



# 超重力水溶液金属镍电沉积 及极化反应研究

郭占成<sup>①②\*</sup> 卢维昌<sup>②</sup> 巩英鹏<sup>②</sup>

(① 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083; ② 中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

**摘要** 以电沉积镍箔为例, 在离心力场条件下, 研究了超重力对水溶液金属电沉积的影响. 结果表明超重力电沉积金属镍, 晶粒细化、韧性和抗拉强度显著提高; 杂质元素 H 含量减少, 但电效降低; 超重力场促进析氢反应, 析氢过电位降低; 超重力场促进溶液中离子传质, 降低过电位, 提高极限电流密度; 对于离心力场超重力条件下的电沉积、电极反应及材料组织性能还与惯性力和电流方向有关, 惯性力与电流方向同向有利于获得组织结构致密性能更好的电沉积材料.

**关键词** 超重力 电化学 电沉积 镍

电化学科学已广泛应用于金属材料制备和表面处理、氯碱生产和电解制氢等. 尽管近年来电化学技术有了显著进步, 例如在电沉积技术方面, 发展了脉冲电沉积、超声波辅助电沉积和喷射电沉积等技术; 在氯碱和水电解技术方面, 采用活性电极材料提高电能转化效率. 但迄今为止, 关于重力场对电化学反应及其应用的影响尚不了解.

此外, 随着太空技术的发展, 在太空上制备某些材料将成为可能, 电化学沉积是其中的一种方法, 而目前大规模进行太空实验还不现实. 在太空实验之前, 地面上进行超重力实验是必要的, 通过不同重力的实验结果可预测微重力条件下的结果.

因此, 超重力条件下的电化学反应研究受到了重视. 1999 年, Atobe 等人<sup>[1]</sup>首先报道了超重力条件对电沉积聚苯胺膜的形成速度及其性能有显著影响; 2003 年 Cheng 等人<sup>[2]</sup>报道了超重力下水电解可显著降低过电位; 2004 年 Atobe 等人<sup>[3]</sup>又报道了超重力电沉积芳香族聚合物具有优良的性能; 2004 年 Eftekhari<sup>[4]</sup>报道了超重力条件下电沉积聚吡咯(polypyrrole)膜具有优良的稳定性和导电性; 最近, 我们在超重力条件下进行了镍基体化学镀铜的实验, 镀膜生长速度随超重力系数增大而显著增大, 在 1500 g 时, 其生长速度是常重力条件下的 3 倍多<sup>[5]</sup>. 这些研究成果初步显示了重力场对电化学反应及其材料性能有显著影响. 然而, 由于实验设备和技术的限制, 至今对其还没有深入的科学认识.

发射航天器在加速阶段虽然可获得超重力, 但时间短、不稳定, 难于进行系统的科学实验. 地面上离心力场作用下, 可获得稳定可控的超重力条件, 是进行超重力电化学实验的理想方法. 本研究在离心力场超重力条件下, 进行了电沉积镍箔以及水溶液的电极反应研究, 以期认识重力场对电解电化学反应的影响作用, 对于水电解制氢、氯碱和电镀(或电铸)技术发展有借鉴作用.

## 1 实验方法

### 1.1 超重力反应器

为实现超重力环境, 将医用离心机经改装后使之适合进行电沉积实验, 如图 1. 当离心力远大于重力时, 重力可以忽略不计, 超重力系数可表示为

$$G = \omega^2 r / g = n^2 \pi^2 r / 900 g,$$

其中  $n$  为离心机转速(单位: r/min), 转速为 0, 即为常重力, 超重力系数  $G = 0$ ;  $r$  为电极距转轴距离(单位: m), 本实验中,  $r = 0.11$  m;  $g$  为重力加速度,  $g = 9.8$  m/s<sup>2</sup>.

