



(10) 申请公布号 CN 119384526 A

(43) 申请公布日 2025. 01. 28

(21) 申请号 202380047995.4

(22) 申请日 2023.07.14

(30) 优先权数据

2022-189216 2022.11.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.12.18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/026074 2023.07.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/116456 JA 2024.06.06

(71) 申请人 株式会社村田制作所

地址 日本

(72) 发明人 小川诚 西本孝宣

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理师 李书慧

(51) Int.Cl.

G25D 21/18 (2006.01)

G25D 3/30 (2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

镀覆组合物的再生方法和再生装置

(57) 摘要

本发明提供一种能够将镀覆组合物中的高氧化状态的金属离子有效地还原为低氧化状态的金属离子的镀覆组合物的再生方法。镀覆组合物的再生方法包括：从包含锡(IV)离子和表面活性剂的镀覆组合物中去除上述表面活性剂的至少一部分；将去除了上述表面活性剂的至少一部分的镀覆组合物导入至通过选自离子交换膜、反渗透膜和纳滤膜中的1种膜而与具备对电极的对电极室隔离且具备工作电极的工作电极室，以上述工作电极为阴极，将上述导入的镀覆组合物中的上述锡(IV)离子的至少一部分还原为金属锡；以及以上述工作电极为阳极将上述还原的金属锡的至少一部分氧化为锡(II)离子。

1. 一种镀覆组合物的再生方法,包括:

从包含锡(IV)离子和表面活性剂的镀覆组合物中去除所述表面活性剂的至少一部分的工序;

将去除了所述表面活性剂的至少一部分的镀覆组合物导入至通过选自离子交换膜、反渗透膜和纳滤膜中的1种膜而与具备对电极的对电极室隔离且具备工作电极的工作电极室,以所述工作电极为阴极,将所述导入的镀覆组合物中的所述锡(IV)离子的至少一部分还原为金属锡的工序;以及

以所述工作电极为阳极,将所述还原的金属锡的至少一部分氧化为锡(II)离子的工序。

2. 根据权利要求1所述的再生方法,其中,所述锡(IV)离子的至少一部分形成锡(IV)葡萄糖酸络合物。

3. 根据权利要求1或2所述的再生方法,其中,所述离子交换膜为阳离子交换膜。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的再生方法,其中,所述工作电极室的pH为1~13。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的再生方法,其中,在所述对电极室配置含导电性离子的水溶液。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的再生方法,其中,从所述镀覆组合物中去除所述表面活性剂的至少一部分的工序包括使所述镀覆组合物与活性炭接触。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的再生方法,其中,所述表面活性剂包含选自非离子系表面活性剂、阳离子系表面活性剂和两性表面活性剂中的至少1种。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的再生方法,其中,所述镀覆组合物包含抗氧化剂。

9. 一种镀覆组合物的再生装置,具备:表面活性剂去除机构、具备工作电极的工作电极室、具备对电极的对电极室、以及隔离所述工作电极室与对电极室的选自离子交换膜、反渗透膜和纳滤膜中的1种膜。

## 镀覆组合物的再生方法和再生装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及镀覆组合物的再生方法和再生装置。

### 背景技术

[0002] 关于用于金属镀覆的镀覆组合物,在日本特表2004—534151号公报中提出了使用电解析出的锡从锡(IV)离子还原为锡(II)离子的镀覆溶液的再生方法。另外,在日本特表2015—518923号公报中提出了通过使用具备工作电极室、对电极室和分隔它们的离子交换膜的装置氧化·还原镀覆组合物中的两种金属成分来再生镀覆组合物的方法。

