갖는 함불소 폴리머의 분해물이나 용출물이라고 추측된다.
- [0086] 피처리액이, 이온 교환기를 갖는 함불소 폴리머를 포함하는 연료 전지 또는 수전해 장치의 전기 화학적 반응에 의해 발생한 액인 경우, 피처리액은 정제 공정을 거친 후 재차 연료 전지 또는 수전해 장치의 시스템 내에 재이용되어도 되고, 시스템 외로 배출되어도 되는데, 시스템의 간소함이 우수하다는 점에서 시스템 외로 배출되는 것이 바람직하다.
- [0087] 또한, 연료 전지의 시스템이란, 셀 스택, 애노드 가스 및 캐소드 가스의 공급부, 순환부 및 습도 조정부, 스택 냉각용 매체의 공급부 및 순환부를 가리킨다. 개질에 의해 생성된 수소를 사용하는 경우에는 연료 개질부도 포함한다. 수전해 장치의 시스템이란, 셀 스택, 셀 스택으로의 유체 공급부 및 습도 조정부, 스택 냉각용 매체의 공급부 및 순환부, 셀 스택으로부터 배출된 유체의 회수부, 셀 스택으로부터 배출된 물의 셀 스택으로의 순환부를 가리킨다.
- [0088] [특정 수치]
- [0089] 특정 수지는, 상기 서술한 바와 같이 3 급 아미노기를 갖는 수지이고, 정제 공정에 있어서 이온성기를 포함하는 함불소 지방족 탄화수소 화합물을 피처리액으로부터 제거하기 위해서 사용하는 음이온 교환 수치이다.
- [0090] 3 급 아미노기란, $-NR^1R^2$ (식 중, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로, 1 개의 치환기이다) 로 나타내는 디 치환 아미노기이다.
- [0091] R^1 및 R^2 의 구체예로는, 에테르성 산소 원자 또는 하이드록시기를 포함하고 있어도 되는, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 아세틸기, 벤조일기, 벤젠술폰닐기, tert-부톡시카르보닐기를 들 수 있고, 알킬기, 알케닐기가 바람직하고, 알킬기가 보다 바람직하다. R^1 및 R^2 의 탄소수는, 각각 독립적으로, 1 이상이 바람직하고, 또, 10 이하가 바람직하고, 6 이하가 보다 바람직하고, 5 이하가 더욱 바람직하다.
- [0092] 3 급 아미노기의 구체예로는, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기, 디프로필아미노기, 디부틸아미노기, 에틸메틸아미노기, 디페닐아미노기, 메틸페닐아미노기를 들 수 있다.
- [0093] 특정 수치에 있어서의 모체 수치로는, 스티렌계 수치, (메트)아크릴계 수치를 들 수 있고, 이들을 혼합한 혼합 수치여도 된다.
- [0094] 스티렌계 수치로는, 스티렌, 에틸스티렌, 메틸스티렌 등의 스티렌계 단량체와, 디비닐벤젠, 트리비닐벤젠 등의

가교제의 가교 공중합체를 들 수 있고, 스티렌과 디비닐벤젠의 가교 공중합체가 바람직하다.

- [0095] (메트)아크릴계 수지로는, 에틸아크릴레이트, 메틸(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴로일기를 갖는 단량체 ((메트)아크릴산에스테르) 와, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디비닐벤젠, 트리비닐벤젠 등의 가교제의 가교 공중합체를 들 수 있고, 아크릴산에스테르와 디비닐벤젠의 가교 공중합체가 바람직하다.
- [0096] 특정 수지의 형상은 특별히 한정되지 않지만, 비드상, 섬유상, 입상, 막상, 중공사상을 들 수 있다. 특정 수지의 형상은, 비용 및 교환시의 작업성이 우수하다는 점에서 비드상이 바람직하다.
- [0097] 특정 수지의 구조는 특별히 한정되지 않지만, 겔형, 포러스형, 하이포러스형을 들 수 있다. 특정 수지의 구조는, 기계적 강도 및 제거 효율이 우수한 점에서, 겔형, 포러스형이 바람직하다.
- [0098] 특정 수지는, 시판품을 사용해도 되고, 다이아이온 (등록상표) WA30, WA10 (이상, 모두 미츠비시 케미컬사 제조), 엠버라이트 (등록상표) IRA478RF, IRA67, IRA96SB, IRA98, XE583 (이상, 모두 오르가노 주식회사 제조) 를 들 수 있다.
- [0099] [정제 공정]
- [0100] 정제 공정은, 피처리액을 특정 수지에 접촉시키고, 피처리액으로부터 이온성기를 포함하는 함불소 지방족 탄화수소 화합물을 제거하는 공정이다.
- [0101] 피처리액과 특정 수지의 접촉 방법의 구체예로는, 특정 수지 및 피처리액을 혼합하여 교반하는 방법, 및 특정 수지가 충전된 용기 (칼럼 등) 내에 피처리액을 통액시키는 방법을 들 수 있고, 정제 효율이 우수한 점에서 후자의 방법이 바람직하다.
- [0102] 이하에 있어서는, 특정 수지가 충전된 칼럼을 사용한 정제 공정을 예로 들어 설명한다.
- [0103] 특정 수지가 충전된 용기 (칼럼 등) 내에 피처리액을 통액시키는 방법의 경우에는, 피처리액의 처리 속도 SV 는, 특정 수지의 사용량에 대한 처리 속도를 높일 수 있는 점, 또는, 특정 수지의 사용량을 줄일 수 있는 점에서, 1 Hr⁻¹ 이상이 바람직하고, 10 Hr⁻¹ 이상이 보다 바람직하고, 100 Hr⁻¹ 이상이 더욱 바람직하고, 또, 이온성기를 포함하는 함불소 지방족 탄화수소 화합물의 제거 성능이 보다 우수한 점에서, 400 Hr⁻¹ 이하가 바람직하고, 300 Hr⁻¹ 이하가 보다 바람직하고, 200 Hr⁻¹ 이하가 더욱 바람직하다.
- [0104] 본 명세서에 있어서, 처리 속도 SV 란, 피처리액의 정제에 사용하는 특정 수지의 체적 (수지 체적) 에 대한 피처리액의 통액 유속을 의미하고, 1 시간 (Hr) 당의 처리 가능량을 나타내는 값이다. 구체적으로는 이하의 식으로 나타낸다.
- [0105] $SV \text{ (Hr}^{-1}\text{)} = \text{통액 유속 (mL} \cdot \text{Hr}^{-1}\text{)} / \text{수지 체적 (mL)}$
- [0106] 또한, 본 명세서에 있어서 수지 체적이란, 메스 실린더에 특정 수지와 23 ℃ 의 물을 넣고, 12 시간 이상 침지한 후에, 메스 실린더에 진동을 가하여 수지층의 높이가 변화하지 않게 된 시점에 있어서의 수중에서의 체적을 가리킨다.
- [0107] 특정 수지가 충전된 칼럼을 사용한 정제에 있어서, 피처리액의 통액 총량이 일정 이상에 이르면 특정 수지의 제거 성능이 저하되고, 통액 초기와 비교하여 정제 후의 이온성기를 포함하는 함불소 지방족 탄화수소 화합물 농도가 증가하는 현상이 보인다 (이하, 이 현상을 「과과」 라고도 한다). 충전하는 특정 수지의 양에 따라, 과과되지 않고 처리 가능한 피처리액의 통액 총량이 변화한다. 피처리액의 통액 총량을 BV 로 표현했을 때에, BV = 20,000 까지 통액시켰을 때의 정제 후의 이온성기를 포함하는 함불소 지방족 탄화수소 화합물의 농도를 100 ppt 이하로 유지할 수 있도록 처리 속도 SV 를 설정하는 것이 바람직하고, BV = 60,000 까지 100 ppt 이하로 유지할 수 있도록 SV 를 설정하는 것이 보다 바람직하고, BV = 200,000 까지 100 ppt 이하로 유지할 수 있도록 SV 를 설정하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0108] 본 명세서에 있어서, 처리량 BV 란, 피처리액의 정제에 사용하는 특정 수지의 체적 (수지 체적) 에 대한 피처리액의 통액 총량을 의미하고, 구체적으로는 이하의 식으로 나타낸다.
- [0109] $BV = \text{통액 총량 (mL)} / \text{수지 체적 (mL)}$
- [0110] 칼럼 내를 통액시킬 때의 피처리액의 온도는, 이온성기를 포함하는 함불소 지방족 탄화수소 화합물의 제거 성능