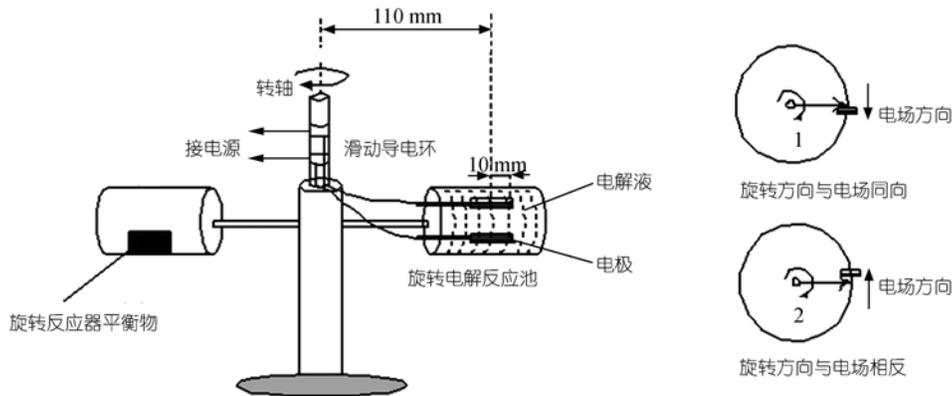


图 1 超重力电沉积实验装置示意图

### 1.2 电沉积金属镍箔

采用容积为 100 cm<sup>3</sup> 圆柱形塑料电解槽, 纯钛板阴极面积为 5.5 cm<sup>2</sup>, 阳极为面积略小、象形型纯镍板, 阴阳极极距 18 mm. 电解液组成为 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 300 g/L, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 30 g/L, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 40 g/L, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NaO<sub>4</sub>S 0.5 g/L, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CONHSO<sub>2</sub> 0.25 g/L, CoSO<sub>4</sub> 0.25 g/L. 控制电解液 pH 值为 2.4~2.5, 温度为 40℃ 左右, 控制电沉积电流密度在 0.07~0.122 A/cm<sup>2</sup> 范围内某一恒定值. 通过改变离心机转速营造不同的超重力条件, 并通以恒电流直流电进行电沉积. 电沉积一定时间之后, 从阴极上剥离镍箔, 所得镍箔样品经水洗、风干后称重并测量其厚度, 采用对折法对其韧性(180°折叠次数)粗略评估, 若干样品送检分析其 H 含量、扫描电子显微镜观察其表面形貌以及 X 射线衍射(XRD)分析其组成结构.

### 1.3 电极反应测试

电化学极化研究在同一电解槽中采用了双电极体系, 研究电极(WE)是一面积仅为 0.02 cm<sup>2</sup> 的铂金丝, 大面积(6.6 cm<sup>2</sup>)铂金片的对电极(CE)可同时充作参比电极(RE), 在感兴趣的极化电流研究范围内, 对电极(参比电极)上仅产生可忽略的极小的极化电流密度, 从而可保证其

不会明显偏离平衡电极电位而维持稳定, 在不同体系和不同条件下采用 CHI604B 电化学分析仪进行了线性扫描和循环伏安实验, 数据的重现性和可靠性得到了证实.

所用主要实验及检测仪器有 ZDA 硅整流电镀电源, CHI604B 电化学分析仪, JEOL JSM6700F 电子显微镜观察镍箔表面形貌, RIGAKU D/max-RB 扫描分析镍箔晶体结构, RH-402 氢分析仪测定镍箔 H 含量.

## 2 电沉积镍箔实验结果及讨论

电流密度为  $0.1 \text{ A/cm}^2$  的恒电流电沉积, 惯性力方向与电流方向反向时, 即阴极表面背向离心机旋转方向, 不同超重力系数下电沉积 15 min, 所得实验结果列于表 1. 当惯性力方向与电流方向同向时, 即阴极表面面向离心机旋转方向, 其他条件与前述一致, 所得实验结果列于表 2.

表 1 惯性力与电流反向时超重力系数对电沉积镍箔的影响

序号	实验条件		实验结果				
	转速/ $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$	超重力系数	箔重量/g	箔厚度/ $\mu\text{m}$	电效/%	H 含量( $\times 10^{-6}$ )	韧性/折叠次数
0	0	0	0.146	28.0	99.2	63	1
1	500	31	0.140	23.2	95.2	57	4
2	1000	123	0.132	21.8	89.7	50	7
3	1500	276	0.129	22.6	87.7	45	10
4	2000	492	0.128	21.2	87.0	41	12

表 2 惯性力与电流同向时超重力系数对电沉积镍箔的影响

序号	实验条件		实验结果				
	转速/ $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$	超重力系数	箔重量/g	箔厚度/ $\mu\text{m}$	电效/%	H 含量( $\times 10^{-6}$ )	韧性/折叠次数
0	0	0	0.145	28.3	98.5	65	2
1	500	31	0.136	24.0	92.7	51	7
2	1000	123	0.130	22.7	88.3	42	20
3	1500	276	0.130	22.8	88.3	37	29
4	2000	492	0.128	21.7	86.8	34	38

从表 1 和 2 可见, (i) 随超重力系数加大, 镍沉积厚度减小, 镍沉积阴极电流效率下降; (ii) 随超重力系数加大, 成型之镍箔韧性提高; (iii) 当惯性力场与直流电场同方向时, 镍箔韧性显著提高; (iv) 随超重力系数加大, 成型之镍箔 H 含量降低.

将不同条件下电沉积镍箔 H 含量及韧性实验数据绘制成为图 2 和 3, 更清楚地看到超重力场对所研究体系镍箔电沉积的奇特影响. 随超重力系数增大, 电效降低的同时, 箔材韧性显著提高, 而且当惯性力与电场同向时, 有助于箔材韧性进一步显著提高; 箔材 H 含量随超重力系数增大而显著降低, 这可能是箔材韧性提高的主要原因之一.

