

2017-12-28

Effect of allyl thiourea on nickel electrodeposition from solution containing ammonia and chloride

Ya-ning HE

Liang YUAN

Zhi-ying DING

Shi-jun LIU

School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; shijunliu@csu.edu.cn

Recommended Citation

Ya-ning HE, Liang YUAN, Zhi-ying DING, Shi-jun LIU. Effect of allyl thiourea on nickel electrodeposition from solution containing ammonia and chloride[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017 , 23(6): 638-644.

DOI: 10.13208/j.electrochem.161217

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol23/iss6/3>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.161217

Artical ID:1006-3471(2017)06-0638-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(6): 638-644

Http://electrochem.xmu.edu.cn

添加剂丙烯基硫脲对镍电沉积的影响研究

何亚宁,袁亮,丁治英,刘士军*

(中南大学化学化工学院,湖南长沙 410083)

摘要: 采用循环伏安、线性扫描和恒电位阶跃电化学方法结合扫描电镜研究了不同浓度的丙烯基硫脲(ATU)对 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ 体系镍在玻碳电极上的电沉积过程的影响。循环伏安测试、线性扫描以及恒电位暂态曲线一致表明 ATU 的加入对镍电沉积具有阻化作用,并且随着 ATU 浓度的增加其阻化作用增强。恒电位暂态曲线结果表明,镍的电结晶是按瞬时形核三维生长机理进行的,随外加电位负移,晶体向外生长速率增大,ATU 的加入没有改变镍的形核方式,但形核数密度增大,并且减小晶体向外生长的速率。扫描电镜结果表明,ATU 的加入可以细化晶粒,得到整平、致密的镍沉积层。

关键词: 镍电沉积; $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ 体系; 丙烯基硫脲; 添加剂

中图分类号: O646; TF815

文献标识码: A

随着传统硫化镍矿资源的日益枯竭,红土镍矿及低品位硫化镍矿的开发利用是镍冶金工业的必然选择^[1]。酸浸法处理红土镍矿的耗酸量大,且对环境污染严重,而氨浸法能选择性的浸出铜、锌、镍、钴等有色金属,浸出液杂质含量低,浸出剂可循环使用,是一种环境友好的浸出剂^[2]。电积作为湿法炼镍最关键的最后一道工序,对成本控制和电积镍的质量影响极大。常规电积技术以改进的瓦特镍液为主,以硫酸镍为主盐,氯化镍为导电盐,硼酸为缓冲剂,并添加适量的表面活性剂和光亮剂,从而得到不同功能的镀镍层。与瓦特液相比^[3],氨配合物体系电积金属具有一些独特的优点,如无需加入缓冲剂硼酸,电流效率高,能耗低。从碱性浸出液中电沉积金属镍已有文献报道^[3],但还局限于电沉积的工艺条件研究。

在铜的电沉积过程中硫脲已经被用到工业生产^[4-6]。在工业生产中,硫脲用做酸洗、除锈、清洗来保护金属和合金的酸性抑制剂^[7-8]。在镍电沉积过程中,硫脲作为平整剂和光亮剂被广泛研究^[9-11]。近年来,N-取代硫脲作为金属电沉积的添加剂以及铁腐蚀抑制剂已经被研究^[12-13]。丙烯基硫脲(ATU, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NHCSNH}_2$)是硫脲的重要衍生物。与硫脲和其他衍生物相比,ATU 结构更不对称,硫脲

分子结构中氨基上的一个氢被丙烯基所取代,丙烯基作为一个供电子基团,使 N 的电子云密度增加,而 N 上的孤对电子与 C=S 双键形成 p- π ,因而丙烯基的存在也使 C=S 双键上的电子云密度增加,这就大大增加了硫原子的活性。同时,丙烯基本身就存在一个 C=C 双键,故 ATU 具备更强的化学吸附性。研究发现^[14-15],ATU 比硫脲和其他衍生物如亚乙基硫脲和苯基硫脲对过渡金属的电积有更好的抑制作用,增加附着力从而改善沉积层的质量。国内外对 ATU 对金属电沉积的影响作用已有一定的研究,但 ATU 对 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ 体系镍电沉积的影响还未见报道。

本文采用循环伏安、线性扫描和恒电位阶跃等电化学方法研究了不同浓度的 ATU 对 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ 体系镍电沉积以及电结晶的影响,为氨络合物体系电积镍在工业上的应用提供理论依据。

1 实验

电解液成分主要包括 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NiCl}_2$ 、 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $2.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Cl}$ 和不同浓度的 ATU,通过 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4Cl 来调节溶液的 pH 值,使 pH 值稳定在 8.0 ± 0.1 。实验所用电解液均由去离子水和分析纯试剂配制。循环伏安、线性扫描和恒电位阶跃实验均在 CHI660D 电化学工作站(上海

辰华仪器公司)上进行. 电镜扫描(SEM)检测在日本 JSM-6360LV 高低真空扫描电镜上进行.