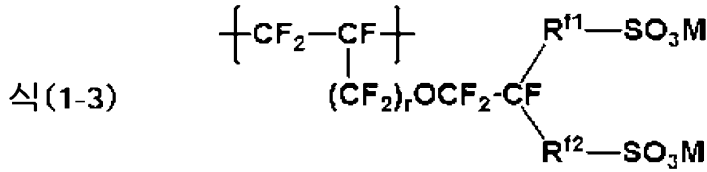
이 보다 우수한 점에서, 0 °C 이상이 바람직하고, 10 °C 이상이 보다 바람직하고, 20 °C 이상이 더욱 바람직하고, 또, 특정 수지의 내열성의 점에서, 130 °C 이하가 바람직하고, 120 °C 이하가 보다 바람직하고, 100 °C 이하가 더욱 바람직하다.

- [0111] 칼럼 내에 있어서의 특정 수지의 충전 길이는, 이온성기를 포함하는 함불소 지방족 탄화수소 화합물의 제거 성능이 보다 우수한 점에서, 3 cm 이상이 바람직하고, 5 cm 이상이 보다 바람직하고, 10 cm 이상이 더욱 바람직하고, 또, 칼럼이 차지하는 체적을 작게 할 수 있는 점에서, 1000 cm 이하가 바람직하고, 500 cm 이하가 보다 바람직하고, 100 cm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0112] 칼럼은 직선상이어도 되고, 곡선상이어도 된다. 칼럼 내에서 액이 균일하게 흐른다는 점에서는 직선상이 바람직하지만, 칼럼이 차지하는 체적을 작게 할 수 있는 점, 특정 수지의 사용량에 대한 이온성기를 포함하는 함불소 알킬 화합물의 제거 능력을 높일 수 있는 점에서는 곡선상이 바람직하다.
- [0113] 칼럼의 내벽부의 재질은, 금속, 유리, 탄화수소계 수지, 불소 수지 등을 들 수 있다. 내부식성이 우수한 점에서 탄화수소계 수지 또는 불소 수지가 바람직하고, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, PFA (테트라플루오로에틸렌과 퍼플루오로알록시에틸렌의 공중합체) 가 바람직하다. 내후성 및 기계적 강도를 중시하는 경우에는 금속이 바람직하고, 금속 중에서는 비용과의 균형으로부터 스테인리스 (SUS304 나 SUS316 등) 가 바람직하다.
- [0114] 정제 공정에서는, 정제 공정 후의 피처리액 (이하, 「정제액」 이라고도 한다) 중에 있어서의 이온성기를 포함하는 함불소 지방족 탄화수소 화합물의 농도가 100 ppt 이하가 될 때까지 정제를 실시하는 것이 바람직하고, 70 ppt 이하가 될 때까지 정제를 실시하는 것이 보다 바람직하고, 50 ppt 이하가 될 때까지 정제를 실시하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0115] 정제 공정에서는, 이온성기를 포함하는 함불소 지방족 탄화수소 화합물이 제거될 뿐만 아니라, 특정산 중의 음이온도 제거된다.
- [0116] 정제 공정에서는, 정제액 중에 있어서의 특정산 중의 음이온의 농도가 20 ppb 이하가 될 때까지 정제를 실시하는 것이 바람직하고, 10 ppb 이하가 될 때까지 정제를 실시하는 것이 보다 바람직하고, 5 ppb 이하가 될 때까지 정제를 실시하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0117] 정제 공정은, 1 회만 실시해도 되고, 복수 회 실시해도 된다. 1 회만의 실시란, 피처리액과 특정 수지의 접촉이 1 회뿐인 것을 가리킨다. 복수 회의 실시란, 1 회 정제 공정을 실시한 후의 피처리액을, 동일 또는 다른 특정 수지와 추가로 1 회 또는 복수 회 접촉시키는 것을 가리키고, 예를 들어, 특정 수지를 충전한 칼럼과 피처리액을 일시적으로 저장하는 탱크와, 양자를 환상으로 접촉시키는 배관으로 이루어지는 순환 장치 내를, 펌프 또는 압력 등에 의해 피처리액을 순환시켜 반복의 정제 공정을 실시하는 방법을 들 수 있다. 정제 공정의 횟수는, 정제에 필요한 장치의 간소함이 우수한 점에서 1 회만으로 하는 편이 바람직하고, 특정 수지가 충전된 용기 (칼럼 등) 내에 피처리액을 1 회만 통액시키는 방법이 보다 바람직하다.
- [0118] 피처리액 중에 금속 이온이나 금속 산화물 등, 금속 유래의 화합물이 포함되는 경우, 피처리액 중의 이온성기를 포함하는 함불소 지방족 탄화수소 화합물이 금속염의 상태가 되어, 정제 공정에 있어서의 특정 수지에 의한 이온성기를 포함하는 함불소 지방족 탄화수소 화합물의 제거 성능이 저하되는 경우가 있다. 그 때문에, 피처리액 중의 금속 이온은 제거하는 것이 바람직하다.
- [0119] 피처리액 중의 금속 이온을 제거하는 방법으로는, 예를 들어 피처리액을 카티온 교환 수지와 접촉시킨 후 정제 공정을 실시하는 방법이나, 정제 공정에 있어서 카티온 교환 수지와 특정 수지를 혼합한 혼합 수지를 사용하여 피처리액을 혼합 수지와 접촉시키는 방법을 들 수 있다. 이온성기를 포함하는 함불소 지방족 탄화수소 화합물의 제거 성능이 우수한 점에서는 전자의 방법이 바람직하고, 정제에 필요한 장치의 간소함이 우수한 점에서는 후자의 방법이 바람직하다.
- [0120] [다른 공정]
- [0121] 본 처리액의 정제 방법은, 정제 공정 이외의 공정을 포함하고 있어도 된다.
- [0122] 이와 같은 공정의 구체예로는, 정제 공정의 전에, 특정 수지를 물 (예를 들어, 순수나 이온 교환수) 과 접촉시켜 세정하는 공정이나, 특정 수지에 포함되는 기체를 물로 치환하는 탈기 공정 (예를 들어, 물에 침지한 상태로 진공 펌프를 사용하여 탈기하는, 물에 침지한 상태로 진동을 부여하여 탈기한다) 등 (이하, 「전처리 공정」 이라고도 한다) 을 들 수 있다. 전처리 공정을 실시함으로써, 특정 수지에 의한 이온성기를 포함하는 함불소 지

방족 탄화수소 화합물의 제거성이 보다 향상된다.

