

УДК 621.793.7:669.14

В.С. Проценко, Ф.Й. Данилов, О.О. Васильєва, Ю.В. Поліщук, К.М. Сухий

ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ ОСАДЖЕННЯ ЗАЛІЗНИХ ПОКРИТТІВ ІЗ МЕТАНСУЛЬФОНАТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ

Український державний університет науки і технологій, м. Дніпро, Україна

Охарактеризовано процес електроосадження залізних покриттів із водних розчинів на основі метансульфонатного ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$) та сульфатного (FeSO_4) електролітів із метою розробки «зеленої» технології формування нанокристалічних покриттів з покращеними механічними й антикорозійними властивостями. Вплив ключових параметрів процесу (густини струму, температури та pH) оцінювали за виходом за струмом, мікроструктурою, мікротвердістю та корозійною стійкістю покриттів. При всіх інших однакових умовах вихід за струмом в метансульфонатному електроліті суттєво вищий, ніж у сульфатному, і сягає 95–96%. Поляризаційні вимірювання показали, що причиною суттєвого зростання виходу за струмом є вища перенапряга сумісної реакції виділення водню у ході осадження покриття із метансульфонатного середовища. Середній розмір кристалітів залізних покриттів, осаджених з метансульфонатного електроліту, знаходиться у межах від 55 до 80 нм, тоді як у сульфатному електроліті формуються покриття із субмікронним розміром кристалітів. Мікротвердість покриттів із метансульфонатного електроліту зростає від 461 до 477 кг/мм² із підвищенням густини струму від 5 до 25 А/дм², відповідно, суттєво перевищуючи значення, притаманні для покриттів із сульфатного розчину. Корозійні випробування в середовищі 3% NaCl продемонстрували суттєво більш позитивний потенціал корозії, нижчий корозійний струм і вищий поляризаційний опір для покриттів із метансульфонатного електроліту. Таким чином, використання метансульфонатного електроліту залізнення забезпечує високий вихід за струмом реакції осадження, підвищену мікротвердість та суттєве зростання антикорозійної стійкості одержуваних гальваноосадів, що робить його перспективним для нанесення захисних покриттів у корозійно-агресивних середовищах, а також відкриває нові можливості для відновлення вузлів та агрегатів авіаційної техніки.

Ключові слова: електроосадження, покриття, залізо, метансульфонатних електроліт, вихід за струмом, нанокристалічна структура, мікротвердість, корозійна стійкість.

DOI: 10.32434/0321-4095-2025-162-5-77-83

Вступ

Електроосадження металевих покриттів на основі заліза широко застосовується для підвищення довговічності та корозійної стійкості деталей машин, обладнання та конструкцій у різних галузях промисловості, зокрема у авіаційному,

автомобільному та енергетичному секторах. Залізні покриття забезпечують високу зносостійкість і антикорозійний захист, що є критично важливим для вузлів, які експлуатуються в агресивних середовищах чи під високими механічними навантаженнями [1,2]. Водночас електрохімічне

осадження заліза відзначається відносною простотою реалізації, можливістю регулювання морфології та властивостей покриттів шляхом зміни параметрів процесу (густини струму, температури, складу електроліту) та досить низькою собівартістю.

Традиційно для електроосадження заліза використовують кислі сульфатні, хлоридні або сульфаматні електроліти на основі солей Fe(II) [3–5]. Однак такі розчини характеризуються підвищеною токсичністю, корозійною активністю та, як правило, обмеженою продуктивністю через низький вихід за струмом та небажанні побічні реакції (наприклад, інтенсивне виділення водню) при високих густинах струму. Крім того, у традиційних сульфатних системах часто потрібне застосування буферів, поверхнево-активних речовин чи інших добавок для покращення електропровідності та експлуатаційних характеристик осаджених шарів, що підвищує складність і вартість технології.