实验采用三电极电解池体系, 工作电极为裸露面积 1 cm² 的玻璃碳电极, 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞电极(SCE), 工作电极和参比电极用带有鲁金毛细管的盐桥连接, 以减少溶液的电压降对测量的影响. 实验均在 25 °C 下进行. 电化学测试前, 首先将溶液通入 N₂ 除去溶液中的氧, 将工作电极用砂纸进行打磨抛光至镜亮, 再用去离子水进行冲洗, 将工作电极在测试液中浸泡 5 min 稳定开路电位, 即可进行电化学测试. 循环伏安曲线的电势扫描速率为 100 mV·s⁻¹, 阴极极化曲线电势扫描速率为 5 mV·s⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 ATU 作用下镍在玻碳电极上的循环伏安行为

测定了不同 ATU 浓度下 NH₃-NH₄Cl-H₂O 体系电积镍的循环伏安曲线, 研究了 ATU 对其阴极电化学行为的影响, 结果见图 1. 由图 1 可以看出, 循环伏安曲线从 A 点开始向负方向扫描至 B 点, B 点出现镍的沉积, B 点的电势称作镍的形核电势(E_m), 未添加 ATU 时镍在 -1.143 V 左右开始沉积. 继续扫描超过 B 点后电流密度急速下降到 C 点, 此时出现一个镍络合离子还原为镍的峰. 到达 -1.4 V 后曲线开始反方向扫描, 到 D 点时电流发生交叉并接近 0, 在阴极出现明显的电流环(BCD), 表明镍的电沉积经历了形核和生长的过程^[6]. 此时 D 点

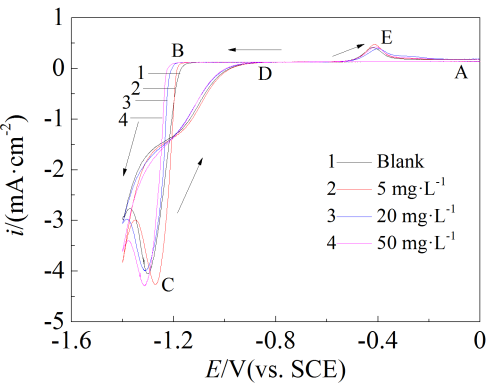


图 1 丙烯基硫脲对电沉积镍循环伏安曲线的影响
Fig. 1 Cyclic voltammograms obtained during the electrodeposition of nickel without and with different concentrations of ATU

表 1 不同浓度的 ATU 对镍电积形核电势(E_m)、交叉电势(E_{co})和形核过电位(NOP)的影响

Tab. 1 Effects of ATU concentration on nucleation potential (E_m), crossover potential (E_{co}) and overpotential (NOP) during nickel electrodeposition

ATU/(mg·L ⁻¹)	E_m /V	E_{co} /V	NOP/mV
0	-1.143	-0.894	-249
5	-1.168	-0.896	-272
20	-1.191	-0.905	-286
50	-1.198	-0.9	-298

电势为交叉电势(E_{co}), 交叉电势的值列于表 1, 添加 ATU 和不添加 ATU 的循环伏安曲线交叉电势基本相同. B 点形核电势(E_m)与 D 点交叉电势(E_{co})的差值定义为形核过电位(NOP)^[7], NOP 值的大小代表了阴极极化的程度, NOP 值越大, 阴极极化越强. 根据图 1 以及表 1 可以看到, ATU 的浓度从 5 mg·L⁻¹ 增加到 50 mg·L⁻¹ 镍的沉积电势变得更负, 且由表 1 可以看出 NOP 值随着 ATU 浓度增大而增加, 阴极极化程度增强, 表明添加剂对镍的电沉积有阻化作用, 阻化作用随 ATU 浓度的增加而增强.