### 发明内容

[0003] 本发明的一个方面的目的在于提供一种能够将镀覆组合物中的高氧化状态的金属离子有效地还原为低氧化状态的金属离子的镀覆组合物的再生方法。

[0004] 第一方面是一种镀覆组合物的再生方法,包括:从包含锡(IV)离子和表面活性剂的镀覆组合物中去除上述表面活性剂的至少一部分的工序;将去除了上述表面活性剂的至少一部分的镀覆组合物导入至通过选自离子交换膜、反渗透膜和纳滤膜中的1种膜而与具备对电极的对电极室隔离且具备工作电极的工作电极室,以上述工作电极为阴极,将上述导入的镀覆组合物中的上述锡(IV)离子的至少一部分还原为金属锡的工序;以及,以上述工作电极为阳极,将上述还原的金属锡的至少一部分氧化为锡(II)离子的工序。

[0005] 第二方面是镀覆组合物的再生装置,具备:表面活性剂去除机构、具备工作电极的工作电极室、具备对电极的对电极室、以及隔离上述工作电极室和对电极室的选自离子交换膜、反渗透膜和纳滤膜中的1种膜。

[0006] 根据本发明的一个方面,可以提供一种能够将镀覆组合物中的高氧化状态的金属离子有效地还原为低氧化状态的金属离子的镀覆组合物的再生方法。

### 具体实施方式

[0007] 在本说明书中,术语“工序”不仅指独立的工序,即使在无法与其他工序明确区分的情况下,只要达成该工序的预期目的,则包含在本术语中。另外,对于组合物中的各成分的含量,在组合物中存在多个与各成分相应的物质的情况下,只要没有特别说明,则是指组合物中存在的该多个物质的合计量。进而,本说明书所记载的数值范围的上限和下限可以分别任意选择作为数值范围例示的数值并组合。以下,详细说明本发明的实施方式。但是,以下所示的实施方式例示用于将本发明的技术思想具体化的镀覆组合物的再生方法和再生装置,本发明不限于以下所示的镀覆组合物的再生方法和再生装置。

[0008] 镀覆组合物的再生方法

[0009] 镀覆组合物的再生方法包括:第一工序,从包含锡(IV)离子和表面活性剂的镀覆组合物中去除表面活性剂的至少一部分;第二工序,将去除了表面活性剂的至少一部分的镀覆组合物导入至通过选自离子交换膜、反渗透膜和纳滤膜中的1种膜而与具备对电极的

对电极室隔离且具备工作电极的工作电极室,以工作电极为阴极,将导入的镀覆组合物中的上述锡(IV)离子的至少一部分还原为金属锡;以及,第三工序,以工作电极为阳极,将还原的金属锡的至少一部分氧化为锡(II)离子。

[0010] 从镀覆组合物中去除表面活性剂的至少一部分后,使用具备由离子交换膜等不易透过锡离子的膜隔离的对电极室和工作电极室的电化学装置,将锡(IV)离子进行电化学还原,由此能够将锡(IV)离子有效地还原为金属锡。这例如可以考虑如下。认为通过去除镀覆组合物中所含的表面活性剂的至少一部分,抑制表面活性剂与阴极的相互作用对锡(IV)离子的还原阻碍,阴极中的锡(IV)离子的还原效率提高。

[0011] 在第一工序中,从包含锡(IV)离子和表面活性剂的镀覆组合物中去除表面活性剂的至少一部分。镀覆组合物可以是电解镀液,也可以是无电解镀液。镀覆组合物优选可以为电解镀液或电解镀锡液,更优选可以为使用过的电解镀锡液。镀覆组合物可以在液体介质中至少溶解有锡(IV)离子和表面活性剂的镀覆组合物。构成镀覆组合物的液体介质只要至少包含水即可,除了水以外还可以根据需要进行进一步包含水溶性有机溶剂等。

[0012] 镀覆组合物中所含的表面活性剂可以是非离子系表面活性剂、阳离子系表面活性剂、阴离子系表面活性剂、两性表面活性剂等中任一种。另外,表面活性剂可以在镀覆组合物中作为所谓的光泽剂、整平剂等发挥功能。从锡(IV)离子的还原效率的观点出发,表面活性剂可以包含选自非离子系表面活性剂、阳离子系表面活性剂和两性表面活性剂中的至少1种。镀覆组合物中所含的表面活性剂可以仅为1种,也可以为2种以上的组合。