图 4 所示是惯性力与电流方向反向及电流密度为  $0.1 \text{ A/cm}^2$  时, 不同超重力系数下电沉积约  $50 \mu\text{m}$  厚镍箔的抗拉强度和维氏硬度. 随着超重力系数的增加, 电沉积镍箔的抗拉强度和硬度显著提高. 在我们先前的研究工作中<sup>[6]</sup>, 为了提高镍箔的强度, 曾采用强制对流大电流密度(电解液相对于极板平行流速  $0\sim 1.2 \text{ m/s}$ , 电流密度  $0.1\sim 0.9 \text{ A/cm}^2$ )和超声波辅助电沉积实验, 所得镍箔抗拉强度均小于  $1000 \text{ MPa}$ , 实验测得  $50 \mu\text{m}$  厚的冷轧镍箔抗拉强度为  $540 \text{ MPa}$ , 维氏硬度为 176, 本实验在超重力系数  $G=492$  时, 镍箔抗拉强度达  $1190 \text{ MPa}$ , 维氏硬度达 312. 由此可见, 超重力电沉积是一种提高镍箔抗拉强度和硬度的重要方法.

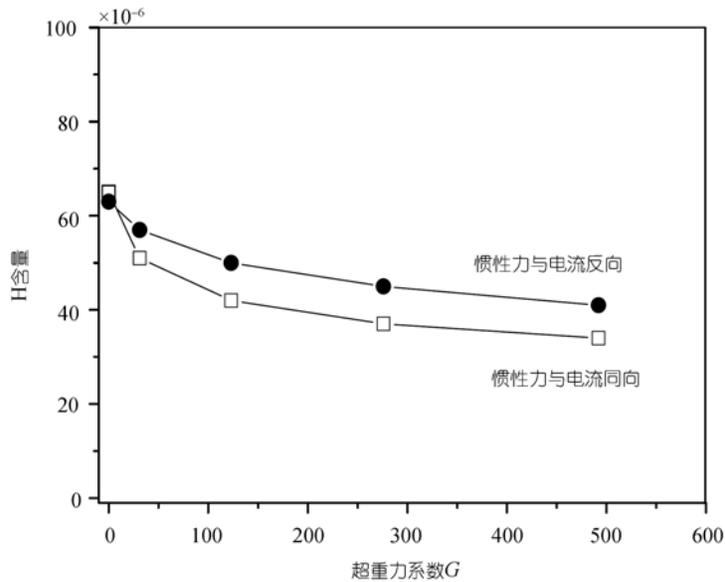


图 2 超重力系数、电流与惯性力方向对沉积箔氢含量的影响

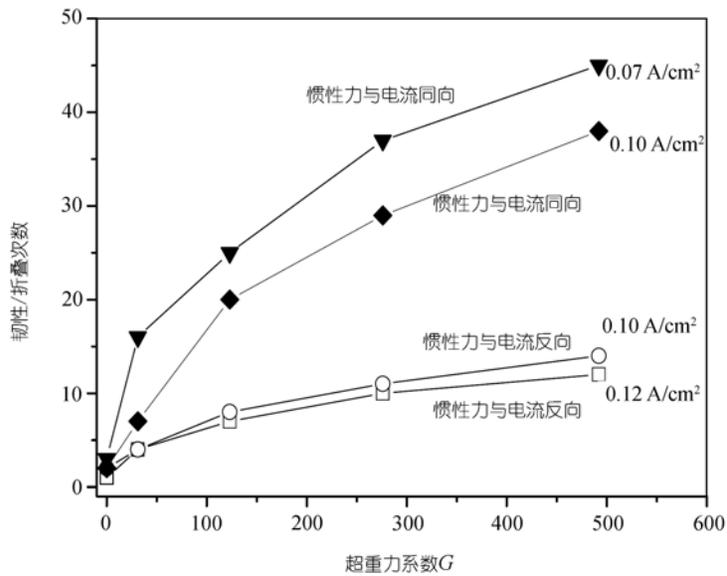


图 3 超重力系数、电流与惯性力方向对沉积箔韧性的影响

图 5 是电流密度为  $0.1 \text{ A/cm}^2$  时电沉积镍箔表面的 SEM 形貌. 结果显示: (i) 相对于常重力条件, 超重力条件下电沉积镍箔表面光洁、晶粒均匀、致密、缺陷少; (ii) 晶粒大小随着超重力系数加大而减小; (iii) 惯性力与电流方向同向时, 电沉积镍箔晶粒进一步细化, 组织结构更加致密. 超重力条件下电沉积镍箔晶粒细化以及结构致密是提高其韧性、抗拉强度和硬度的另一主要原因.

