

УДК 544.654.2

ВПЛИВ МЕТИЛСУЛЬФОНАТ-АНІОНА НА СТРУКТУРУ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНИХ КОБАЛЬТОВИХ ПОКРИВІВ

Ю. Є. СКНАР, Н. В. АМІРУЛЛОЄВА, І. В. СКНАР, Ф. Й. ДАНИЛОВ

Державний вищий навчальний заклад

"Український державний хіміко-технологічний університет", Дніпропетровськ

Вивчено структуру кобальтових покривів, одержаних електрохімічним способом із метилсульфонатного електроліту. Встановлено, що морфологія їх поверхні відрізняється від морфології поверхні осадів, нанесених із сульфатного електроліту, меншим розміром зерен і відсутністю у них певної форми. Рентгенофазними дослідженнями виявлено дві модифікації кобальту (α - і β -Co). Превалює гексагональний тип кристалічної решітки. Кристалічній решітці електролітичних осадів кобальту, одержаних із метилсульфонатного електроліту, властива значна кількість дефектів. Спотворена кристалічна структура з додатковими дефектами решітки і зниженою рухливістю дислокацій сприяє підвищенню мікротвердості кобальтових покривів. Встановлено, що метилсульфонатний і сульфатний електроліти різняться буферними властивостями.

Ключові слова: *метилсульфонатний електроліт, електроосадження, кобальтовий покрив, структура осадів.*

Електролітичні покриви кобальтом і його сплавами зацікавлюють через їх особливі магнетні властивості [1]. Кобальтові осадки виявляють перпендикулярну магнітну анізотропію, тому кобальт перспективний для створення нових магнето-оптичних інформаційних накопичувачів. Крім того, його покриви володіють досить високою твердістю і корозійною тривкістю. Кобальт, осаджений на нікелеву підкладку, проявляє електрокаталітичну активність до реакцій виділення кисню і водню в лужних розчинах.

Встановлено кореляцію між параметрами осадження покривів (рН, густина струму і температура) і їх магнетними властивостями (коерцитивна сила, залишкова намагнетченість, прямокутність петлі гістерезису). Проте такий підхід не завжди виправданий, оскільки зміна одного параметра електроосадження, як правило, викликає зміну кількох, які впливають на магнетну поведінку. Тому прогнозований синтез матеріалів з необхідними магнетними властивостями ускладнюється. Обґрунтованішим є послідовне встановлення зв'язку між умовами електроосадження покривів і їх структурними характеристиками (фазовий склад, дефектність кристалічної решітки, розмір зерна) та визначення кореляції між параметрами структури і фізико-хімічними властивостями.

Цілеспрямовано змінювати структуру електрохімічних покривів можна, міняючи умови електроосадження. Вплив електричних параметрів електроосадження кобальту на мікроструктуру і властивості нанокристалічних покривів вивчали раніше [2]. Досліджували [3] зміну структури кобальтових плівок залежно від густини струму осадження, кислотності електроліту і товщини покриву. Встановили, що за малих товщин плівки (до 50 nm) і рН електроосадження 7,1 формується структура з α - і β -фаз кобальту. Під час нанесення товстіших покривів формуються осадки α -Co. Зі зменшенням рН з 7 до 5 кобальт переходить з α - у β -фазу. Виявили [4], що розмір кристалітів і їхня орієнтація для сульфатного електроліту

Контактна особа: І. В. СКНАР, e-mail: juvena2011@gmail.com

залежить від перенапруження електроосадження кобальту. Для хлоридного така залежність відсутня. Отже, одним зі змінних параметрів електрохімічного осадження металевих покривів є аніонний склад електроліту. Традиційно електроосадження кобальту здійснюють зі сульфатного, хлоридного і сульфатного електролітів. Водночас сучасна гальванотехніка володіє новим видом електролітів на основі метилсульфонові кислоти [5, 6], що розширює можливості дослідників у пошуку оптимальних умов електроосадження покривів зі заданими властивостями. Враховуючи актуальність проблеми нанесення кобальтових покривів з прогнозованими властивостями, дослідимо структуру кобальтових осадів, одержаних із метилсульфонатних електролітів.