[0013] 作为非离子系表面活性剂,例如可举出甘油、山梨糖醇、蔗糖等多元醇与脂肪酸进行酯键合而成的酯型表面活性剂;对高级醇、烷基酚等具有羟基的化合物加成环氧乙烷、环氧丙烷等而形成的醚型表面活性剂;对酯型表面活性剂加成环氧乙烷、环氧丙烷等而形成的酯·醚型表面活性剂等。作为非离子系表面活性剂,具体地可举出聚乙二醇、聚丙二醇、聚氧乙烯辛基苯酚、聚氧乙烯 $\beta$ 萘基醚、聚氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯聚氧丙烯烷基醚、甘油脂肪酸酯及其环氧乙烷加成物、山梨糖醇酐脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯、脂肪酸单乙醇酰胺及其环氧乙烷加成物、脂肪酸-N-甲基单乙醇酰胺及其环氧乙烷加成物、脂肪酸二乙醇酰胺及其环氧乙烷加成物、蔗糖脂肪酸酯、烷基(聚)甘油醚、聚甘油脂肪酸酯、聚乙二醇脂肪酸酯、脂肪酸甲酯乙氧化物、N-长链烷基二甲基氧化胺等。非离子系表面活性剂可以在这些结构中取代有氟原子。

[0014] 作为阳离子系表面活性剂,例如可举出胺盐型、季铵盐型等。作为阳离子性表面活性剂,具体而言,例如可举出烷基(或烯基)三甲基铵盐、烷基(或烯基)三乙基铵盐、二烷基(或烯基)二甲基铵盐、烷基(或烯基)季铵盐、含有醚基或酯基或酰胺基的单或二烷基(或烯基)季铵盐、烷基(或烯基)吡啶鎓盐、烷基(或烯基)二甲基苄基铵盐、烷基(或烯基)异喹啉鎓盐、二烷基(或烯基)吗啉鎓盐、聚氧乙烯烷基(或烯基)胺、烷基(或烯基)胺盐、多胺脂肪酸衍生物、戊醇脂肪酸衍生物、苯扎氯铵、苜蓿素氯铵等。阳离子系表面活性剂可以在这些结构中取代有氟原子。

[0015] 两性表面活性剂在碱性区域显示阴离子表面活性剂的性质,在酸性区域显示阳离子表面活性剂的性质。作为两性表面活性剂,可举出羧酸盐、磺酸盐等,可以为氨基酸型、甜菜碱型等中的任一种。作为两性表面活性剂,具体地可举出烷基二甲基氨基乙酸甜菜碱、烷

基二甲基乙酸甜菜碱、烷基二甲基羧基甜菜碱、烷基二甲基羧基亚甲基铵甜菜碱、烷基二甲基铵乙酸盐、脂肪酸酰胺基丙基二甲基氨基酸甜菜碱、烷酰基酰胺基丙基二甲基甘氨酸、2-烷基-1-(2-羟基乙基)咪唑鎓-1-乙酸盐、烷基二氨基乙基甘氨酸、二烷基二氨基乙基甘氨酸、烷基二甲基氧化胺等。

[0016] 作为阴离子系表面活性剂,可举出羧酸盐、磺酸盐、硫酸酯盐、磷酸酯盐等。

[0017] 镀覆组合物中的表面活性剂的含有率例如可以为0.01g/L~10g/L,优选可以为0.1g/L以上或5g/L以下。第一工序中去除后的镀覆组合物中的表面活性剂的含有率例如可以为0.005g/L以上。应予说明,表面活性剂的含有率可以将表面张力作为指标来测定。具体而言,可以使用滴重计来测定。