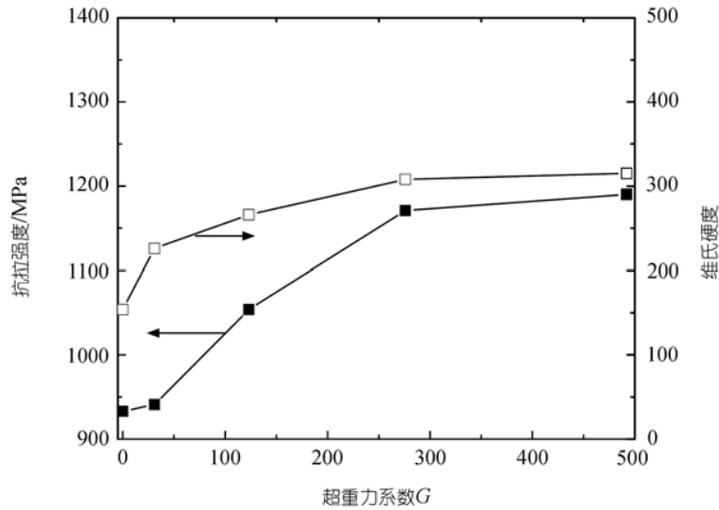


图 4 超重力系数对电沉积镍箔抗拉强度和硬度的影响

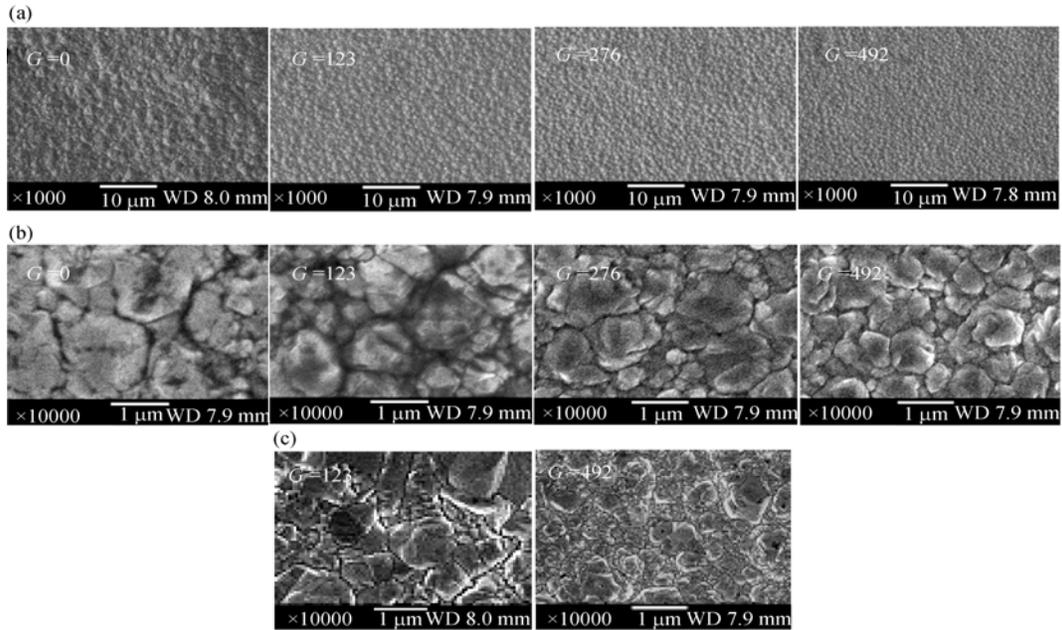


图 5 超重力系数和电流方向对沉积镍箔表面形貌的影响

(a) 电流方向与惯性力同向时, 不同超重力系数条件电沉积镍箔的低倍显微图像; (b) 电流方向与惯性力同向时, 不同超重力系数条件电沉积镍箔的高倍显微图像; (c) 电流方向与惯性力反向时, 不同超重力系数条件电沉积镍箔的高倍显微图像

图 6 表示了不同超重力系数下所得镍箔的 XRD 分析结果, 其镍箔样品制备条件是惯性力与电流方向反向及电流密度为  $0.1 \text{ A/cm}^2$ . 电沉积的镍晶体呈面心立方结构, 晶面衍射峰随超重力系数增大而变宽, 而且衍射峰随超重力系数的增大而右移并变宽, 例如当超重力系数为 492 时, 电沉积镍晶体(111)面、(200)面和(220)面衍射峰所对应的衍射角分别是  $44.57^\circ$ ,  $51.84^\circ$  和  $76.61^\circ$ , 常重力条件下电沉积的镍晶体(111)面、(200)面和(220)面衍射峰所对应的衍射角分

别是  $43.83^\circ$ ,  $51.08^\circ$  和  $75.20^\circ$ , 而标镍晶体(111)面、(200)面和(220)面衍射峰所对应的衍射角分别是  $44.5^\circ$ ,  $51.8^\circ$  和  $76.4^\circ$ <sup>[7]</sup>. 由此可见, 超重力条件下电沉积镍晶体缺陷小. 超重力系数增大, 衍射峰变宽, 这意味着一次晶粒大小随超重力系数增大而减小. 根据Scherrer公式可以粗略估算一次晶粒的大小, 以垂直于晶面(200)方向的一次晶粒平均厚度为例, 当超重力系数分别为 0, 31, 123, 276 和 492 时, 对应的一次晶粒尺寸分别为 19, 15, 13, 9 和 8 nm. 虽然用Scherrer公式估算的晶粒大小有一定误差, 但定性上可以说明超重力有细化晶粒的作用.