2.2 ATU 作用下镍在玻碳电极上的线性电位扫描行为

在 NH₃-NH₄Cl-H₂O 体系电沉积镍的电解液中加入 5 mg·L⁻¹, 20 mg·L⁻¹, 50 mg·L⁻¹ ATU 前后的阴极极化曲线, 结果如图 2 所示. 由图 2 的阴极极化扫描曲线可以看出, 随着 ATU 加入量的增加, 电极电位负移, 阴极极化逐渐增大. 当未加入 ATU

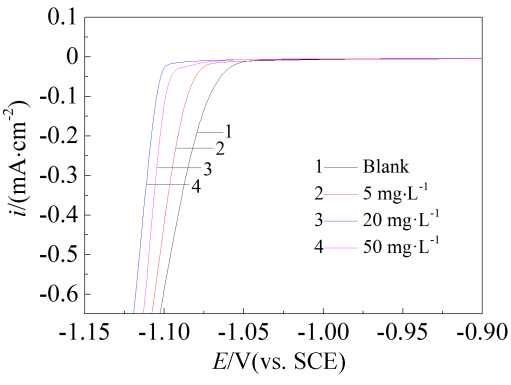


图 2 丙烯基硫脲对电沉积镍阴极极化曲线的影响
Fig. 2 Cathodic polarization curves measured during the electrodeposition of nickel without and with different concentrations of ATU

时,在 -1.045 V 时放电电流迅速增大,表明镍开始沉积;当加入 $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ATU 时,在 -1.052 V 和 -1.077 V 放电电流增大,这表明随着 ATU 浓度的增大镍的沉积电势变得更负,这与循环伏安曲线结果相同. ATU 的加入增大了阴极极化,这可能是由于 ATU 吸附在阴极表面阻碍了镍离子的还原,增大了阴极还原的阻力,使镍必须克服吸附层的阻碍沉积在阴极表面,增加了镍电沉积反应的阴极极化,进一步说明了 ATU 的加入对阴极沉积过程具有阻化作用,结果与循环伏安实验得到的结论一致.

将图 2 中的阴极极化曲线转化为 η - $\lg i$ 曲线,经线性拟合,根据塔菲尔公式可求出其动力学参数 α 和 i_0 ,图 3 所示为未添加 ATU 时的 η - $\lg i$ 曲线,拟合直线,拟合结果为 $\eta = 0.7952 + 0.1959\lg i_0$,从而计算出 α 和 i_0 分别为 0.15 和 8.7×10^{-5} . 添加不同 ATU 浓度下的动力学参数列于表 2.

从表 2 中可以看出,在不同的 ATU 浓度下,阴极塔菲尔斜率 b 变化不大,变化范围从 $0.19\text{ V}\cdot\text{dec}^{-1}$ 到 $0.13\text{ V}\cdot\text{dec}^{-1}$,表明电荷迁移反应不受添加剂 ATU 的控制. 传递系数 α 在未加入 ATU 前与加入 ATU 后仍然在 0.2 左右,这表明 ATU 的加入对传递系数没有影响. 此外,交换电流密度 i_0 随着 ATU 的加入而降低,添加 $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ATU 交换电流密度从未加入时的 $8.7 \times 10^{-5}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 降低为 $2.9 \times 10^{-5}\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$,表明 ATU 阻碍了镍沉积的动力学还原过程,其阻化作用随 ATU 浓度的增加而增强.

2.3 ATU 作用下镍在玻碳电极上的电位阶跃行为

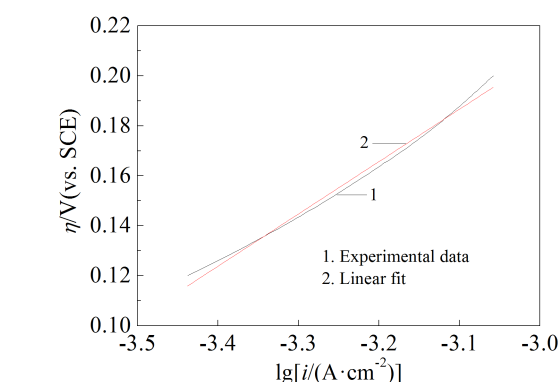
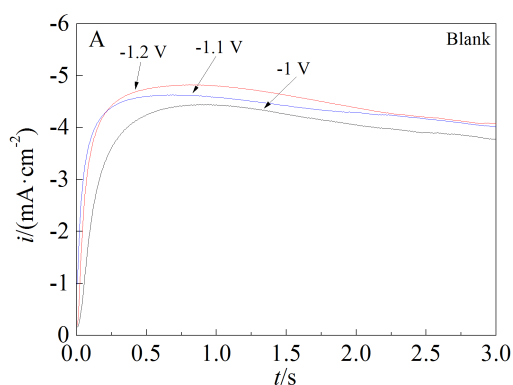