[0018] 镀覆组合物中所含的锡(IV)离子例如可以来自水溶性锡(IV)盐,也可以是构成使用前的镀覆组合物的锡(II)离子经氧化而生成的。另外,镀覆组合物中所含的锡(IV)离子可以是简单的金属离子,也可以是络合离子。作为形成络合离子的络合剂,例如可举出包含葡萄糖酸(包含葡萄糖酸内酯)、柠檬酸、戊二酸、琥珀酸、苹果酸、酒石酸、乳酸和它们的盐或衍生物等的羧酸类;包含三聚磷酸、羟基乙烷二磷酸和它们的盐的磷酸类;包含山梨糖醇、甘露糖醇和它们的盐等的糖类;包含苯丙氨酸、谷氨酸、天冬氨酸、丙氨酸、甘氨酸和它们的盐等的氨基酸类;HEDTA、EDTA等。络合剂可以包含选自它们中的至少1种,可以至少包含葡萄糖酸。络合剂可以1种单独使用,也可以2种以上组合使用。通过锡(IV)离子为络合离子,可以将镀覆组合物的pH设定为弱酸性至弱碱性,能够抑制对不耐强酸或强碱的被镀覆物(例如陶瓷电容器等使用氧化物作为部件的物品等)的侵蚀。

[0019] 镀覆组合物中所含的锡(IV)离子的含有率例如可以为0.1g/L~100g/L,优选可以为1g/L以上。另外,镀覆组合物中所含的络合剂的含有率例如可以为与锡离子等摩尔~20倍摩尔,优选可以为10倍摩尔以下。应予说明,镀覆组合物中所含的锡(IV)离子的含有率例如使用高频电感耦合等离子体发射光谱分析法(ICP-AES)或利用铁粉还原后利用碘酸钾进行氧化还原滴定来测定。

[0020] 除了锡(IV)离子以外,镀覆组合物还可以包含锡(II)离子。锡(II)离子可以是简单的金属离子,也可以是络合离子。形成络合离子的络合剂与锡(IV)离子同样。在镀覆组合物包含锡(II)离子的情况下,镀覆组合物中所含的锡(II)离子的含有率例如可以为100g/L以下,优选可以为20g/L以下。应予说明,镀覆组合物中所含的锡(II)离子的含有率与锡(IV)离子同样地测定。

[0021] 锡(II)离子的来源只要是水溶性锡(II)盐即可。作为水溶性锡(II)盐,具体而言,例如可举出硫酸亚锡、氯化亚锡、硼氟化锡、烷烃磺酸锡(II)、烷醇磺酸锡(II)、芳香族磺酸锡(II)等,可以包含选自它们中的至少1种,可以至少包含烷烃磺酸锡(II)。作为烷烃磺酸锡(II)中的烷烃磺酸,例如可举出碳原子数1~3的烷烃磺酸,具体地可举出甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸、2-丙磺酸等。

[0022] 除了锡离子以外,镀覆组合物还可以进一步包含锡以外的其他金属离子。作为其他金属离子,可举出铅离子、铜离子、银离子、铋离子、钴离子、镍离子等的盐。

[0023] 镀覆组合物可以进一步包含碱金属离子、铵离子等。通过包含碱金属离子、铵离子等,有如下倾向:导电率变高,电解镀时溶液电阻所引起的发热得到抑制,并且均匀电沉积性提高。作为碱金属离子,可举出锂离子、钠离子、钾离子、铷、铯等。碱金属离子、铵离子等

可以例如以与酸成分的盐的形式添加到镀覆组合物中。通过镀覆组合物包含酸成分,例如镀覆组合物的稳定性进一步提高。作为酸成分,例如可举出硫酸、盐酸、烷烃磺酸、烷醇磺酸、芳香族磺酸、磷酸、烷基羧酸、芳基羧酸等,可以包含选自它们中的至少1种。这些酸可以1种单独使用,也可以2种以上组合使用。

[0024] 镀覆组合物的pH例如可以为1~13,优选可以为3以上或4以上,另外优选可以为11以下或9以下。通过镀覆组合物的pH为上述范围内,有能够更有效地还原锡(IV)离子的倾向。镀覆组合物的pH例如可以利用pH调整剂调整至所希望的范围。作为pH调整剂,例如除了上述酸成分以外,还可举出碱金属氢氧化物、氨等。