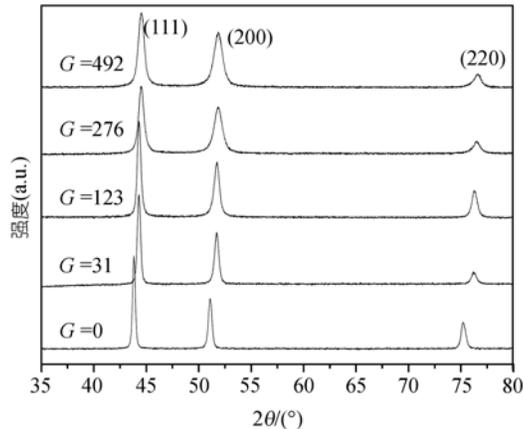


图6 不同超重力系数电沉积镍箔的 XRD 图对镍箔晶体结构的影响

对上述实验结果可作如下初步分析: 金属电沉积时电流效率的降低不外乎产物的损失和副反应的参与, 实验中对产品的剥离和收集是完整的, 电解质溶液的配制是采用了高纯去离子水和分析纯化学试剂, 除氢之外杂质的放电可以忽略, 因此造成电流效率降低的唯一原因可能是氢的析出, 在超重力环境下有可能使析氢超电压降低, 导致伴随析镍的析氢副反应加剧; 且超重力系数越大, 析氢副反应越严重, 因而阴极析镍电流效率随超重力系数增加而下降. 另一方面, 离心超重力又促使阴极析出的氢气快速脱离电极表面, 使晶粒生长条件改善, 从而减少晶粒缺陷, 并降低镍中的氢杂质含量, 提高了镍箔的韧性. 当惯性力与直流电场同方向时, 进一步强化了副反应产物氢气与电极表面的分离, 更有利于电结晶的稳步生长, 减小由于晶格扭曲和缺陷造成的应力, 从而显著提高韧性. 超重力系数越大, 固-液界面张力越小, 晶核的形成自由能就越小, 形核速度增加, 因此晶粒尺寸随超重力系数增加而减小, 晶粒细化是提高镍箔力学性能的另一主要原因.

### 3 极化实验结果与讨论

由于目前常用的标准液体参比电极不能用于离心超重力下的极化测试(由于密度差, 参比电极液体会流入被测电解质溶液), 本实验采用面积仅为  $0.02 \text{ cm}^2$  的铂金丝作研究电极、大面积( $6.6 \text{ cm}^2$ )铂金片作为对电极同时作参比电极的双电极体系, 在感兴趣的极化电流研究范围内, 对电极(参比电极)上仅产生可忽略的极小的极化电流密度, 从而可保证其不会明显偏离平衡电极电位而维持稳定. 双电极体系极化测定时, 无论阴极或阳极极化, 大面积对电极极化电位可以维持趋近平衡电极电位而相对稳定, 虽然会有极小极化电流通过, 与严格意义上的参比电极不同, 其表面会有氧化膜或气膜产生, 但当能够维持电化学窗口基本不变时, 所获取的一些极化研究结果作为对比实验是可信的. 此外, 我们关心的只是通常重力和超重力条件下

电极过程的差异, 所以通过对比分析的结论是可靠的.

着重点集中于氢放电, 从  $-1.40 \sim -2.10$  V,  $0.5$  mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中, 在不同重力条件下以  $5$  mV/s 的慢扫描速度, 进行了稳态线性极化曲线测定, 结果如图 7. 从图 7 中看出, 在线性极化区超重力降低了反应内电阻, 在常重力条件下反应内电阻  $R_r$  为  $4.617 \Omega$ , 当超重力系数为 123, 电流方向与惯性力反向或同向时反应内电阻分别为  $4.063$  和  $4.024 \Omega$ , 电流与惯性力的相对方向对反应内电阻影响不大, 3 种条件下相应的交换电流密度  $i_0$  分别为  $5.63 \times 10^{-3}$ ,  $6.40 \times 10^{-3}$  和  $6.46 \times 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup>; 只有当阴极极化电位进一步增大时, 超重力才明显增大了极化电流. 在  $0.1$  A/cm<sup>2</sup> 的阴极极化电流密度和超重力系数  $G=123$  时, 析氢超电压较常重力降低了约  $70$  mV; 在电极电压为  $-1.94 \sim -2.0$  V, 超重力下极化电流为常重力条件下的  $2.2 \sim 2.5$  倍. 以镍丝为研究电极(阴极)或 HCl 溶液作电解质, 得到了类似的结果. 以上实验说明超重力对氢离子电子转移无显著影响, 而涉及氢核产生和气泡溢出时, 超重力是有促进作用的.