图 3 未添加添加剂时的 η - $\lg i$ 曲线

Fig. 3 η - $\lg i$ curves in the absence of additive solution

表 2 丙烯酸硫脲对镍电沉积动力学参数的影响

Tab. 2 Effects of ATU on the kinetic parameters during nickel electrodeposition

ATU/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	E_d/V	$b/(\text{V}\cdot\text{dec}^{-1})$	α	$i_0/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
0	-0.875	0.19	0.15	8.7×10^{-5}
5	-0.873	0.18	0.16	8.8×10^{-5}
20	-0.886	0.15	0.19	4.6×10^{-5}
50	-0.904	0.13	0.22	2.9×10^{-5}

采用计时安培法研究 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ 体系镍在玻碳电极上的电结晶,根据实验测得的电流-时间暂态曲线以及相应的分析理论,得到关于电结晶的信息. 实验测试了不同阶跃电位 ($-1 \sim -1.2\text{ V}$) 不同 ATU 浓度下的电流-时间暂态曲线,结果示于图 4. 从图中可以看出,镍电结晶经历了形核过程,

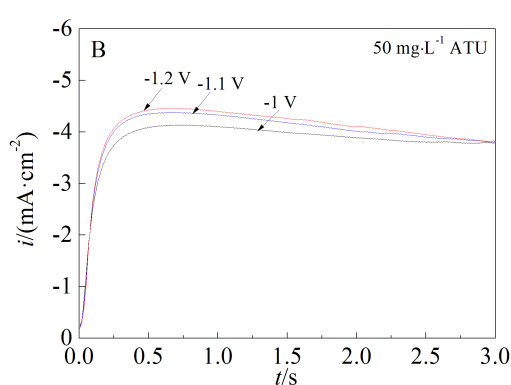


图 4 添加丙烯酸硫脲后不同电位下电流-时间暂态曲线

Fig. 4 Current transient curves in the absence (A) and presence of $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ATU (B) at different potentials

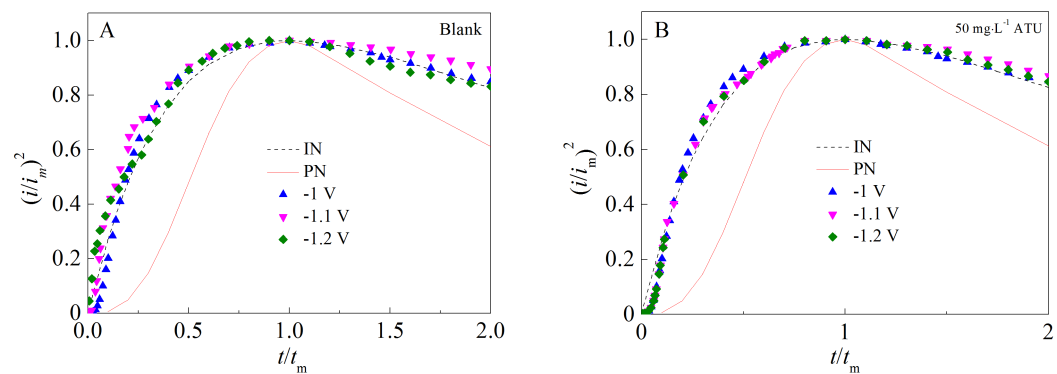


图 5 实验测得电流-时间暂态无因次曲线与理论 3D 扩散控制形核曲线对比

Fig. 5 Comparison of the dimensionless experimental data derived from the current transients with the oretical models for diffusion controlled 3D instantaneous and progressive nucleation

表 3 丙烯基硫脲作用下镍在玻碳电极上电结晶形核速率常数和晶核数密度

Tab. 3 Nucleation rate constant (*A*) and nucleation number density (*N*) for nickel nucleation on glassy carbon electrode from the additive free solution and solution containing 50 mg·L⁻¹ ATU