[0025] 镀覆组合物可以进一步包含抗氧化剂。通过包含抗氧化剂,例如镀覆组合物的稳定性提高,能够延长浴寿命。作为抗氧化剂,例如可举出氢醌、抗坏血酸、儿茶酚、次磷酸、异抗坏血酸等。在镀覆组合物包含抗氧化剂的情况下,镀覆组合物中所含的抗氧化剂的含有率例如可以为0.01g/L~20g/L,优选可以为0.1g/L以上或5g/L以下。

[0026] 在镀覆组合物包含抗氧化剂的情况下,第一工序可以包括去除抗氧化剂的至少一部分。抗氧化剂的去除可以通过活性炭处理来进行。

[0027] 作为第一工序中的表面活性剂的去除方法,例如可举出活性炭处理、凝胶过滤处理等。第一工序中的表面活性剂的去除方法优选可以包括活性炭处理。通过活性炭处理去除表面活性剂的方法例如可以包括使镀覆组合物与活性炭接触。通过使用活性炭,能够更有效地从镀覆组合物中去除表面活性剂的至少一部分。在第一工序中,可以组合静电吸附表面活性剂的方法(例如与离子交换树脂接触的方法)和活性炭处理。

[0028] 活性炭是以碳为主要成分并实施了化学或物理活化处理的多孔物质。活性炭处理中使用的活性炭可以经化学活化,也可以经气体活化。另外,活性炭可以是粉末活性炭,可以是粒状活性炭,也可以是它们的组合。

[0029] 活性炭的比表面积例如可以为 $200\text{m}^2/\text{g}$ ~ $1500\text{m}^2/\text{g}$ ,优选可以为 $300\text{m}^2/\text{g}$ 以上或 $700\text{m}^2/\text{g}$ 以下。应予说明,比表面积基于BET(Brunauer Emmett Teller)理论,作为预处理在 $200^\circ\text{C}$ 下热处理6小时后,使用氮气来测定。另外,活性炭的平均细孔直径例如可以为1.5nm~3.5nm,优选可以为2.0nm~3.0nm。对于活性炭的介孔形状,基于INNES法的吸附侧的平均细孔宽度例如可以为2nm~30nm,优选可以为4nm~10nm。另外,基于INNES法的脱附侧的平均细孔宽度例如可以为2nm~5nm,优选可以为2nm~3.5nm。

[0030] 用于与镀覆组合物接触的活性炭的量只要根据活性炭的种类适当选择即可。活性炭的使用量只要是能够去除镀覆组合物中所含的表面活性剂的至少一部分的量即可,优选为只要设为足以去除表面活性剂的50质量%以上、70质量%以上或90质量%以上的量即可。活性炭的使用量可以根据与镀覆组合物的接触方法来选择。例如,在以一次通过接触的情况下,与使镀覆组合物循环接触的情况相比,所需的活性炭的量可以变多。

[0031] 镀覆组合物与活性炭的接触例如可以通过将镀覆组合物和活性炭混合后进行固液分离来接触,也可以使镀覆组合物通过保持在过滤器、滤筒等中的活性炭来接触。镀覆组合物与活性炭的接触温度例如可以为 $0^\circ\text{C}$ 以上或 $70^\circ\text{C}$ 以下。

[0032] 在第二工序中,将去除了表面活性剂的至少一部分的镀覆组合物导入至具有具备工作电极的工作电极室和具备对电极的对电极室且工作电极室和对电极室由选自离子交换膜、反渗透膜和纳滤膜中的1种膜隔离的电化学装置的工作电极室,以工作电极为阴极,

将导入的镀覆组合物中的锡(IV)离子的至少一部分还原为金属锡。在电化学装置的对电极室可以配置含导电性离子的水溶液。通过在对电极室配置含导电性离子的水溶液,能够更有效地还原锡(IV)离子。