У контексті розвитку «зелених» технологій останнім часом усе більшою популярністю користуються метансульфонатні електроліти (на основі метансульфонатів металів), які поєднують переваги високої електропровідності, біологічної розкладності та низької корозійності [6,7]. Метансульфонова кислота (МСК) є ефективним замінником традиційних мінеральних кислот завдяки високій розчинності солей металів, стійкості до окиснення та можливості досягнення значно вищих густин струму без помітного зниження виходу за струмом.

Наприклад, у роботі [8], присвяченій електроосадженню олова та сурми на титанові підкладки, показано, що метансульфонатні електроліти забезпечують рівномірні шари з мінімальними дефектами та підвищеною стійкістю до корозії у порівнянні з традиційними електролітами. Аналогічно [9], для осаження індію використано індій(III) метансульфонат у DMSO, і продемонстровано стабільне протікання осаження металу та можливість формування однорідних плівок із контрольованою морфологією. Були встановлені також закономірності електрохімічного осаження хрому з екологічно привабливих метансульфонатних електролітів на основі солей Cr(III) [10] та охарактеризовано особливості формування антифрикційних покриттів сплавами олово–свинець та олово–свинець–мідь з метансульфонатних систем [11].

Незважаючи на успішні приклади використання систем на основі МСК для осаження різних металів, дослідження електроосадження

залізних покриттів з метансульфонатних електролітів залишаються обмеженими. В одному з небагатьох досліджень [12] порівнюється поведінка осаження заліза у метансульфонатному та сульфатному електролітах: встановлено, що оптимальна концентрація $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ у водному розчині становить близько 1,25 моль/дм³ при рН 1,2–1,8; у цьому діапазоні досягається максимальний вихід за струмом і мінімальні втрати через водень або окиснення на Fe(II). Проте детального аналізу кінетичних аспектів, впливу густини струму, температури та складу електроліту на фізико-хімічні властивості покриттів, зокрема характеристики нанокристалічної структури, мікротвердість і корозійну стійкість у цьому контексті досі не проведено. Втім, сучасні роботи стосовно впливу добавок і умов електрохімічного синтезу свідчать, що навіть незначні зміни складу електроліту можуть суттєво змінювати морфологію, структуру та корозійну стійкість залізних покриттів [2].

Таким чином, актуальною є задача систематичного дослідження електроосадження заліза з метансульфонатних електролітів з метою розробки високопродуктивних, екологічно безпечних технологій формування нано- та мікроструктурних покриттів із покращеними механічними та антикорозійними властивостями. У даній роботі був виконаний порівняльний аналіз основних характеристик процесу осаження Fe-покриттів з метансульфонатного і сульфатного електролітів (вихід за струмом, кінетика парціальних електрохімічних реакцій) та ключових властивостей одержуваних гальваноосадів (особливості мікроструктури, мікротвердість, корозійна стійкість) з метою встановлення перспектив використання електролітів залізнення на основі сполук МСК для відновлення зношених поверхонь різноманітних вузлів і конструкцій.

Методика експерименту

Електроліти для осаження залізних покриттів готували з реактивів кваліфікації х.ч. і ч.д.а. шляхом розчинення їх у дистильованій воді. Зазначимо, що метансульфонат заліза(II) виготовляли за методикою, що описана у роботі [6]. Величину рН електролітів коригували додаванням певної кількості концентрованих розчинів натрій карбонату або відповідної кислоти (сульфатної чи метансульфонової).

Для електролітичного осаження використовували двоелектродну схему з гальваностатичним режимом електролізу (стабілізоване джерело живлення «Electronics», температура електроліту 25°C). При цьому катодом, на якому відбувалося осадження Fe-покриття, слугувала знежирена та

декапована пластина зі сталі (Ст3), закріплена у касеті з оргскла, а допоміжним електродом була сталева сітка. Тривалість електролізу підбирали таким чином, щоб товщина покриття становила близько 20 мкм.

Вихід за струмом обчислювали на підставі даних про приріст маси катодів з осадженим залізним покриттям і мідного кулонметра, що був увімкнений у електричний ланцюг послідовно.