<i>E/V</i>	Additive free		50 mg·L ⁻¹	
	10 ⁻⁵ <i>N</i> /(cm ²)	<i>A</i> /(s ⁻¹)	10 ⁻⁵ <i>N</i> /(cm ²)	<i>A</i> /(s ⁻¹)
-1	3.26	191.38	4.47	66.46
-1.1	4.14	211.45	5.77	65.99
-1.2	4.98	233.88	6.15	64.2

在镍形核初期电流迅速增大到峰值电流然后又下降,图的形状呈倒“V”型.早期电流迅速增加,表明镍沉积的初期有大量的新相和晶核形成.在接下来的阶段相邻晶核在扩散区的叠加使电流达到最大值,达到最大值后电流值逐渐减小,说明镍电结晶过程经过了生长中心衰退和再生长,并且逐渐向溶液中扩散,这与 Sharifker 和 Hills 等^[18]导出扩散控制的三维多核生长恒电位曲线特征一致.

根据 Sharifker 和 Hills 推导出的瞬时形核和连续形核机理,将实验得到的电流-时间暂态曲线按 $(i/i_m)^2-(t/t_m)$ 进行拟合,拟合公式如下:

瞬时形核:

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2=1.9542\left[1-\exp\left[-1.2564\left(\frac{t}{t_m}\right)\right]\right]^2\left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1}\tag{1}$$

连续形核:

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2=1.2254\left\{1-\exp\left[-2.3367\left(\frac{t}{t_m}\right)^2\right]\right\}^2\left(\frac{t}{t_m}\right)^{-1}\tag{2}$$

式中, i_m 为峰值电流密度, t_m 为与 i_m 相对应的时间值.将图 4 中的电流-时间暂态曲线按公式(1)和(2)

进行无因次拟合,结果如图 5.图 5A 为没有添加 ATU 时的结果,图 5B 为添加 50 mg·L⁻¹ATU 的结果.由图可以看出,在测试的实验电势范围内,未添加 ATU 时其数据点基本与瞬时形核曲线相吻合,这表明氨络合物体系电沉积镍的早期电结晶是按瞬时形核进行的,这与 Song 等^[19]研究的氨性体系玻碳电极上镍电结晶的电化学形核机理一致.

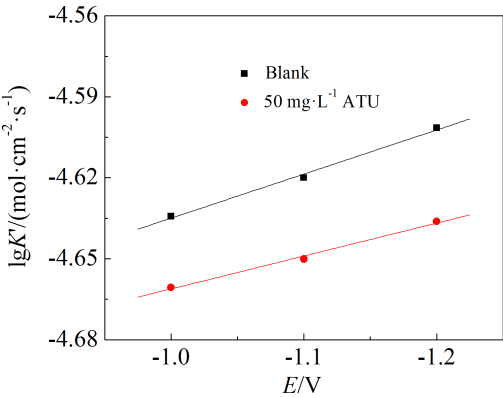


图 6 晶体生长的速率与电位的关系曲线

Fig. 6 Potential dependence of the crystal growth rate

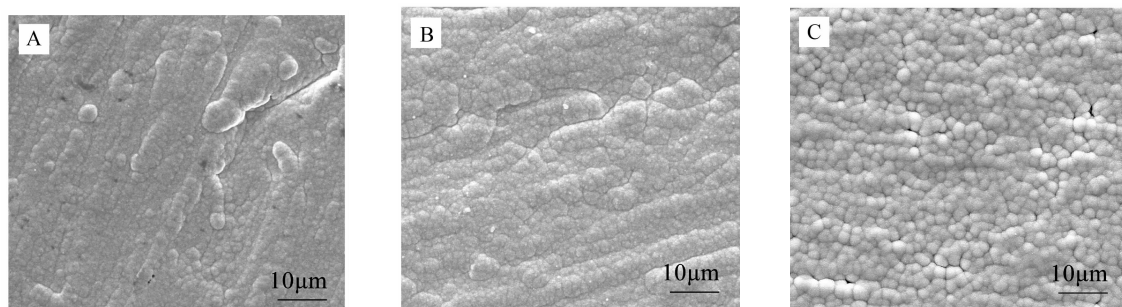


图 7 添加不同浓度丙烯基硫脲时镍在玻碳电极表面的SEM照片

A. 空白; B. $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ATU}$; C. $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ATU}$