[0033] 作为工作电极室中所具备的工作电极的材质,例如可举出金、铂、铂被覆钛、银、镍、石墨、锡、钛、氧化铌等。作为对电极的材质,可举出铂、铂被覆钛、金、镍、氧化铌、钛、石墨、钯等。工作电极室和对电极室由离子交换膜隔离。由此,能够更有效地还原锡(IV)离子。离子交换膜可以是阳离子交换膜,可以是阴离子交换膜,也可以将两者组合使用。离子交换膜可以从可购买的离子交换膜中适当选择来使用。从锡(IV)离子的还原效率的观点出发,离子交换膜可以至少包含阳离子交换膜。例如,阳离子交换膜可以包含基于经磺化的四氟乙烯的氟树脂的共聚物。另外,例如可以使用反渗透膜(RO膜)、纳滤膜(NF膜、松散RO膜)等不易通过锡离子的膜来代替离子交换膜。

[0034] 当在对电极室配置含导电性离子的水溶液时,含导电性离子的水溶液可以至少包含水和水溶性金属盐。水溶性金属盐例如可以包含碱金属离子、碱土金属离子等作为金属离子。另外,水溶性金属盐例如可以包含硫酸根离子、硝酸根离子、磷酸根离子等作为阴离子。

[0035] 在第二工序中,通过以工作电极为阴极,将导入至工作电极室的镀覆组合物中的上述锡(IV)离子的至少一部分进行第一电解处理,从而还原为金属锡。还原生成的金属锡例如可以沉积在工作电极上。锡(IV)离子的电解时的电流密度例如可以为 $0.05\text{A}/\text{dm}^2 \sim 1\text{A}/\text{dm}^2$ ,优选可以为 $0.1\text{A}/\text{dm}^2$ 以上或 $0.5\text{A}/\text{dm}^2$ 以下。电解时的温度例如可以为 $30^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ ,优选为 $35^\circ\text{C}$ 以上或 $75^\circ\text{C}$ 以下。电解所需的时间例如可以为10分钟~200小时。

[0036] 在第三工序中,通过以工作电极为阳极,将在第二工序中还原生成的金属锡的至少一部分进行第二电解处理,从而氧化为锡(II)离子。在第三工序中,可以以工作电极为阳极,将在第二工序中沉积于工作电极上的金属锡进行电解而氧化为锡(II)离子。即,第三工序可以在第二工序的锡(IV)离子的还原之后,使用相同的电化学装置实施。

[0037] 金属锡的电解时的电流密度例如可以为 $0.5\text{A}/\text{dm}^2 \sim 100\text{A}/\text{dm}^2$ 。另外,金属锡的电解时的温度例如可以为 $10^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ ,优选可以为 $15^\circ\text{C}$ 以上或 $75^\circ\text{C}$ 以下。电解所需的时间例如可以为0.2小时~10小时。

[0038] 镀覆组合物的再生方法可以进一步包括在第三工序后的镀覆组合物中添加表面活性剂的工序。通过使用添加有表面活性剂的镀覆组合物,形成具有更良好的表面的镀覆。添加的表面活性剂可以与在第一工序中去除的表面活性剂为同种。另外,表面活性剂的添加量可以与第一工序中的去除量为相同程度。

[0039] 镀覆组合物的再生装置

[0040] 镀覆组合物的再生装置具备:表面活性剂去除机构、具备工作电极的工作电极室、具备对电极的对电极室、以及隔离工作电极室和对电极室的选自离子交换膜、反渗透膜和纳滤膜中的1种膜。镀覆组合物的再生装置可以用于上述镀覆组合物的再生方法。

[0041] 作为再生装置所具备的表面活性剂去除机构,例如可举出活性炭处理、凝胶过滤处理等。表面活性剂去除机构优选可以包括活性炭处理。通过活性炭处理去除表面活性剂例如可以包括使镀覆组合物与活性炭接触。通过使用活性炭,能够更有效地从镀覆组合物中去除表面活性剂。使镀覆组合物与活性炭接触例如可以使镀覆组合物通过保持在滤筒等