Поляризаційні криві при дослідженні кінетики парціальних процесів при осадженні та при оцінюванні корозійної стійкості покриттів методом потенціодинамічної поляризації отримували за допомогою потенціостату «GAMRY Reference 3000» з вбудованим програмним забезпеченням. Ці експерименти проводили у термостатованій при 25°C триелектродній комірці з розділеними склянню діафрагмою електродними просторами. Робочим електродом слугувала Pt пластинка (видима площа поверхні 0,0028 дм²) з попередньо нанесеним на неї залізним покриттям з досліджуваного електроліту. Допоміжним електродом була платинова сітка. Вимірювання потенціалів проводили відносно насиченого хлорсрібного електрода порівняння. У статті потенціали переховані до шкали стандартного водневого електрода.

Визначення корозійної стійкості методом потенціодинамічної поляризації здійснювали при швидкості сканування потенціалу 2 мВ/с у розчині 3% NaCl при температурі 25°C. Величину швидкості корозії обчислювали на підставі визначеної з поляризаційних вимірювань густини струму корозії.

Дослідження методом дифракції рентгівського випромінювання здійснювали за допомогою дифрактометра ДРОН-3.0 у монохроматизованому CuK_α -випромінюванні. Мікротвердість покриттів вимірювали на приладі ПМТ-3.

Результати та обговорення

Важливою характеристикою процесу електроосадження є величина виходу за струмом цільової електрохімічної реакції. Вихід за струмом електролітичного осадження заліза зростає при підвищенні густини струму як для випадку сульфатного, так і метансульфонатного електролітів (рис. 1). За всіх інших ідентичних умов, вихід за струмом у електроліті на основі метансульфонатних солей заліза(II) є суттєво вищим, ніж в електроліті на основі сульфатних солей. Слід вказати до того ж, що з розчинів на основі МСК осаджуються блискучі покриття без додавання жодних буферних добавок або блискоутворювачів, тоді як з сульфатних електролітів відбувається

утворення сірих матових і неблискучих осадів.

Збільшення температури в обох типах досліджених електролітів призводить до зниження виходу за струмом реакції осадження заліза (рис. 2), що є небажаним. Втім ефект зниження виходу за струмом у метансульфонатному електроліті не так сильно виражений, як у сульфатному. Зазначимо, що при підвищеній температурі спостерігається прискорення реакції окислення іонів двовалентного заліза до тривалентного стану киснем повітря, що знижує стабільність розчину і веде до формування неякісних сірих покриттів з поганою адгезією до підкладки. Таким чином, осадження доцільно проводити при температурі, близькій до 25°C.

При зростанні рН розчину спостерігається підвищення виходу за струмом реакції осадження заліза (рис. 3). Це зростання більш суттєве у випадку сульфатного розчину у порівнянні з метансульфонатним. При найменшій з досліджених величин рН (1,0) вихід за струмом осадження заліза становить приблизно 90% і 8% у метансульфонатному і сульфатному електролітах, відповідно. Підвищення рН електроліту є вельми небажаним, оскільки при цьому значно пришвидшується реакція окислення іонів заліза(II) киснем повітря. Тому, на нашу думку, найдоцільніше використовувати метансульфонатний електроліт залізнення при рН, близьких до 1,3.

Відхилення виходу за струмом від теоретичного значення (100%) у випадку осадження

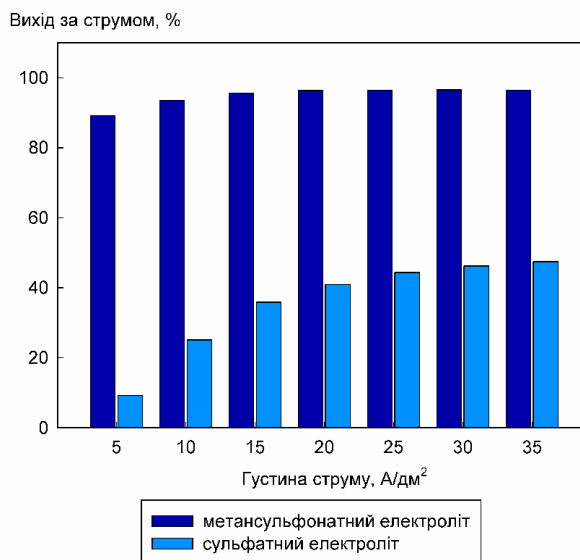
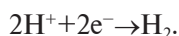
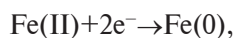