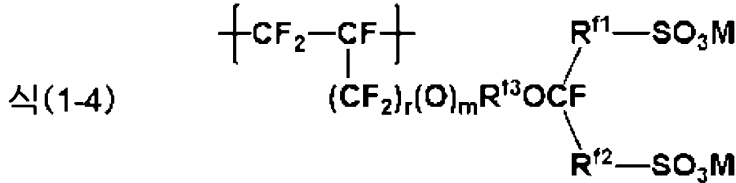
- [0123] [이온 교환기를 갖는 함불소 폴리머]
- [0124] 상기 서술한 바와 같이, 피처리액은, 이온 교환기를 갖는 함불소 폴리머 (이하, 「함불소 폴리머 (I)」이라고도 한다) 를 포함하는 연료 전지 또는 수전해 장치의 전기 화학적 반응에 의해 발생한 액이어도 된다.
- [0125] 함불소 폴리머 (I) 은, 연료 전지 또는 수전해 장치에 있어서의 전해질막에 포함되는 폴리머여도 되고, 전극 (애노드 또는 캐소드) 에 포함되는 폴리머여도 된다.
- [0126] 함불소 폴리머 (I) 에 있어서의 이온 교환기의 구체예로는, 술폰산형 관능기 및 카르복실산형 관능기를 들 수 있고, 술폰산형 관능기가 바람직하다.
- [0127] 이하에서는, 주로, 술폰산형 관능기를 갖는 함불소 폴리머 (이하, 「함불소 폴리머 (S)」라고도 한다) 의 양태에 대해 상세히 서술한다.
- [0128] 함불소 폴리머 (S) 는, 함불소 올레핀에 기초하는 단위, 그리고, 술폰산형 관능기 및 불소 원자를 갖는 올레핀에 기초하는 단위를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0129] 함불소 올레핀으로는, 예를 들어, 분자 중에 1 개 이상의 불소 원자를 갖는 탄소수가 2 ~ 3 인 플루오로올레핀을 들 수 있다. 플루오로올레핀의 구체예로는, 테트라플루오로에틸렌 (이하, 「TFE」라고도 한다), 클로로트리플루오로에틸렌, 불화비닐리덴, 불화비닐, 헥사플루오로프로필렌을 들 수 있다. 그 중에서도, 모노머의 제조 비용, 다른 모노머와의 반응성, 얻어지는 함불소 폴리머 (S) 의 특성이 우수한 점에서, TFE 가 바람직하다.
- [0130] 함불소 올레핀은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0131] 술폰산형 관능기 및 불소 원자를 갖는 올레핀에 기초하는 단위로는, 식 (1) 로 나타내는 단위가 바람직하다.
- [0132] 식 (1) $-[CF_2-CF(-L^1-(SO_3M)_n)]-$
- [0133] L^1 은, 에테르성 산소 원자를 포함하고 있어도 되는 $n + 1$ 개의 퍼플루오로 탄화수소기이다.
- [0134] 에테르성 산소 원자는, 퍼플루오로 탄화수소기 중의 말단에 위치하고 있어도 되고, 탄소 원자 사이에 위치하고 있어도 된다.
- [0135] $n + 1$ 개의 퍼플루오로 탄화수소기 중의 탄소수는, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 20 이하가 바람직하고, 10 이하가 보다 바람직하다.
- [0136] L^1 로는, 에테르성 산소 원자를 포함하고 있어도 되는 $n + 1$ 개의 퍼플루오로 지방족 탄화수소기가 바람직하고, $n = 1$ 의 양태인, 에테르성 산소 원자를 포함하고 있어도 되는 2 개의 퍼플루오로알킬렌기, 또는, $n = 2$ 의 양태인, 에테르성 산소 원자를 포함하고 있어도 되는 3 개의 퍼플루오로 지방족 탄화수소기가 보다 바람직하다.
- [0137] 상기 2 개의 퍼플루오로알킬렌기는, 직사슬형 및 분기 사슬형 중 어느 것이어도 된다.
- [0138] M 은, 수소 원자, 알칼리 금속 또는 제 4 급 암모늄 카티온이다.
- [0139] n 은, 1 또는 2 이다.
- [0140] 식 (1) 로 나타내는 단위로는, 식 (1-1) 로 나타내는 단위, 식 (1-2) 로 나타내는 단위, 식 (1-3) 으로 나타내는 단위 또는 식 (1-4) 로 나타내는 단위가 바람직하다.
- [0141] 식 (1-1) $-[CF_2-CF(-O-R^1-SO_3M)]-$
- [0142] 식 (1-2) $-[CF_2-CF(-R^1-SO_3M)]-$

[0143] [화학식 1]



[0144]

[0145] [화학식 2]



[0146]

[0147] R^{f1} 은, 에테르성 산소 원자를 포함하고 있어도 되는 퍼플루오로알킬렌기이다. 상기 퍼플루오로알킬렌기 중의 탄소수는, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 20 이하가 바람직하고, 10 이하가 보다 바람직하다.

[0148] R^{f2} 는, 단결합 또는 에테르성 산소 원자를 포함하고 있어도 되는 퍼플루오로알킬렌기이다. 상기 퍼플루오로알킬렌기 중의 탄소수는, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 20 이하가 바람직하고, 10 이하가 보다 바람직하다.

[0149] R^{f3} 은, 단결합 또는 에테르성 산소 원자를 포함하고 있어도 되는 퍼플루오로알킬렌기이다. 상기 퍼플루오로알킬렌기 중의 탄소수는, 1 이상이 바람직하고, 2 이상이 보다 바람직하고, 20 이하가 바람직하고, 10 이하가 보다 바람직하다.

[0150] r 은 0 또는 1 이다.

[0151] m 은 0 또는 1 이다.

[0152] M 은 수소 원자, 알칼리 금속 또는 제 4 급 암모늄 카티온이고, 복수 존재하는 경우에는, M 은 동일해도 되고 상이해도 된다.

[0153] 식 (1-1) 로 나타내는 단위 및 식 (1-2) 로 나타내는 단위로는, 식 (1-5) 로 나타내는 단위가 보다 바람직하다.

[0154] 식 (1-5) $-\text{CF}_2 - \text{CF}(-(\text{CF}_2)_x - (\text{OCF}_2\text{CFY})_y - \text{O} - (\text{CF}_2)_z - \text{SO}_3\text{M})-$

[0155] x 는 0 또는 1 이고, y 는 0 ~ 2 의 정수이고, z 는 1 ~ 4 의 정수이고, Y 는 F 또는 CF_3 이다. M 은, 상기 서술한 바와 같다.

[0156] 식 (1-1) 로 나타내는 단위의 구체예로는, 이하의 단위를 들 수 있다. 식 중의 w 는 1 ~ 8 의 정수이고, x 는 1 ~ 5 의 정수이다. 식 중의 M 의 정의는, 상기 서술한 바와 같다.