中的活性炭来接触。即,再生装置也可以具备构成为填充活性炭且镀覆组合物能够通过的滤筒。

[0042] 再生装置可以具备构成为具备工作电极室、对电极室、以及隔离工作电极室和对电极室的选自离子交换膜、反渗透膜和纳滤膜中的1种膜、且能够进行电解处理的电化学装置。再生装置可以进一步具备能够进行电解处理的电源装置、控制装置、温度控制装置等。

[0043] 本发明可以包含以下方面。

[0044] <1>一种镀覆组合物的再生方法,包括:从包含锡(IV)离子和表面活性剂的镀覆组合物中去除上述表面活性剂的至少一部分的工序;将去除了上述表面活性剂的至少一部分的镀覆组合物导入至通过选自离子交换膜、反渗透膜和纳滤膜中的1种膜而与具备对电极的对电极室隔离且具备工作电极的工作电极室,以上述工作电极为阴极,将上述导入的镀覆组合物中的上述锡(IV)离子的至少一部分还原为金属锡的工序;以及,以上述工作电极为阳极,将上述还原的金属锡的至少一部分氧化为锡(II)离子的工序。

[0045] <2>根据<1>所述的再生方法,其中,上述锡(IV)离子的至少一部分形成锡(IV)葡萄糖酸络合物。

[0046] <3>根据<1>或<2>所述的再生方法,其中,上述离子交换膜为阳离子交换膜。

[0047] <4>根据<1>~<3>中任一项所述的再生方法,其中,上述工作电极室的pH为1~13。

[0048] <5>根据<1>~<4>中任一项所述的再生方法,其中,上述对电极室具备含导电性离子的水溶液。

[0049] <6>根据<1>~<5>中任一项所述的再生方法,其中,从上述镀覆组合物中去除上述表面活性剂的至少一部分的工序包括使上述镀覆组合物与活性炭接触。

[0050] <7>根据<1>~<6>中任一项所述的再生方法,其中,上述表面活性剂包含选自非离子系表面活性剂和阳离子系表面活性剂中的至少1种。

[0051] <8>根据<1>~<7>中任一项所述的再生方法,其中,上述镀覆组合物包含抗氧化剂。

[0052] <9>一种镀覆组合物的再生装置,具备:表面活性剂去除机构、具备工作电极的工作电极室、具备对电极的对电极室、以及隔离上述工作电极室和对电极室的选自离子交换膜、反渗透膜和纳滤膜中的1种膜。

[0053] <10>一种镀覆组合物的再生装置的用途,是镀覆组合物的再生装置在<1>~<8>中任一项所述的镀覆组合物的再生方法中的用途,上述镀覆组合物的再生装置具备:表面活性剂去除机构、具备工作电极的工作电极室、具备对电极的对电极室、以及隔离上述工作电极室和对电极室的选自离子交换膜、反渗透膜和纳滤膜中的1种膜。

[0054] 实施例

[0055] 以下,通过实施例更具体说明本发明,本发明不限于这些实施例。

[0056] 参考例

[0057] 镀覆组合物的制备

[0058] 使用纯化水、作为锡(IV)离子源的锡(IV)酸钾、作为锡(II)离子源的甲磺酸锡(II)、葡萄糖酸、包含癸基三甲基氯化铵的阳离子系表面活性剂、氢醌、甲磺酸钠,制备具有