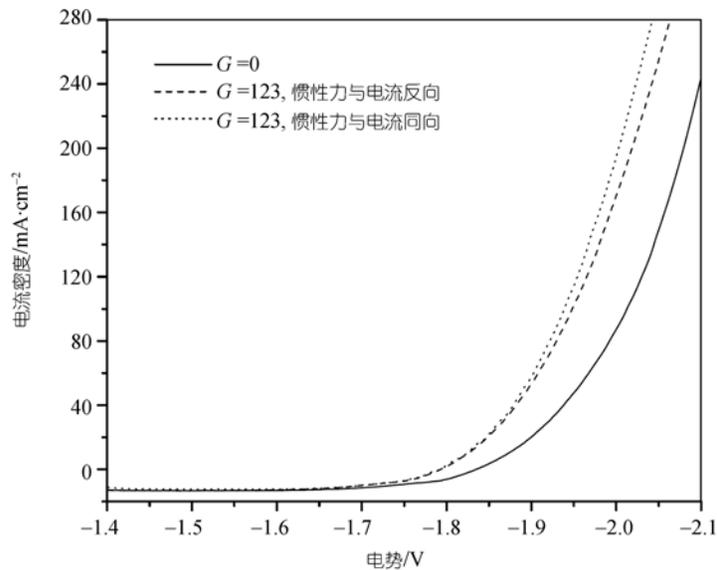


图 7 不同超重力系数下的析氢伏安曲线

为明确超重力对镍离子的电化学反应是否有影响, 进行了如下实验: 在  $0.5$  mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中, 加入  $0.0454$  mol/L 的  $\text{Ni}_2\text{SO}_4$ , 作循环伏安扫描测定. 结果发现在  $-0.4$  V 附近出现一个很小的还原峰, 而且峰电流大小与镍离子浓度有关, 表明这是二价镍离子的还原峰. 选择适当电势范围 ( $+0.7 \sim -1.0$  V), 对于  $\text{H}_2\text{SO}_4(0.5 \text{ mol/L})\text{-NiSO}_4(0.0454 \text{ mol/L})$  的溶液进行了常重力和超重力条件下不同扫描速度循环伏安测定, 结果如图 8 和 9. 从图 8 镍离子的还原峰可见, 在常重力时: (i) 峰电位与扫描速度无关; (ii) 峰电流  $i_p$  随扫描速度增大而变大; (iii) 每次阴极极化后再回扫时会出现明显的负向迟滞回线, 这些特征表明在所研究的极化范围内镍离子还原速度受扩散控制, 并为可逆过程.

超重力条件下的循环伏安曲线虽然较复杂, 但在较低扫描速度时仍呈现扩散控制特点的电位峰值. 峰电流  $i_p$  亦随扫描速度增大而变大, 与扫描速度的二次方根  $v^{1/2}$  成直线关系, 如图 10. 与常重力条件下相比, 相同扫描速度时峰电流明显增大, 而且峰电压随扫描速度增大而向

负向偏移, 说明了过程不可逆性的出现. 电流的振荡表明此时似乎有气体的释放, 但这种推断需要进一步的实验证实.

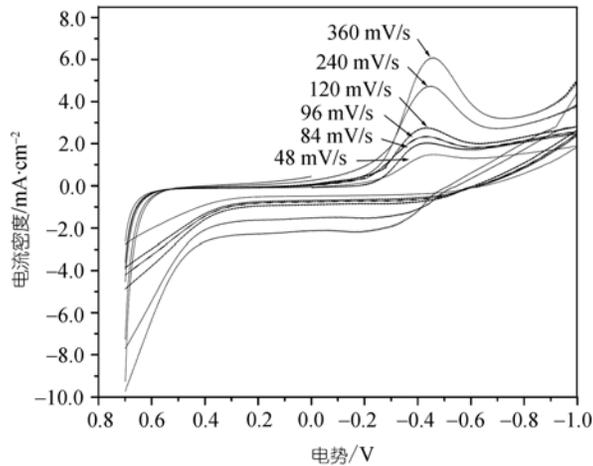


图8 常重力条件下硫酸镍溶液在不同扫描速度下的循环伏安曲线

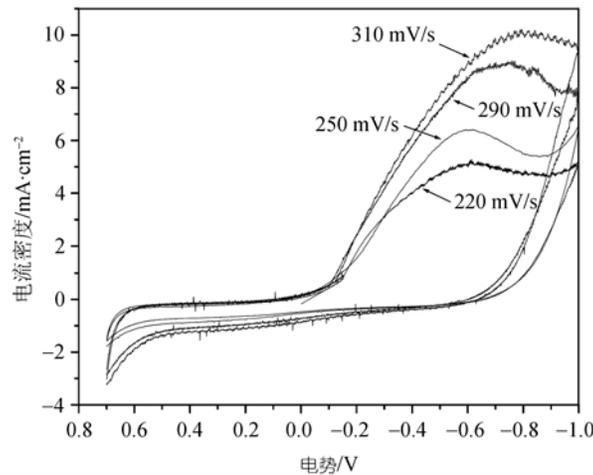


图9 超重力条件下硫酸镍溶液在不同扫描速度下的循环伏安曲线  $G=123$

根据Randles-Sevcik公式<sup>[8]</sup>:

$$i_p = 0.446 [(nF)^{3/2}/(RT)^{1/2}]D^{1/2}v^{1/2}C,$$

其中  $i_p$  为峰电流密度,  $n$  为电子转移数,  $F$  为法拉第常数,  $R$  为气体常数,  $D$  为扩散系数,  $v$  为扫描速度,  $C$  为离子浓度.

对常重力条件和超重力条件镍离子的扩散系数变化做定量对比, 发现在超重力场中镍离子扩散系数有超过 10 倍的增长, 当然此值存在一定误差, 因为峰电流包含有析氢电流的贡献. 虽然这只是一个近似的结果, 但是仍然可以定性地确定超重力对镍离子的扩散有显著的促进作用. 图 11 是固定扫描速度, 上述电解液体系在不同重力系数下的循环伏安曲线比较, 可以更进一步说明超重力显著地促进了镍离子的扩散.

#### 4 电极表面气泡形成及逸出分析

水溶液金属电沉积一般伴随着气体析出的电极副反应, 氯解和水电解制氢等是以气体析出为主的电极反应. 电极表面气泡的形成和逸出是影响电极反应超电压的主要因素之一, 对于金属电沉积, 还影响其气体杂质含量. 电极表面气泡生成的形核功:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V^* = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{P_0 + \rho(1+G)gh}{P_0} \Delta G_V,$$

其中  $r$  为气泡半径,  $\sigma$  为气体-溶液界张力,  $P_0$  为环境压力,  $\rho$  为溶液密度,  $g$  为重力常数,  $G$  为超重力系数,  $\Delta G_V$  为电极上吸附的氢原子  $H_{ad}$  生成单位标准体积氢气  $H_2$  的能量变化.

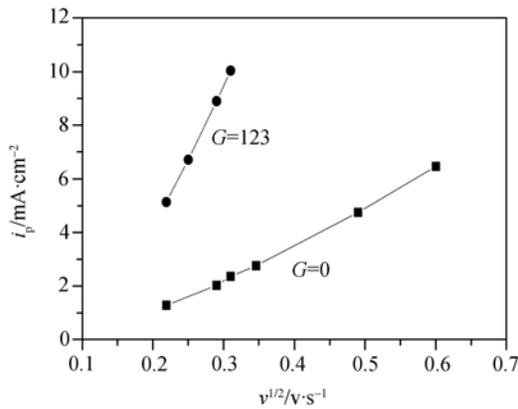


图 10 不同重力下峰电流与扫描速度关系

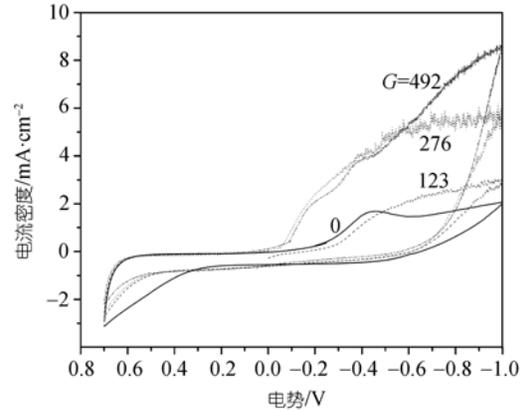


图 11 不同重力场中扫描速度为 60 mV/s 时电流-电位极化曲线

将上式对半径求导, 并令  $\partial \Delta G / \partial r = 0$ , 得到临界气泡生成半径:

$$r^* = \frac{-2\sigma}{\Delta G_V} \cdot \frac{P_0}{P_0 + \rho(1+G)gh}.$$

对于低浓度水溶液体系, 当超重力系数  $G=0$  时, 即常重力条件下, 气核形成临界半径:

$$r_0^* \approx -2\sigma / \Delta G_V,$$

而在超重力条件下, 气核形成临界半径:

$$r_G^* \approx -2\sigma / (1 + 0.1Gh) / \Delta G_V = r_0^* / (1 + 0.1Gh).$$

当溶液深度为 0.1 m 和超重力系数为 1000 时,  $r_G^* \approx 0.1r_0^*$ , 可见超重力条件下气泡临界形核半径显著降低. 由于气泡临界形核半径的降低, 析氢反应更容易进行. 此外, 从电极产生的气泡脱离电极表面, 对于同样大小的气泡, 超重力条件下气泡所受浮力是常重力的  $G$  倍, 即超重力条件下气泡更容易逸出. 从另一方面来说, 电极产生等量气体, 超重力条件下其体积仅为常重力的  $1/G$ . 上述诸多因素都说明, 电沉积金属生长面与溶液接触情况要比常重力条件好多, 这不仅是氢析出超电位降低的原因, 也是晶体生长缺陷少的原因.