[0157] $-\text{CF}_2 - \text{CF}(-\text{O} - (\text{CF}_2)_w - \text{SO}_3\text{M})-$

[0158] $-\text{CF}_2 - \text{CF}(-\text{O} - \text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3) - \text{O} - (\text{CF}_2)_w - \text{SO}_3\text{M})-$

[0159] $-\text{CF}_2 - \text{CF}(-(\text{O} - \text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))_x - \text{SO}_3\text{M})-$

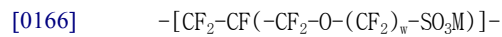
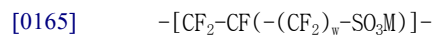
[0160] 식 (1-1) 로 나타내는 단위의 보다 구체적인 예로는, 이하의 단위를 들 수 있다.

[0161] $-\text{CF}_2 - \text{CF}(-\text{O} - (\text{CF}_2)_2 - \text{SO}_3\text{H})-$

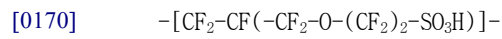
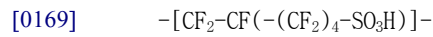
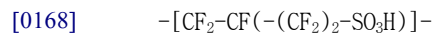
[0162] $-\text{CF}_2 - \text{CF}(-\text{O} - (\text{CF}_2)_4 - \text{SO}_3\text{H})-$

[0163] $-\text{CF}_2 - \text{CF}(-\text{O} - \text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3) - \text{O} - (\text{CF}_2)_2 - \text{SO}_3\text{H})-$

[0164] 식 (1-2) 로 나타내는 단위의 구체예로는, 이하의 단위를 들 수 있다. 식 중의 w 는 1 ~ 8 의 정수이다. 식 중의 M 의 정의는, 상기 서술한 바와 같다.

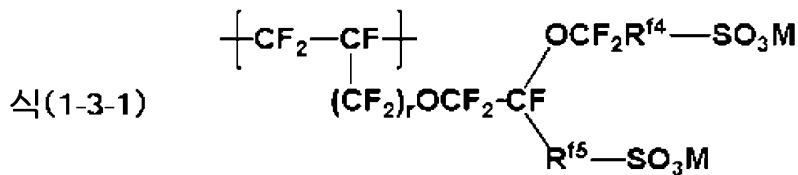


[0167] 식 (1-2) 로 나타내는 단위의 보다 구체적인 예로는, 이하의 단위를 들 수 있다.



[0171] 식 (1-3) 으로 나타내는 단위로는, 식 (1-3-1) 로 나타내는 단위가 바람직하다. 식 중의 M 의 정의는, 상기 서술한 바와 같다.

[0172] [화학식 3]

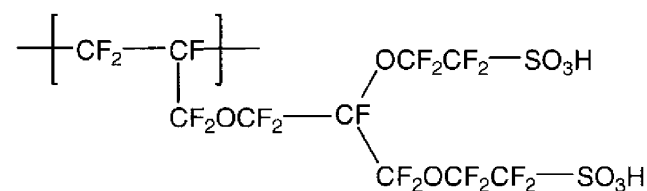
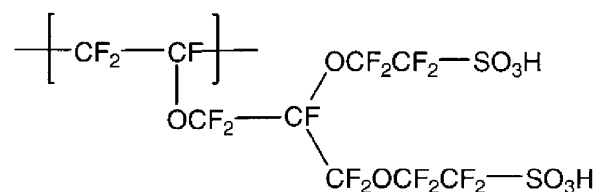
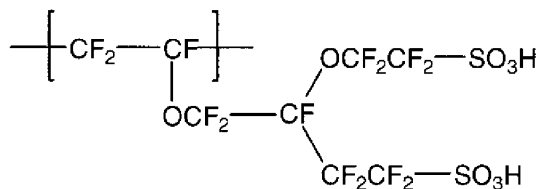


[0173]

[0174] R^{f4} 는 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬형의 퍼플루오로알킬렌기이고, R^{f5} 는 단결합 또는 에테르성 산소 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 직사슬형의 퍼플루오로알킬렌기이다. r 및 M 의 정의는, 상기 서술한 바와 같다.

[0175] 식 (1-3-1) 로 나타내는 단위의 구체예로는, 이하를 들 수 있다.

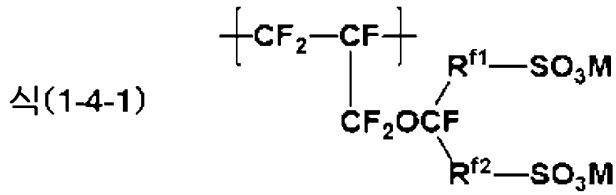
[0176] [화학식 4]



[0177]

[0178] 식 (1-4) 로 나타내는 단위로는, 식 (1-4-1) 로 나타내는 단위가 바람직하다. 식 중의 R^{f1}, R^{f2} 및 M 의 정의는, 상기 서술한 바와 같다.

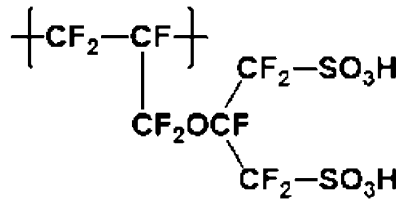
[0179] [화학식 5]



[0180]

[0181] 식 (1-4-1) 로 나타내는 단위의 구체예로는, 이하를 들 수 있다.

[0182] [화학식 6]



[0183]

[0184] 술폰산형 관능기 및 불소 원자를 갖는 올레핀에 기초하는 단위는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0185] 함불소 폴리머 (I) 은, 함불소 올레핀에 기초하는 단위, 그리고, 술폰산형 관능기 및 불소 원자를 갖는 올레핀에 기초하는 단위 이외의, 다른 모노머에 기초하는 단위를 포함하고 있어도 된다.

[0186] 다른 모노머의 구체예로는, $\text{CF}_2 = \text{CFR}^{\text{f6}}$ (단, R^{f6} 은 탄소수 2 ~ 10 의 퍼플루오로알킬기이다), $\text{CF}_2 = \text{CF-OR}^{\text{f7}}$ (단, R^{f7} 은 에테르성 산소 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 10 의 퍼플루오로알킬기이다), $\text{CF}_2 = \text{CFO}(\text{CF}_2)_\nu \text{CF} = \text{CF}_2$ (단, ν 는 1 ~ 3 의 정수이다), 고리형 에테르 구조를 포함하는 단위를 들 수 있다.

[0187] 함불소 폴리머 (I) 은, 연료 전지 또는 수전해 장치의 작동 환경하에 있어서의 내구성을 향상시키기 위해서, 세륨 및 망간으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 금속, 금속 화합물 또는 금속 이온을 포함하고 있어도 된다. 세륨 및 망간은, 함불소 폴리머 (I) 의 열화를 일으키는 원인 물질인 과산화수소 또는 하이드록실라디칼이나 하이드로퍼옥실라디칼을 분해한다고 생각되고 있다. 또한, 세륨 및 망간으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종 이상의 금속, 금속 화합물 또는 금속 이온은, 촉매층, 촉매 또는 촉매 담체, 마이크로 포러스층, 세퍼레이터 등의 연료 전지의 구성 부재에 포함되어 있어도 된다. 연료 전지의 운전에 수반하여 각 구성 부재로부터 용출된 세륨 및 망간이 물과 함께 이동하여, 함불소 폴리머 (I) 로 이동하는 경우가 있기 때문이다.