Рис. 1. Вихід за струмом реакції електроосадження заліза у сульфатному і метансульфонатному електролітах при різних густинах струму осадження (рН 1,3, температура 25°C, концентрація іонів Fe(II) 1,25 моль/дм³)

залізних покриттів із водних розчинів пов'язані, очевидно, з одночасним протіканням на катоді двох сумісних електродних процесів — розряду іонів двовалентного заліза і виділення водню:



Вихід за струмом, %

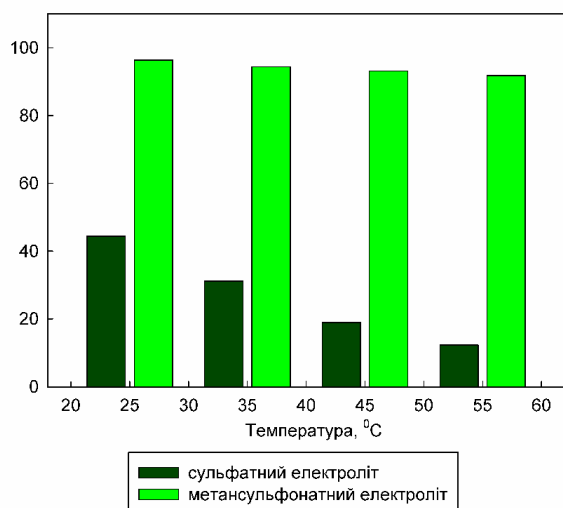


Рис. 2. Вихід за струмом реакції електроосадження заліза у сульфатному і метансульфонатному електролітах при різних температурах (густина струму 25 А/дм², рН 1,3, концентрація іонів Fe(II) 1,25 моль/дм³)

Вихід за струмом, %

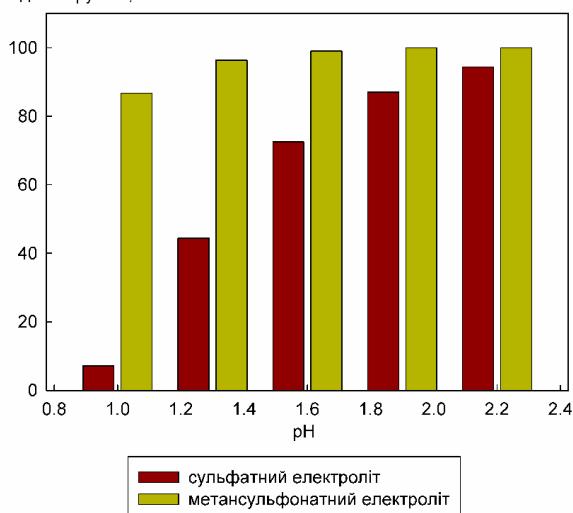


Рис. 3. Вихід за струмом реакції електроосадження заліза у сульфатному і метансульфонатному електролітах при різних рН (густина струму 25 А/дм², температура 25°C, концентрація іонів Fe(II) 1,25 моль/дм³)

Чим вища частка електрики, що витрачається на протікання реакції виділення водню, тим меншим буде вихід за струмом реакції осадження заліза.

Для з'ясування особливостей кінетики цих двох реакцій в сульфатному і метансульфонатному електролітах були отримані відповідні сумарні і парціальні поляризаційні криві (рис. 4).