以下所示组成的镀覆组合物。

[0059] 锡(IV)离子:0.16mol/L

[0060] 锡(II)离子:0.04mol/L

[0061] 葡萄糖酸:0.8mol/L

[0062] 甲磺酸:1.2mol/L

[0063] 表面活性剂:1g/L

[0064] 氢醌:1g/L

[0065] 钠离子:1.4mol/L

[0066] 实施例1

[0067] 使上述制备的镀覆组合物2L在室温(25°C)下通过安装于过滤器的活性炭滤筒(Kankyo Technos Co.,Ltd.制;MX),导入至电化学装置的工作电极室中。电化学装置具备作为工作电极的铂包钛电极、作为对电极的铂包钛电极,工作电极室和对电极室由阳离子交换膜(Noafion<sup>(TM)</sup>424)隔离。向电解装置的对电极室中加入10g/L的硫酸钠水溶液,以工作电极为阴极,在40°C~70°C的液温下,以0.1A/dm<sup>2</sup>~0.5A/dm<sup>2</sup>的电流密度进行电流值36.1A、1小时的电解处理。接着,以工作电极为阳极,在20°C~70°C的液温下,以1A/dm<sup>2</sup>~80A/dm<sup>2</sup>的电流密度进行电流值34.3A、0.5小时的电解处理,作为处理后的镀覆组合物得到再生的镀覆组合物。

[0068] 对于再生的镀覆组合物,组合氧化还原滴定和高频电感耦合等离子体发射光谱分析法(ICP-AES),评价锡(IV)离子和锡(II)离子的浓度。作为氧化还原滴定,具体而言,以淀粉为指示剂,在2M盐酸中使用碘标准液进行滴定,由此算出锡(II)离子的浓度。另外,使用ICP-AES算出锡离子的总浓度,减去锡(II)离子的浓度,由此算出锡(IV)离子的浓度。

[0069] 结果,在再生的镀覆组合物中,锡(IV)离子的浓度为0.04mol/L,锡(II)离子的浓度为0.16mol/L。根据该结果,锡(IV)离子的还原效率评价为95%。应予说明,还原效率通过将第三工序中的累计电流值除以第二工序中的累计电流值的1/2的值来算出。

[0070] 这里,对于活性炭滤筒(MX)中所含的活性炭,基于BET法的比表面积为437m<sup>2</sup>/g,平均细孔直径为2.4nm。另外,对于介孔形状,基于INNES法的吸附侧的平均细孔宽度为6.0nm,脱附侧的平均细孔宽度为2.1nm。

[0071] 应予说明,即使在将活性炭滤筒变更为Nihon Filter Co.,Ltd.制的YCC-R的情况下,也得到同样的结果。

[0072] 其中,关于活性炭滤筒(YCC-R)中所含的活性炭,基于BET法的活性炭的比表面积为1237m<sup>2</sup>/g,平均细孔直径为1.8nm。另外,对于介孔形状,基于INNES法的吸附侧的平均细孔宽度为2.5nm,脱附侧的平均细孔宽度为4.0nm。

[0073] 比较例1

[0074] 使镀覆组合物不通过活性炭滤筒而直接导入至工作电极室,除此之外,与实施例1同样地进行2次电解处理,得到处理后的镀覆组合物。

[0075] 对于得到的处理后的镀覆组合物,同样地评价锡(IV)离子和锡(II)离子的浓度,结果锡(IV)离子的浓度为0.19mol/L,锡(II)离子的浓度为0.01mol/L。根据该结果,将锡(IV)离子的还原效率评价为0%。

[0076] 比较例2

[0077] 作为电解装置,使用工作电极室和对电极室未由阳离子交换膜隔离而能够相互通液的状态的电解装置,除此之外,与实施例1同样地进行2次电解处理,得到处理后的镀覆组合物。

[0078] 对于得到的处理后的镀覆组合物,同样地评价锡(IV)离子和锡(II)离子的浓度,结果锡(IV)离子的浓度为0.20mol/L,锡(II)离子的浓度为0.0mol/L。根据该结果,将锡(IV)离子的还原效率评价为0%。

[0079] 将日本专利申请2022-189216号(申请日:2022年11月28日)的公开全部通过参照引入本说明书。将本说明书所记载的所有文献、专利申请和技术标准与具体且单独地记载了各个文献、专利申请和技术标准通过参照并入的情况相同程度地通过参照引入本说明书。