Fig. 7 SEM images of nickel on glassy carbon electrode obtained with different concentrations of ATU

A. Blank; B. $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ATU}$; C. $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ATU}$

添加 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ATU}$ 后数据点仍然与瞬时形核曲线相吻合,表明添加 ATU 没有改变镍的形核方式。

将图 4 中时间-暂态曲线数据按 Sharifker 瞬时形核机理模式处理,如式(3)所示。

$$i(t) = \left(\frac{zFD^{1/2}c}{\pi t^{1/2}} \right) \left\{ 1 - \exp \left[-N_0 \pi k^* D \left(t - \frac{(1-e^{-At})}{A} \right) \right] \right\} \quad (3)$$

$$k^* = (8\pi cM/p)^{1/2}$$

根据式(3)可以计算出晶核数密度 $N(\text{cm}^{-2})$ 和形核速率常数 $A(\text{s}^{-1})$, 计算结果如表 3。相同电位下, 添加 ATU 后形核速率常数 A 降低, 表明添加剂的加入阻碍了镍晶核的生长, 这与循环伏安结果一致。晶核数密度 N 随电位的负移而增大, 在相同电位下, 加入 ATU 后晶核数密度有所增大, 主要是由于镍电结晶形核和生长共同作用的结果, 表明 ATU 的加入有利于晶核的形成。

暂态曲线最大电流值与基底表面相垂直的晶体向外生长速率 K' 关系式如下:

$$K' = i_m / zF \quad (4)$$

将 $\lg K'$ 与电位 E 作图, 得到 $\lg K' - E$ 的关系式如式(5)和(6)。对于未添加 ATU 时:

$$\lg K' = -4.798 - 0.163E, \text{ 相关系数 } R = 0.989 \quad (5)$$

对于添加 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ATU}$ 时:

$$\lg K' = -4.783 - 0.122E, \text{ 相关系数 } R = 0.987 \quad (6)$$

由图 6 可知, 晶体向外生长速率随着外加电位的增加而加快, 表明外加电位对晶体生长具有促进作用。在相同的电位下可以看到, ATU 的加入大大减小了晶体的向外生长速率。

2.4 ATU 作用下镍在玻碳电极上的扫描电镜观测

图 7A-C 分别为添加不同浓度 ATU 时镍在玻碳电极表面的 SEM 照片。对比三张图可以明显地看出, 未加入 ATU 时, 金属镍的结晶粗大, 表面粗糙并且有很多瘤状物 (如图 7A); 当添加 ATU 到 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 与图 7A 相比表面瘤状物相对减少 (如图 7B); 进一步添加 ATU 至 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 可以得到更加致密、晶粒细小、整平的镍沉积层 (如图 7C)。

3 结 论

循环伏安、线性扫描和恒电位阶跃电化学实验的研究结果一致表明, $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ 体系镍的电沉积中, ATU 对镍的电沉积起阻化作用, 并且在 ATU 实验研究浓度范围内, 随着 ATU 浓度的增加, 阻化作用逐渐增强。循环伏安结果表明镍的电沉积经历了晶核形成过程。恒电位阶跃实验结果表明, 镍的电结晶是按瞬时形核三维生长方式进行, 随着外加电位的负移, 晶体向外生长速率增大。加入 ATU 没有改变镍的形核方式, 但增加了晶核数密度, 并且大大减小晶体的向外生长速率。SEM 结果表明, 加入 ATU 可以细化晶粒, 并且具有良好的整平作用。

参考文献(Reference):

- [1] Mackenzie M, Virnig M, Feather A. The recovery of nickel from high-pressure acid leach solutions using mixed hydroxide product-LIX® 84-INS technology[J]. Minerals Engineering, 2006, 19(12): 1220-1233.
- [2] Cao H Z (曹华珍), Zheng G Q (郑国渠), Zhi B (支波), et al. Cathodic process of zinc electrowinning in solution containing a ammonia complex[J]. Transactions of Nonferrous Metals society of China (有色金属学报), 2005, 15(4):