图 12(a) 表示了离心力场条件下, 溶液中的气泡运动速度. 溶液中的气泡不仅沿圆周方向运动, 而且由于受浮力作用, 向圆心方向运动, 因此它的运动速度方向与圆周不成切线, 而是割线, 加速度方向不是向着圆心, 而是偏离圆心. 当气泡生成面向旋转方向时, 气泡很容易与析出面脱离, 其运动轨迹如图 12(b), 气泡与其生成面的接触时间很短. 当气泡生成面背向

旋转方向时, 只有当气泡上浮距离大于其生成面高度时, 气泡才脱离其析出面, 其运动轨迹如图 12(c), 与前一种情况相比, 气泡与其生成面的接触时间较长. 当然, 由于离心力的作用, 气泡上浮速度也很快, 气泡与其生成面的接触时间要比静止条件下小得多. 因此离心力场条件下电沉积金属箔氢含量低, 且当电场与旋转方向同向时, 即惯性力与电场同向时, 电沉积金属镍中氢含量更低.

如上关于电极表面气泡形成及逸出分析, 也可以定性解释图 7 的不同超重力系数和不同电流方向时的析氢伏安曲线测试结果.

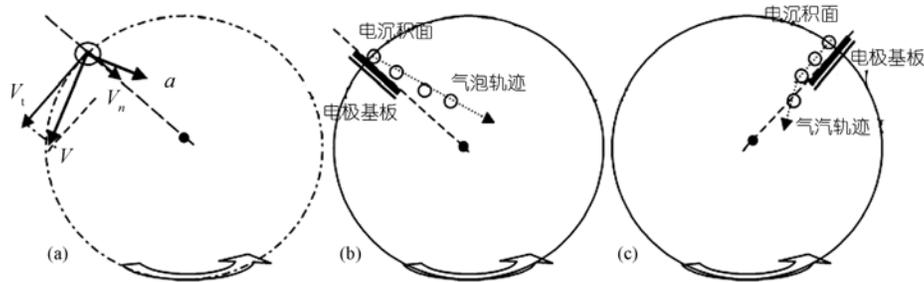


图 12 离心超重力条件下电极表面气泡动力轨迹

(a) 溶液中气泡运动速度; (b) 气泡生成表面面向旋转方向时的气泡运动轨迹; (c) 气泡生成表面背向旋转方向时的气泡运动轨迹

## 5 结论

重力场对电化学电极过程有着显著的影响, 本研究表明: (i) 超重力场促进析氢反应, 超重力系数越大, 析氢反应越快, 析氢过电位越小; (ii) 超重力场促进溶液中离子传质, 在相同电流密度条件下, 电解池电压随超重力系数增大而降低; (iii) 超重力条件电沉积镍箔, 镍箔晶粒尺寸和氢含量随超重力系数增大而减小, 材料组织缺陷显著减小, 韧性显著提高; (iv) 对于离心力场超重力环境条件下的电沉积, 电极反应及材料组织结构还与惯性力和电流方向有关, 惯性力与电流方向同向有利于获得组织结构致密的电沉积材料. 总之, 超重力条件对电化学反应及材料性能有显著影响, 超重力场条件下有可能制备出一些优异性能的电沉积材料.

## 参 考 文 献

- 1 Atobe M, Hitose S, Nonaka T. Chemistry in centrifugal field: Part I. Electrooxidative polymerization of aniline. *Electrochem Commun*, 1999, 1(7): 278—281 [\[DOI\]](#)
- 2 Cheng H, Scott K. An empirical model approach to gas evolution reaction in a centrifugal field. *J Electroanal Chem*, 2003, 544: 75—85 [\[DOI\]](#)
- 3 Atobe M, Murotani A, Hitose S, et al. Anodic polymerization of aromatic compounds in centrifugal fields. *Electrochem Acta*, 2004, 50(4): 977—984 [\[DOI\]](#)
- 4 Eftekhari A. Enhanced stability and conductivity of polypyrrole film prepared electrochemically in the presence of centrifugal forces. *Synthetic Met*, 2004, 142: 305—308
- 5 Gong Y, Guo Z, Lu W. Electroless copper coating on nickel foils in super-gravity field. *Mater Lett*, 2005, 59: 667—670 [\[DOI\]](#)
- 6 刘宇星, 郭占成, 卢维昌, 等. 电沉积制备镍箔的 SEM 形貌和抗拉强度. *过程工程学报*, 2004, 4(4): 340—346
- 7 Hammond C. *The Basics of Crystallography and Diffraction*. Oxford: Oxford University Press, 1997. 556
- 8 Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. New York: John Wiley and Sons Inc, 1980. 231