Як видно, парціальні криві осадження заліза з обох типів електролітів практично збігаються і ключові відмінності спостерігаються у кінетиці виділення водню: перенапруга цього процесу у сульфатному електроліті суттєво нижча, ніж у метансульфонатному. Такі відмінності можуть бути пов'язані з різними хімічними властивостями МСК і сульфатної кислоти, а саме: сульфатна кислота, на відміну від метансульфонової, є двохосновною і іон гідрогенсульфату HSO_4^- , що утворюється за першою стадією дисоціації, далі відіграє роль донора протона у катодному процесі, сприяючи суттєвій деполаризації [12]. Саме цей ефект, на нашу думку, є відповідальним за нижчий вихід за струмом реакції осадження заліза у сульфатному розчині у порівнянні з ме-

$j \cdot 10^{-2}, \text{A/м}^2$

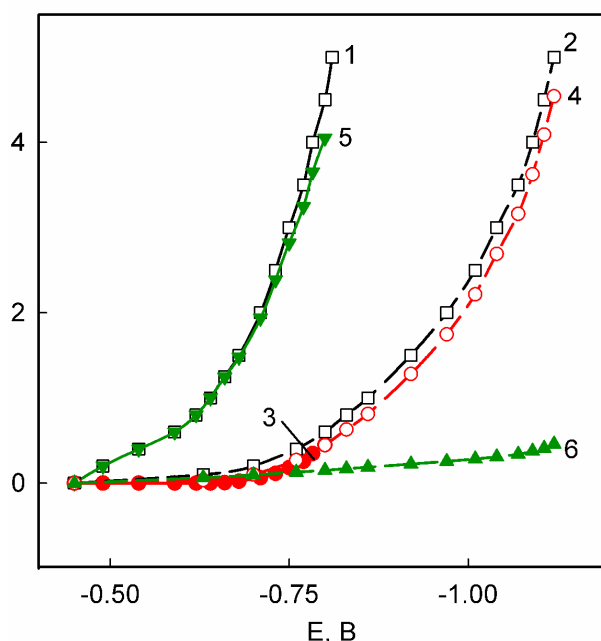


Рис. 4. Сумарні (1 і 2) і парціальні (3–6) поляризаційні криві при осадженні залізних покриттів.
3, 4 – парціальні криві реакції осадження заліза;
5, 6 – парціальні криві реакції виділення водню.
Криві 1, 3, 5 – сульфатний електроліт;
криві 2, 4, 6 – метансульфонатний електроліт;
рН 1,3; температура 25°C;
концентрація іонів Fe(II) 1,25 моль/дм³

тансульфонатним.

З характерного уширення піків на рентгєнівських дифрактограмах осаєдених покриттів впливає, що їх структура є нанокристалічною. Оцінювання середнього розміру нанокристалітів за допомогою рівняння Шєррєра (табл. 1) показало, що при збільшенні густини струму осаєдення розмір кристалітів заліза, осаєденного із метансульфонатного електроліту, зменшується від ≈ 80 до ≈ 55 нм. Зазначимо, що із сульфатного електроліту осаєднуються покриття із субмікронним розміром кристалітів.

У табл. 2 наведено дані про мікротвердість залієзних покриттів, що були електролітично осаєдені з сульфатних і метансульфонатних електролітів за різних катодних густин струму. Як видно, при зростанні катодної густини струму мікротвердість покриттів з сульфатного електроліту знижується, а з метансульфонатного електроліту – навпаки, зростає. За всіх інших однаєкових умов мікротвердість покриттів, осаєдених з метансульфонатного розчину, є вищою, що може бути пов'язано з їх нанокристалічною структурою [13].

Корозійна стійкість покриттів оцінювалась методом потенціодинамічної поляризації в 3% водному розчині NaCl (табл. 3). Покриття, одержане з метансульфонатного електроліту, продемонструвало суттєво більш позитивний потенціал корозії ($-0,44$ В) порівняно з сульфатним ($-0,68$ В), а також менший корозійний струм ($1,3$ мкА/см² і $6,1$ мкА/см², відповідно). Висоєке значення розрахованого поляризаційного опору ($5,8$ кОм·см²) для метансульфонатного покриття вказує на вищу стійкість до корозійного руйнування, що визначає низьку розраховану швидкість корозії ($\approx 0,015$ мм/рік). Таким чином, використання метансульфонатного електроліту забезпечує значне підвищення антикорозійної

стійкості залієзних покриттів. Збільшена стійкість до корозійного руйнування, напевне, пояснюється достатньо однорідною наноструктурою матеріалу, що запобігає утворенню великої кількості корозійних гальванієчних мікроелементів на поверхні [13].