[0188] 함불소 폴리머 (I) 은, 연료 전지 또는 수전해 장치의 작동 환경하에 있어서의 건조를 막아, 화학 열화를 억제하기 위한 보수체로서 실리카 또는 헤테로 폴리산 (예를 들어, 인산지르코늄, 인몰리브덴산, 인텡스텐산) 을 포함하고 있어도 된다.

[0189] 본 항에 기재된 함불소 폴리머 (I) 을 사용함으로써, 연료 전지 또는 수전해 장치로부터의 이온성기를 포함하는 함불소 지방족 탄화수소 화합물의 생성을 대폭 억제할 수 있는 것이 알려져 있지만, 완전히 억제하는 것은 어렵다. 그 때문에, 본 항에 기재된 함불소 폴리머 (I) 을 포함하는 연료 전지 또는 수전해 장치에 본 발명을 조합함으로써, 본 발명의 목적을 보다 효과적으로 달성할 수 있다.

[0190] [막전극 접합체]

[0191] 후술하는 막전극 접합체는, 촉매 및 이온 교환기를 갖는 폴리머를 포함하는 촉매층을 갖는 애노드와, 촉매 및 이온 교환기를 갖는 폴리머를 포함하는 촉매층을 갖는 캐소드와, 상기 애노드와 상기 캐소드 사이에 배치된 이온 교환기를 갖는 폴리머를 포함하는 고체 고분자 전해질막을 포함한다. 애노드에 포함되는 이온 교환기를 갖는 폴리머, 캐소드에 포함되는 이온 교환기를 갖는 폴리머와 고체 고분자 전해질막에 포함되는 이온 교환기를 갖는 폴리머 중, 적어도 1 개는 이온 교환기를 갖는 함불소 폴리머이다.

[0192] 이하에 있어서, 막전극 접합체의 일례에 대하여, 도면을 참조하면서 설명한다.

[0193] 도 1 은, 막전극 접합체의 일례를 나타내는 단면도이다. 막전극 접합체 (10) 는, 촉매층 (11) 및 가스 확산

층 (12) 을 갖는 애노드 (13) 와, 촉매층 (11) 및 가스 확산층 (12) 을 갖는 캐소드 (14) 와, 애노드 (13) 와 캐소드 (14) 사이에, 촉매층 (11) 에 접한 상태로 배치되는 고체 고분자 전해질막 (15) 을 포함한다.

- [0194] 촉매층 (11) 에 포함되는 촉매의 구체예로는, 카본 담체에, 백금, 백금 합금 또는 코어 셸 구조를 갖는 백금을 포함하는 촉매를 담지한 담지 촉매, 산화이리듐 촉매, 산화이리듐을 함유하는 합금, 코어 셸 구조를 갖는 산화이리듐을 함유하는 촉매를 들 수 있다. 카본 담체로는, 카본 블랙 분말을 들 수 있다.
- [0195] 촉매층 (11) 에 포함되는 이온 교환기를 갖는 폴리머로는, 이온 교환기를 갖는 함불소 폴리머를 들 수 있고, 상기 서술한 함불소 폴리머 (S) 를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0196] 가스 확산층 (12) 은, 촉매층에 균일하게 가스를 확산시키는 기능 및 집전체로서의 기능을 갖는다. 가스 확산층의 구체예로는, 카본 페이퍼, 카본 클로스, 카본 펠트, 티탄제의 다공체 (구체적으로는 티탄 입자 또는 섬유 소결체 등) 를 들 수 있다.
- [0197] 가스 확산층은, 생성되는 가스의 부착을 방지하기 위해서, PTFE 등에 의해 발수화 또는 친수화 처리하거나, 이온 교환기를 갖는 폴리머 등에 의해 친수화해도 된다.
- [0198] 도 1 의 막전극 집합체에 있어서는 가스 확산층 (12) 이 포함되지만, 가스 확산층은 임의의 부재이고, 막전극 집합체에 포함되지 않아도 된다.
- [0199] 고체 고분자 전해질막 (15) 에 포함되는 이온 교환기를 갖는 폴리머는, 상기 서술한 함불소 폴리머 (S) 인 것이 바람직하다.
- [0200] 애노드 (13) 및 캐소드 (14) 는, 상기 이외의 다른 부재를 갖고 있어도 된다.
- [0201] 다른 부재의 구체예로는, 촉매층 (11) 과 가스 확산층 (12) 사이에 형성되는 카본층 (도시 생략) 을 들 수 있다. 카본층을 배치하면, 촉매층 (11) 의 표면의 가스 확산성이 향상되고, 연료 전지의 발전 성능을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0202] 카본층은, 예를 들어, 카본과 비이온성 함불소 폴리머를 포함한다. 카본의 구체예로는, 섬유 직경 1 ~ 1000 nm, 섬유 길이 1000 μm 이하의 카본 나노 파이버가 바람직하다. 비이온성 불소 폴리머의 구체예로는, PTFE 를 들 수 있다.
- [0203] 막전극 집합체의 제조 방법으로는, 예를 들어, 고체 고분자 전해질막 상에 촉매층을 형성하고, 얻어진 집합체를 추가로 가스 확산층 사이에 두는 방법, 및 가스 확산층 상에 촉매층을 형성하여 전극 (애노드, 캐소드) 으로 하고, 고체 고분자 전해질막을 이 전극 사이에 두는 방법을 들 수 있다.
- [0204] 또한, 촉매층의 제조 방법은, 촉매층 형성용 도공액을 소정의 위치에 도포하고, 필요에 따라 건조시키는 방법을 들 수 있다. 촉매층 형성용 도공액은, 이온 교환기를 갖는 폴리머 및 촉매를 분산매에 분산시킨 액이다.
- [0205] 실시예
- [0206] 이하, 예를 들어 본 발명을 상세하게 설명한다. 예 1, 예 5, 예 6 은 실시예이고, 예 2 ~ 예 4 는 비교예이다. 단 본 발명은 이들의 예에 한정되지 않는다.
- [0207] [이온 교환 수지의 칼럼으로의 충전]
- [0208] 소정량의 수지 (이온 교환 수지) 를 메스 실린더에 넣고, 초순수에 하룻밤 침지시킨 후, 메스 실린더의 눈금을 판독하고, 수지의 체적을 측정하였다. 수지와 초순수를, 가지형 플라스크로 옮겨 진공 펌프를 사용하여 감압 탈기한 후, PFA 제 칼럼 (프레온 공업사 제조, TK 형 크로마토 칼럼) 에 초순수와 함께 수지를 넣고, 진동을 가하여 수지를 충전하였다. 진동을 가하여도 수지층의 높이가 변화하지 않는 것을 확인하고, 수지층의 높이 (수지의 충전 높이) 를 측정하였다.
- [0209] [이온 교환 수지의 전처리]
- [0210] 수지 (이온 교환 수지) 를 충전한 칼럼에 튜브 (튜브 재질 : PFA, 또는, 생고뱅사 제조의 PharMed (등록상표) BPT) 를 접속하고, 튜브 펌프 (EYELA 사 제조, NRP-3000) 를 사용하여 이하에 나타내는 피처리액을 실온 (23 $^{\circ}\text{C}$) 에서 통액시켰다.
- [0211] 3 급 아민형 수지 (3 급 아미노기를 갖는 수지) 를 사용하는 경우에는, 초순수를 통액시켜 세정을 실시하였다. 처리 속도는 $\text{SV} = 100 \text{ Hr}^{-1}$ 로 하고, 처리량은 $\text{BV} = 100$ 으로 하였다.