- 655-660.
- [3] Zheng G Q(郑国渠), Zheng L F(郑利峰), Cao H Z(曹华珍), et al. Nickel electrodeposition from leaching solution containing ammonia and chloride[J]. Transactions of Non-ferrous Metals Society of China(有色金属学报), 2003, 13(1): 217-220.
- [4] Johnson G R, Turner D R. The effect of some addition agents on the kinetics of copper electrodeposition from a sulfate solution II. Rotating disk electrode experiments[J]. New Zealand Journal of Agricultural Research, 1962, 109(10): 918-922.
- [5] Suarez D F, Olson F A. Nodulation of electrodeposited copper in the presence of thiourea[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1992, 22(22): 1002-1010.
- [6] Alodan M A. Confocal laser scanning microscopy, electrochemistry, and quartz crystal microbalance studies of leveling effects of thiourea on copper deposition[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(3): 957-963.
- [7] Awad M K. Semiempirical investigation of the inhibition efficiency of thiourea derivatives as corrosion inhibitors[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004, 567(2): 219-225.
- [8] Haseeb A S M A, Schilardi P L, Bolzan A E, et al. Anodisation of copper in thiourea-containing acid solution: Part II. *In situ* transversal imaging observations. Kinetics of anodic film growth[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001, 500(1/2): 543-553.
- [9] Onișciuc L, Murean L. Some fundamental aspects of leveling and brightening in metal electrodeposition[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1991, 21(7): 565-574.
- [10] Hoekstra J J, Dan T. The uptake of sulfur from plating brighteners by copper and nickel[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1964, 111(2): 162-168.
- [11] Cao H, Yang D, Zhu S, et al. Preparation, characterization, and electrochemical studies of sulfur-bearing nickel in an ammoniacal electrolyte: the influence of thiourea[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2012, 16(9): 3115-3122.
- [12] Shen C B, Wang S G, Yang H Y. The adsorption stability and inhibition by allyl thiourea of bulk nanocrystalline ingot iron in dilute HCl solution[J]. Applied Surface Science, 2006, 253(4): 2118-2122.
- [13] Upadhyay D N, Yegnaraman V. Effect of thiourea and substituted thioureas on copper underpotential deposition on gold[J]. Materials Chemistry & Physics, 2000, 62(3): 247-253.
- [14] Chen G L, Lin H, Lu J H, et al. SERS and EQCM studies on the effect of allyl thiourea on copper dissolution and deposition in aqueous sulfuric acid[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2008, 38(11): 1501-1508.
- [15] Tang L N, Wang F P. Electrochemical evaluation of allylthiourea layers on copper surface[J]. Corrosion Science, 2008, 50(4): 1156-1160.
- [16] Fletcher S. Some new formulae applicable to electrochemical nucleation/growth/collision [J]. Electrochimica Acta, 1983, 28(7): 917-923.
- [17] Mohanty U S, Tripathy B C, Singh P, et al. Effect of pyridine and its derivatives on the electrodeposition of nickel from aqueous sulfate solutions. Part II: Polarization behaviour[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2001, 31(9): 969-972.
- [18] Scharifker B, Hills G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation[J]. Electrochimica Acta, 1983, 28(7): 879-889.
- [19] Song Y, Tang J, Hu J, et al. Insights into electrodeposition process of nickel from ammonium chloride media with speciation analysis and in situ synchrotron radiation X-ray imaging[J]. Electrochimica Acta, 2016, 210: 812-820.

Effect of Allylthiourea on Nickel Electrodeposition from Solution Containing Ammonia and Chloride

HE Ya-ning, YUAN Liang, DING Zhi-ying, LIU Shi-jun*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, Huanan, China)

Abstract: The effects of allylthiourea (ATU) concentration on the cathodic polarization behaviour, nucleation and surface morphology of nickel electrodeposited on the glassy carbon electrode from ammonia-ammonium chloride-water ($\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$) solutions were investigated by cyclic voltammogry, cathodic polarization and current transient methods. The results revealed that the addition of ATU inhibited nickel deposition, which was enhanced with an increase in ATU concentration from 5 to 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The initial deposition kinetics corresponded to a model including instantaneous nucleation and diffusion controlled growth. In the presence of ATU, the initial nucleation of nickel electrocrystallisation remained unchanged. However, the number density of nuclei increased and the crystal growth rate decreased. Furthermore, the addition of ATU apparently made the grains finer, leading to the formation of a more compact and uniform nickel deposit as compared with that without ATU.

Key words: nickel electrodeposition; $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ solution; allyl thiourea; additive