Висновки

Здійєснено порівняння основних параметрів процесу осаєдення заліза та деяєких влаєстивостей отримуваних покриттів із метансульфонатного й сульфатного електролітів.

Виявлено, що при всіх інших однаєкових умовах вихід за струмом в метансульфонатному електроліті суттєво виєший, ніж у сульфатному. В метансульфонатному електроліті електроосаєдення рівномірних висоєкоякієсних покриттів може бути реалієзовано при виєщих робочих густинах струму, ніж у традиційних сульфатних. Отже, розроблені електроліти на основі метансульфонатних сполук Fe(II) характеризуються висоєкою продуктивністю.

Встановлено, що оптимальним є використання $1,25$ моль/дм³ водного розчину Fe(CH₃SO₃)₂ при рН 1,3 і температурі 25°C. Електроліт не потребує використання спеціальних добавок буферних і електропровідних речовин, а також поверхнево-активних речовин.

Показано, що з метансульфонатних електролітів залієзнення осаєднуються нанокристалієчні покриття, а їх мікротвердість і корозійна стійкість у середовиєщі 3% NaCl є виєщими, ніж у залієзних покриттів, виготовлєених з використанням сульфатних електролітів.

Таким чином, метансульфонатні електроліти залієзнення є вельми перспективними для електрохімієчного осаєдення залієзних покриттів при відновленні зноєсених поверхонь різноманієтних вуєзлів і конструкцій, зокрема у авіаєційній галузі.

Таблиця 1

Вплив густини струму осаєдення на середній розмір нанокристалітів у покритті залієзом, осаєденим з метансульфонатного електроліту (рН 1,3; температура 25°C; концентрація іонів Fe(II) $1,25$ моль/дм³)

Гуєстина струму, А/дм ²	Середній розмір кристалітів, нм
5	80
10	74
15	71
20	64
25	60
30	58
35	55

Таблиця 2

Вплив густини струму на мікротвердість залієзних покриттів, осаєдених з метансульфонатного і сульфатного електролітів, що мієстять $1,25$ М Fe(CH₃SO₃)₂ та $1,25$ М FeSO₄, відповідно. Температура 25°C, рН 1,3

Гуєстина струму, А/дм ²	Мікротвердість, кг/мм ²	
	сульфатний електроліт	метансульфонатний електроліт
5	280	461
10	290	470
15	270	475
20	265	477

Таблиця 3

Параметри корозійного руйнування залізних покриттів, осаджених з метансульфонатного і сульфатного електролітів, що містять 1,25 М $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ та 1,25 М FeSO_4 , відповідно, у агресивному середовищі 3% NaCl (25°C, природна аерація) за даними потенціодинамічної поляризації (температура електролітів залізнення 25°C, pH 1,3)

Електроліт	Корозійні параметри			
	потенціал корозії, В	густина струму корозії, мкА/см ²	поляризаційний опір, кОм·см ²	обчислена швидкість корозії, мм/рік
сульфатний	-0,68	6,1	1,2	0,070
метансульфонатний	-0,44	1,3	5,8	0,015