- [0212] 4 급 암모늄 이온형 수지 (4 급 암모늄 이온을 갖는 수지) 를 사용하는 경우, 1N-NaOH (칸토 화학사 제조, 의약품 시험용) 를 통액시켜 수지를 OH⁻ 형으로 변환한 후, 초순수를 통액시켜 세정을 실시하였다. 1N-NaOH 의 처리 속도는 SV = 4 Hr⁻¹, 처리량은 BV = 6 으로 하였다. 초순수의 통액은 2 회로 나누어 실시하고, 1 회째는 SV = 4 Hr⁻¹, BV = 1.5 로 하고, 2 회째는 SV = 100 Hr⁻¹, BV = 50 으로 하였다.
- [0213] 각 예에서 사용한 이온 교환 수지의 개요를 이하에 나타낸다.
- [0214] · 3 급 아민형 수지 (미츠비시 케미컬사 제조, 다이아이온 WA30, 모체 수지 : 스티렌계 수지, 분류 : 약염기성 ·MR 형, 관능기 : -N(CH₃)₂)
- [0215] · 4 급 암모늄 이온형 수지 (오르가노 주식회사 제조, 엠버라이트 IRA900J C1, 모체 수지 : 스티렌계 수지, 분류 : 강염기성 ·MR 형, 관능기 : -N(CH₃)₃Cl)
- [0216] [HOOC-CF(CF₃)-O-CF₂-CF₂-SO₃H (피처리 화합물 1) 의 합성]
- [0217] 공지된 방법 (구체적으로는, Macromolecules, 2002, Volume35, No.4, 1403-1411 에 기재된 방법) 에 의해 합성하고, 증류 정제에 의해 순도 99.5 % 로 한 FOC-CF(CF₃)-O-CF₂-CF₂-SO₂F 의 20.00 g 을, 교반기, 콘텐서, 적하 깔때기를 구비한 200 mL 의 PFA 수지제의 3 구 플라스크에 주입하였다. 그 3 구 플라스크를 빙욕에서 냉각시키면서, NaOH 의 9.27 g 과 초순수의 58.02 g 을 혼합한 액을 적하 깔때기로부터 주입한 후, 65 °C 에서 1 시간 가열하였다. 그 후 에탄올의 28.8 g 을 첨가하고, 70 °C 에서 2 시간 가열하였다. 냉각 후의 반응액의 ¹⁹F-NMR 분석으로부터, SO₂F 기 및 COF 기의 미검출을 확인하고, 가수분해가 완전히 진행된 것을 확인하였다.
- 반응에 의해 부생되는 불화나트륨을 제거하기 위해 흡인 여과를 실시하고, 여과 잔류물을 초순수로 세정하여 여과액을 회수하였다.
- [0218] 염산 수용액, 에탄올, 및 초순수로 반복 세정한 이온 교환 수지 (DOWEX MONOSPHERE (등록상표) 650C (H) Cation Exchange Resin) 의 139 g 을 PFA 수지제의 용기에 칭량하여 취하고, 그곳에 상기 서술한 여과액을 부어 혼합하였다. 23 °C 에서 12 시간 미속 교반시키면서 이온 교환을 실시하였다. 이온 교환 수지를 여과로 제거한 후에 여과액을 건조하여, 얻어진 고체에 클로로포름의 65.3 g 과 아세트니트릴의 17.5 g 을 첨가하고 용해시켜, 0.5 μm 의 멤브레인 필터 (PTFE 제) 를 사용하여 여과하였다. 여과액을 건조시켜 클로로포름과 아세트니트릴을 제거하고, HOOC-CF(CF₃)-O-CF₂-CF₂-SO₃H 로 이루어지는 백색의 고체를 얻었다. 얻어진 고체는 매우 흡습성이 높았다. 이 고체를 초순수로 희석시키고, HOOC-CF(CF₃)-O-CF₂-CF₂-SO₃H 와 물로 이루어지는 수용액을 조제하였다. 하기의 ¹⁹F-NMR 분석에 의해 -75.1 ppm 에 나타나는 HFIP (1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올) 의 피크와 -77.7 ppm 에 나타나는 피크의 적분치의 비교로부터, 내부 표준법에 의한 정량 분석 (펄스 반복 시간 = 60 초) 을 실시하고, 3 회의 정량 분석의 평균값으로부터, 이 수용액 중의 HOOC-CF(CF₃)-O-CF₂-CF₂-SO₃H 의 농도가 32.1 질량% 인 것을 알 수 있었다. 이후, HOOC-CF(CF₃)-O-CF₂-CF₂-SO₃H 를 피처리 화합물 1 로 칭한다.
- [0219] [HOOC-CF(CF₂-O-CF₂-CF₂-SO₃H)-O-CF₂-CF₂-SO₃H (피처리 화합물 2) 의 합성]
- [0220] 공지된 방법 (구체적으로는, 일본특허 제5286797호에 기재된 방법) 에 의해 합성하고, 증류 정제에 의해 순도 99.4 % 로 한 FOC-CF(CF₂-O-CF₂-CF₂-SO₂F)-O-CF₂-CF₂-SO₂F 의 19.75 g 을, 교반기, 콘텐서, 적하 깔때기를 구비한 500 mL 의 PFA 수지제의 3 구 플라스크에 주입하였다. 그 3 구 플라스크를 빙욕에서 냉각시키면서, NaOH 의 12.14 g 과 초순수의 76.53 g 을 혼합한 액을 적하 깔때기로부터 주입한 후, 65 °C 에서 1 시간 30 분 가열하였다. 냉각 후의 반응액의 ¹⁹F-NMR 분석으로부터, SO₂F 기 및 COF 기의 미검출을 확인하고, 가수분해가 완전히 진행된 것을 확인하였다. 반응에 의해 부생되는 불화나트륨을 제거하기 위해서 여과를 실시하고, 여과 잔류물을 초순수로 세정하여 여과액을 회수하였다. 회수한 여과액의 88.03 g 에 초순수를 첨가하고 434.3 g 으로 희석하였다.
- [0221] 이온 교환 수지 (DOWEX MONOSPHERE (등록상표) 650C (H) Cation Exchange Resin) 의 60 cc 를 PFA 제 칼럼에 충전하여 수지층의 높이 38 cm 로 하고, 초순수를 SV = 20 Hr⁻¹ 로 1 시간 통액시키고, 그 후 1N-HCl 를 SV =

13.3Hr⁻¹ 로 1 시간 통액시키고, 추가로 그 후 초순수를 SV = 20 Hr⁻¹ 로 1 시간 통액시켜 칼럼의 전처리를 실시하였다. 전처리 후의 칼럼에 회석한 반응액을 SV = 20 Hr⁻¹ 로 26 시간 순환 통액시켜, HOOC-CF(CF₂-O-CF₂-CF₂-SO₃H)-O-CF₂-CF₂-SO₃H 와 물로 이루어지는 수용액을 얻었다. ¹⁹F-NMR 에서 -75.1 ppm 에 나타나는 HFIP (1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올) 의 피크와 -79.7 ppm 에 나타나는 피크의 적분치의 비교로부터, 내부 표준법에 의한 정량 분석 (펄스 반복 시간 = 60 초) 을 실시하고, 3 회의 정량 분석의 평균값으로부터, 이 수용액 중의 HOOC-CF(CF₂-O-CF₂-CF₂-SO₃H)-O-CF₂-CF₂-SO₃H 의 농도가 5.5 질량% 인 것을 알 수 있었다. 이후, HOOC-CF(CF₂-O-CF₂-CF₂-SO₃H)-O-CF₂-CF₂-SO₃H 를 피처리 화합물 2 로 칭한다.

[0222] <¹⁹F-NMR>

[0223] ¹⁹F-NMR 은, 주파수 : 282.7 MHz, 용매 : CD₃CN, 화학 시프트 기준 : CFC1₃ 의 조건에서 측정하였다. 생성물의 정량은, ¹⁹F-NMR 의 분석 결과 및 내부 표준 시료 (HFIP) 의 첨가량으로부터 실시하였다.

[0224] [피처리액의 조제]

[0225] 소정량의 피처리 화합물의 수용액을 초순수에 희석시켜, 소정 농도의 수용액을 조제하였다. 조제 후의 수용액은, 초음파 처리를 실시하면서 진공 펌프로 감압 탈기한 후, HF (후지 필름 와코 순약사 제조, 시약 특급, 47 질량%) 및 H₂SO₄ (준세이 화학사 제조, 시약 특급, 95 질량%) 를 각각 1 ppm 이 되도록 첨가하고, 튜브 펌프 (EYELA 제조, NRP-3000, 튜브 재질 : 생고뱅사 제조 PharMed (등록상표) BPT) 를 사용하여 용기 내에서 액을 순환시켜 혼합한 후, 피처리액으로 하였다.

[0226] [정제 공정]

[0227] 전처리 후의 이온 교환 수지가 충전된 칼럼에, 피처리액을 실온 (23 ℃) 에서 통액시켰다. 구체적으로는, SV = 100 Hr⁻¹ 로 30 분간, 피처리액을 통액시킨 후, SV = 200 Hr⁻¹ 이 되도록 유량을 조정하여 30 분간 통액시킨 후, 칼럼 통과 후의 용액 (이하, 「정제액」 이라고도 한다) 을 PP 제 보틀에 회수하였다. 이 때의 처리량은 BV = 150 이었다.

[0228] [피처리액 및 정제액 중의 피처리 화합물의 정량]

[0229] 피처리액 및 정제액 중의 피처리 화합물의 정량은, 액체 크로마토그래피/질량 분석 (LC/MS/MS) 을 사용하여 실시하였다. 예를 들어, 피처리 화합물이 피처리 화합물 1 인 경우에는, 이하의 조건으로 실시하였다.

[0230] <LC 조건>

[0231] Thermo Fisher Scientific, Vanquish

[0232] Analytical column : YMC-Triart C18 (150 mm × 2.1 mmID, S- μ m 12mm)

[0233] Mobile phase A : 20 mM ammonium acetate pH 6.56

[0234] Mobile phase B : Methanol

[0235] Gradient B % : 0 % (0 min) - 90 % (4 - 12 min) - 0 % (12.1 - 20 min)

[0236] Flow rate : 0.3 mL/min

[0237] Oven temperature : 40 ℃

[0238] <MS 조건>

[0239] Thermo Fisher Scientific, TSQ Altis

[0240] Ion Source Type : H-ESI

[0241] SRM Polarity : Negative

[0242] 예를 들어, 피처리 화합물이 피처리 화합물 1 (HOOC-CF(CF₃)-O-CF₂-CF₂-SO₃H) 의 경우에는, 이하의 방법으로 정량을 실시하였다.

- [0243] <피처리 화합물 1 의 검량선 작성>
- [0244] 농도가 이미 알려진 $\text{HOOC-CF}(\text{CF}_3)\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-SO}_3\text{H}$ 의 수용액을 초순수에 희석시키고, 100 ppb, 10 ppb, 1 ppb, 100 ppt, 90 ppt, 80 ppt, 70 ppt, 60 ppt, 50 ppt, 40 ppt, 30 ppt, 20 ppt, 10 ppt 의 농도가 이미 알려진 표준 용액을 조제하였다.
- [0245] 각 표준 용액에 대해 상기 LC 조건 및 MS 조건에 따라 LC/MS/MS 측정을 실시하고, 유지 시간 2.7 분 ~ 3.0 분에 있어서, 이하의 조건으로 검출되는 피크의 면적치를 산출하였다.
- [0246] Precursor (m/z) : 340.93
- [0247] Product (m/z) : 296.958, Collision Energy (V) : 18.94, RF Lens (V) : 30
- [0248] 농도와 피크 면적치의 플롯에 대해 1 차 근사 직선을 그어, 검량선으로 하였다.
- [0249] <정제액 중의 피처리 화합물 1 의 정량>
- [0250] 정제액에 대하여, 상기 LC 조건 및 MS 조건으로 LC/MS/MS 측정을 실시하고, 유지 시간 2.7 분 ~ 3.0 분에 있어서, 이하의 조건으로 검출되는 피크의 면적치를 산출하였다.
- [0251] Precursor (m/z) : 340.93
- [0252] Product (m/z) : 296.958, Collision Energy (V) : 18.94, RF Lens (V) : 30
- [0253] 이 피크 면적치와 검량선을 기초로, 정제액 중의 피처리 화합물 1 의 농도를 산출하였다.
- [0254] 예를 들어, 피처리 화합물이 피처리 화합물 2 ($\text{HOOC-CF}(\text{CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-SO}_3\text{H})\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-SO}_3\text{H}$) 의 경우에는, 이하의 조건으로 정량을 실시하였다.
- [0255] <LC 조건>
- [0256] 장치명 : 시마즈 제작소, Prominence
- [0257] Analytical column : RESTEK Raptor Polar X (100 mm × 2.1 mmID, S-2.7 μm)
- [0258] Mobile phase A : 5 mM ammonium acetate in $\text{H}_2\text{O}/\text{Acetonitrile}$ (95/5 vol %)
- [0259] Mobile phase B : 5 mM ammonium acetate in $\text{Acetonitrile}/\text{H}_2\text{O}$ (95/5 vol %)
- [0260] Gradient B % : 100 % (2 min) - 0 % (10 - 15 min) - 100 % (16 - 23 min)
- [0261] Flow rate : 0.3 ml/min
- [0262] Oven temperature : 40 °C
- [0263] <MS 조건>
- [0264] 장치명 : ABSCIEX, 4000 QTRAP system
- [0265] Ion Source Type : ESI
- [0266] MRM Polarity : Negative
- [0267] 예를 들어, 피처리 화합물이 피처리 화합물 2 ($\text{HOOC-CF}(\text{CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-SO}_3\text{H})\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-SO}_3\text{H}$) 의 경우에는, 이하의 방법으로 정량을 실시하였다.
- [0268] <피처리 화합물 2 의 검량선 작성>
- [0269] 농도가 이미 알려진 $\text{HOOC-CF}(\text{CF}_2\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-SO}_3\text{H})\text{-O-CF}_2\text{-CF}_2\text{-SO}_3\text{H}$ 의 수용액을 초순수에 희석시키고, 27.5 ppb, 5.5 ppb, 2.75 ppb, 550 ppt, 275 ppt, 55 ppt 의 농도가 이미 알려진 표준 용액을 조제하였다.
- [0270] 각 표준 용액에 대해 상기 LC 조건 및 MS 조건에 따라 LC/MS/MS 측정을 실시하고, 유지 시간 5.1 분 ~ 5.6 분에 있어서, 이하의 조건으로 검출되는 피크의 면적치를 산출하였다.
- [0271] Precursor (m/z) : 518.9