Подяка

Автори вдячні МОН України за фінансування даної роботи (номер держреєстрації НДР 0121U112807).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Izaki M.* Electrodeposition of iron and iron alloys. Chapter 11 // *Modern electroplating*. – 2010.
2. *Gimenez-Garcia I., Forner-Cuenca A.* Elucidating the influence of electrolyte additives on iron electroplating performance // *Electrochim. Acta*. – 2024. – Vol.498. – Art. No. 144509.
3. *Electrodeposition of iron in sulphate solutions / Diaz S.L., Calderon J.A., Barcia O.E., Mattos O.R.* // *Electrochim. Acta*. – 2008. – Vol.53. – P.7426-7435.
4. *Grujicic D. Pesic B.* Iron nucleation mechanisms on vitreous carbon during electrodeposition from sulfate and chloride solutions // *Electrochim. Acta*. – 2005. – Vol.50. – P.4405-4418.
5. *Influence of the electrodeposition parameters on surface morphology and local magnetic properties of thin iron layers / Jartych E., Jalochoowski M., Budzynski M.* // *Appl. Surf. Sci.* – 2002. – Vol.193. – P.210-216.
6. *Environmental benefits of methanesulfonic acid: comparative properties and advantages / Gernon M.D., Wu M., Buszta T., Janney P.* // *Green Chem.* – 1999. – Vol.1. – P.127-140.
7. *Walsh F.C., Ponce de Leon C.* Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueous methanesulfonic acid // *Surf. Coat. Technol.* – 2014. – Vol.259. – P.676-697.
8. *Ti/SnO₂-Sb₂O₃-TiO₂ electrodeposited from methanesulfonate electrolytes: preparation, properties, and performance / Zhang S., Yu C., Tan J., Wang Y., He Z.* // *Coatings*. – 2022. – Vol.12. – Art. No. 366.
9. *Indium electrodeposition from indium(III) methanesulfonate in DMSO / Monnens W., Deferm C., Binnemans K., Fransaeer J.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2020. – Vol.22. – P.24526-24534.
10. *Protsenko V.S., Kityk A.A., Danilov F.I.* Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from methanesulfonate solutions of Cr(III) salts // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* – 2014. – Vol.50. – P.384-389.
11. *Antifriction coatings of Pb-Sn-Cu alloy electrodeposited from methanesulphonate bath / Danilov F.I., Protsenko V.S., Vasil'eva E.A., Kabat O.S.* // *Trans. Inst. Met. Finish.* – 2011. – Vol.89. – P.151-154.
12. *Electrodeposition of Fe and composite Fe/ZrO₂ coatings from a methanesulfonate bath / Protsenko V.S., Vasil'eva E.A., Smenova I.V., Baskevich A.S., Danilenko I.A., Konstantinova T.E., Danilov F.I.* // *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* – 2015. – Vol.51. – P.65-75.
13. *A review of nanostructural aspects of metal electrodeposition / Bicelli L.P., Bozzini B., Mele C., D'Urzo L.* // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2008. – Vol.3. – P.356-408.

Надійшла до редакції 14.04.2025

ELECTRODEPOSITION OF IRON COATINGS FROM METHANESULFONATE ELECTROLYTE

V.S. Protsenko *, F.I. Danilov, O.O. Vasil'eva,
Yu.V. Polishchuk, K.M. Sukhyy

Ukrainian State University of Science and Technologies,
Dnipro, Ukraine

* e-mail: Vprotsenko7@gmail.com

The electrodeposition of iron coatings from aqueous solutions based on methanesulfonate ($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$) and sulfate (FeSO_4) electrolytes was investigated with the aim of developing a «green» technology for producing nanocrystalline coatings with enhanced mechanical and corrosion-resistant properties. The influence of key process parameters (current density, temperature, and pH) was assessed in terms of current efficiency, microstructure, microhardness, and corrosion resistance of the coatings. Under otherwise identical conditions, the current efficiency in the methanesulfonate electrolyte is significantly higher than in the sulfate one, reaching 95–96%. Polarization measurements indicated that the notable increase in current efficiency is due to the higher overpotential of the concurrent hydrogen evolution reaction during electrodeposition from the methanesulfonate medium. The average crystallite size of iron coatings deposited from the methanesulfonate electrolyte ranged from 55 to 80 nm, whereas submicron-sized crystallites were formed in the sulfate-based coatings. The microhardness of the coatings obtained from the methanesulfonate electrolyte increased from 461 to 477 kg/mm² with an increase in current density from 5 to 25 A/dm², significantly exceeding the values typical of coatings from the sulfate solution. Corrosion tests in 3% NaCl solution demonstrated a considerably more positive corrosion potential, lower corrosion current, and higher polarization resistance for coatings from the methanesulfonate electrolyte. Thus, the use of methanesulfonate electrolyte for iron plating ensures higher current efficiency, increased microhardness, and a significant improvement in the corrosion resistance of the resulting electroplated coatings, making it promising for protective applications in corrosive environments and opening up new opportunities for the restoration of components and assemblies in aviation equipment.

Keywords: electrodeposition; coating; iron; methanesulfonate electrolyte; current efficiency; nanocrystalline structure; microhardness; corrosion resistance.

REFERENCES

1. Izaki M. Electrodeposition of iron and iron alloys. In: Schlesinger M, Paunovic M, editors. *Modern electroplating*. 2010; chapter 11. doi: 10.1002/9780470602638.ch11.
2. Gimenez-Garcia I, Forner-Cuenca A. Elucidating the influence of electrolyte additives on iron electroplating performance. *Electrochim Acta*. 2024; 498: 144509. doi: 10.1016/j.electacta.2024.144509.
3. Diaz SL, Calderon JA, Barcia OE, Mattos OR. Electrodeposition of iron in sulphate solutions. *Electrochim Acta*. 2008; 53: 7426-7435. doi: 10.1016/j.electacta.2008.01.015.
4. Grujicic D, Pesic B. Iron nucleation mechanisms on vitreous carbon during electrodeposition from sulfate and chloride solutions. *Electrochim Acta*. 2005; 50: 4405-4418. doi: 10.1016/j.electacta.2005.02.013
5. Jartych E, Jalochofski M, Budzynski M. Influence of the electrodeposition parameters on surface morphology and local magnetic properties of thin iron layers. *Appl Surf Sci*. 2002; 193: 210-216. doi: 10.1016/S0169-4332(02)00474-9.
6. Gernon MD, Wu M, Buszta T, Janney P. Environmental benefits of methanesulfonic acid: comparative properties and advantages. *Green Chem*. 1999; 1: 127-140. doi: 10.1039/A900157C.
7. Walsh FC, Ponce de Leon C. Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueous methanesulfonic acid. *Surf Coat Technol*. 2014; 259: 676-697. doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.10.010.
8. Zhang S, Yu C, Tan J, Wang Y, He Z. Ti/SnO₂-Sb₂O₃-TiO₂ electrodeposited from methanesulfonate electrolytes: preparation, properties, and performance. *Coatings*. 2022; 12: 366. doi: 10.3390/coatings12030366.
9. Monnens W, Deferm C, Binnemans K, Franssaer J. Indium electrodeposition from indium(III) methanesulfonate in DMSO. *Phys Chem Chem Phys*. 2020; 22: 24526-24534. doi: 10.1039/D0CP03277H.
10. Protsenko VS, Kityk AA, Danilov F.I. Kinetics and mechanism of chromium electrodeposition from methanesulfonate solutions of Cr(III) salts. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2014; 50: 384-389. doi: 10.3103/S106837551405007X.
11. Danilov FI, Protsenko VS, Vasil'eva EA, Kabat OS. Antifriction coatings of Pb-Sn-Cu alloy electrodeposited from methanesulphonate bath. *Trans Inst Met Finish*. 2011; 89: 151-154. doi: 10.1179/174591911X12977017699347.
12. Protsenko VS, Vasil'eva EA, Smenova IV, Baskevich AS, Danilenko IA, Konstantinova TE, Danilov FI. Electrodeposition of Fe and composite Fe/ZrO₂ coatings from a methanesulfonate bath. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2015; 51: 65-75. doi: 10.3103/S1068375515010123.
13. Bicelli LP, Bozzini B, Mele C, D'Urzo L. A review of nanostructural aspects of metal electrodeposition. *Int J Electrochem Sci*. 2008; 3: 356-408.