- [0272] Product (m/z) : 375.0, Collision Energy (V) : 40
- [0273] 농도와 피크 면적치의 플롯에 대해 일차 근사 직선을 그어, 검량선으로 하였다.
- [0274] <정제액 중의 피처리 화합물 2 의 정량>
- [0275] 정제액에 대하여, 상기 LC 조건 및 MS 조건으로 LC/MS/MS 측정을 실시하고, 유지 시간 5.1 분 ~ 5.6 분에 있어서, 이하의 조건으로 검출되는 피크의 면적치를 산출하였다.
- [0276] Precursor (m/z) : 518.9
- [0277] Product (m/z) : 375.0, Collision Energy (V) : 40,
- [0278] 이 피크 면적치와 검량선을 기초로, 정제액 중의 피처리 화합물 2 의 농도를 산출하였다.
- [0279] [예 1]
- [0280] 3 급 아민형 수지 (미츠비시 케미컬사 제조, 다이아이온 WA30) 의 7.7 mL 를 PFA 제 칼럼 (프레온 공업사 제조, TKB-830, 내경 8 mm, 높이 30 cm) 에 충전하였다. 이 때의 수지층의 높이 (수지의 충전 높이) 는, 15.0 cm 였다.
- [0281] 농도가 이미 알려진 피처리 화합물 1 의 수용액을 초순수에 희석하여 농도 100 ppb 로 한 수용액에, HF (후지 필름 와코 순약사 제조, 시약 특급, 47 질량%) 및 H₂SO₄ (준세이 화학 주식회사 제조, 시약 특급, 95 %) 를 각각 농도 1 ppm 이 되도록 첨가하여, 피처리액 1-1 을 조제하였다. 이 피처리액 1-1 을 칼럼에 실온 (23 ℃) 에서 통액시켰다. 얻어진 정제액 중에 있어서의 피처리 화합물 1 의 농도는, 29 ppt 였다.
- [0282] [예 2]
- [0283] 피처리액 1-1 의 조제시에 HF 및 H₂SO₄ 의 첨가를 실시하지 않았던 점 이외에는, 예 1 과 동일하게 하여, 예 2 에 있어서의 정제액을 얻었다. 예 2 에 있어서의 정제액 중의 피처리 화합물 1 의 농도는 223 ppt 였다.
- [0284] [예 3]
- [0285] 3 급 아민형 수지로부터 4 급 암모늄 이온형 수지 (오르가노 주식회사 제조, 엠버라이트 IRA900J C1) 로 변경한 점 이외에는, 예 1 과 동일하게 하여, 예 3 에 있어서의 정제액을 얻었다. 예 3 에 있어서의 정제액 중의 피처리 화합물 1 의 농도는 206 ppt 였다.
- [0286] [예 4]
- [0287] 피처리액 1-1 의 조제시에 HF 및 H₂SO₄ 의 첨가를 실시하지 않았던 점 이외에는, 예 3 과 동일하게 하여, 예 4 에 있어서의 정제액을 얻었다. 예 4 에 있어서의 정제액 중의 피처리 화합물 1 의 농도는 175 ppt 였다.
- [0288] [예 5]
- [0289] 3 급 아민형 수지 (미츠비시 케미컬사 제조, 다이아이온 WA30) 의 7.7 mL 를 PFA 제 칼럼 (프레온 공업사 제조, TKB-830, 내경 8 mm, 높이 30 cm) 에 충전하였다. 이 때의 수지층의 높이 (수지의 충전 높이) 는, 15.0 cm 였다.
- [0290] 농도가 이미 알려진 피처리 화합물 2 의 수용액을 초순수에 희석하여 농도 100 ppb 로 한 수용액에, HF (후지 필름 와코 순약사 제조, 시약 특급, 47 질량%) 및 H₂SO₄ (준세이 화학 주식회사 제조, 시약 특급, 95 %) 를 각각 농도 1 ppm 이 되도록 첨가하여, 피처리액 2-1 을 조제하였다. 이 피처리액 2-1 을 칼럼에 실온 (23 ℃) 에서 통액시켰다. 얻어진 정제액 중에 있어서의 피처리 화합물 2 의 농도는, 100 ppt 이하였다.
- [0291] [기타 실시형태]
- [0292] TFE 단위, 그리고 -[CF₂-CF(-O-CF₂CF(CF₃))-O-(CF₂)₂-SO₃H)]- 의 단위로 이루어지는 폴리머를 포함하는 막진극 집합체를 제조하고, 막진극 집합체를 발전용 셀에 장착하여 하기의 개회로 시험 (OCV 시험) 을 실시한다.
- [0293] 전류 밀도 0.2 A/cm² 에 상당하는 수소 (이용률 50 %) 및 공기 (이용률 50 %) 를, 각각 애노드 및 캐소드에 상압에서 공급한다. 셀 온도는 90 ℃, 애노드의 가스 노점은 61 ℃, 캐소드의 가스 노점은 61 ℃ 로 하고, 발전은 실시하지 않고 개회로 상태에서 운전한다. 그 때, 배출되는 가스 및 액을, 0.1 몰/L 의 수산화칼륨 수

용액에 24 시간 트랩한다. 트랩 후의 수산화칼륨 수용액을 카티온 교환 수지 필터에 통액시켜, 여과액을 얻는다. 이 여과액 중에는 F⁻, SO₄²⁻, 및 피처리 화합물 1 이 포함된다. 이 여과액을 피처리액 6 으로 칭한다.

[0294] 3 급 아민형 수지 (미즈비시 케미컬사 제조, 다이아이온 WA30) 의 7.7 mL 를 PFA 제 칼럼 (프레온 공업사 제조, TKB-830, 내경 8 mm, 높이 30 cm) 에 충전한다. 이 때의 수지층의 높이 (수지의 충전 높이) 는, 15.0 cm 가 된다.

[0295] 피처리액 6 을 칼럼에 실은 (23 ℃) 에서 통액시킨다. 얻어진 정제액 중에 있어서의 피처리 화합물 1 의 농도는, 100 ppt 이하로 감소하고 있다.

[0296] 예 1 ~ 예 4 로부터, 피처리 화합물 1 과 물로 이루어지는 수용액에 HF 및 H₂SO₄ 를 공존시키고, 또한 3 급 아민형의 이온 교환 수지에 의해 정제를 실시한 경우 (예 1), 정제액 중의 피처리 화합물 1 의 농도를 100 ppt 이하로 할 수 있고, 피처리 화합물 1 의 제거성이 우수한 것이 나타났다.

[0297] 예 5 로부터, 피처리 화합물 2 과 물로 이루어지는 수용액에 HF 및 H₂SO₄ 를 공존시키고, 또한 3 급 아민형의 이온 교환 수지에 의해 정제를 실시한 경우, 정제액 중의 피처리 화합물 2 의 농도를 100 ppt 이하로 할 수 있는 것이 나타났다.

[0298] 또한, 2021년 10월 13일에 출원된 일본 특허출원 2021-168381호의 명세서, 특허 청구의 범위, 도면 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하고, 본 발명의 명세서의 개시로서 도입하는 것이다.

도면

도면1