Методика експерименту. Гальванопокриви завтовшки $25 \pm 0,5 \mu\text{m}$ осаджували в діапазоні густин струму $0,2 \dots 10 \text{ A/dm}^2$ на мідну пластину площею 12 cm^2 з метилсульфонатних і сульфатних електролітів, що містять 1 mol/l іонів Co^{2+} , $0,7$ боратної кислоти і $0,3$ натрій хлориду. Метилсульфонат кобальту готували з карбонату кобальту і метансульфонові кислоти. Електроліз виконували за $\text{pH} 3 \pm 0,2$ і $T = 333 \pm 1 \text{ K}$. Як аноди використовували кобальтові пластини. Морфологію поверхні осадів досліджували електронним растровим мікроскопом РЕМ-106І, а їх структуру – рентгенівським дифрактометром ДРОН-3 у монохроматизованому $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні. Розміри кристалітів розраховували за формулою Селякова–Шеррера:

$$L = k \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta), \quad (1)$$

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання; β – розширення лінії зразка, обумовлене малими розмірами кристаліту; k – константа, близька до одиниці; θ – кут дифракції.

Мікротвердість за Вікерсом вимірювали приладом ПМТ-3 за навантаження $P = 100 \text{ g}$ і товщини покриву $25 \mu\text{m}$:

$$H = 1854 \cdot P / l^2, \quad (2)$$

де l – довжина діагоналі відбитка алмазної пірамідки, μm . Для потенціометричного титрування розчинів солей кобальту використовували універсальний іономір ЕВ-74 зі скляним електродом марки ЕСЛ-43-07.

Результати та їх обговорення. Електролітичні осадки кобальту, одержані з метилсульфонатного електроліту в діапазоні густин струму $0,2 \dots 10 \text{ A/dm}^2$, компактні та мають світло-сіре забарвлення. Морфологія їх поверхні (рис. 1) блокова, що є окремим випадком шаруватого росту осаду. Зіставлення морфології осадів, одержаних за густини струму 2 A/dm^2 із метилсульфонатного електроліту, з морфологією покривів, нанесених зі сульфатного, засвідчує, що в останньому грані їх зерен чіткі, розмір дещо більший, ніж сформованих у метилсульфонатному електроліті. Аналогічна картина зберігається і зі збільшенням густини струму електроосадження покривів.

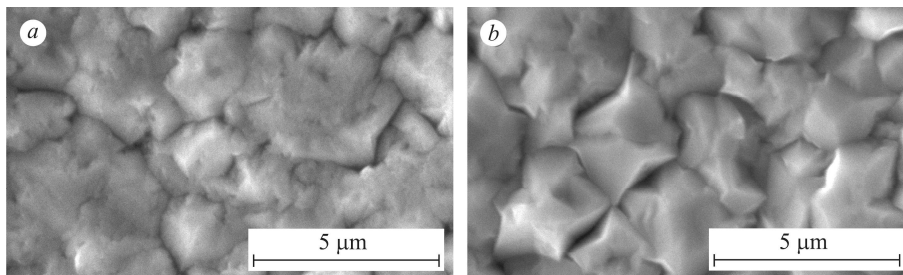


Рис. 1. Мікрофотографії поверхні осадів кобальту, одержаних із метилсульфонатного (а) і сульфатного (б) електролітів за $i = 2 \text{ A/dm}^2$.

Fig. 1. Micrographs of the surface of cobalt deposits derived from methanesulfonate (a) and sulfate (b) electrolytes at $i = 2 \text{ A/dm}^2$.

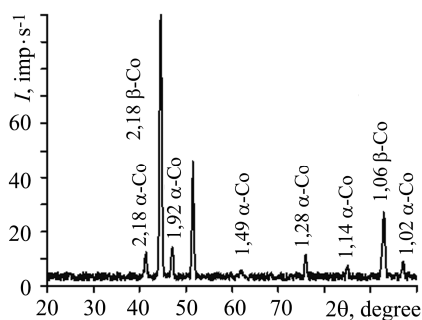


Рис. 2. Рентгенограма електролітичного осаду кобальту, одержаного із метилсульфонатного електроліту за $i = 2 \text{ A/dm}^2$.

Fig. 2. XRD pattern of electrolytic cobalt deposit obtained from methanesulfonate electrolyte at $i = 2 \text{ A/dm}^2$.

Рентгенофазові дослідження виявили, що в електролітичних осадах кобальту є дві його фазові модифікації α і β (рис. 2) зі значною перевагою гексагонального типу кристалічної решітки. Причому покриття, одержані із метилсульфонатного електроліту, містять меншу кількість β -фази проти осаджених зі сульфатного. Дещо відрізняється і параметр їх решітки: $3,5409 \text{ \AA}$ – для метилсульфонатного і $3,5446 \text{ \AA}$ – для сульфатного електролітів.

Слід зауважити, що кобальтові покриття, осажені із метилсульфонатного електроліту, мають менший розмір кристалітів і більшу густину дислокацій проти одержаних зі сульфатного (рис. 3). Очевидно, в першому випадку їх кристалічна решітка дефектніша. Зі збільшенням густини стру-

му осадження зменшується розмір кристалітів та підвищується густина дислокацій в осадах, нанесених з обох електролітів.

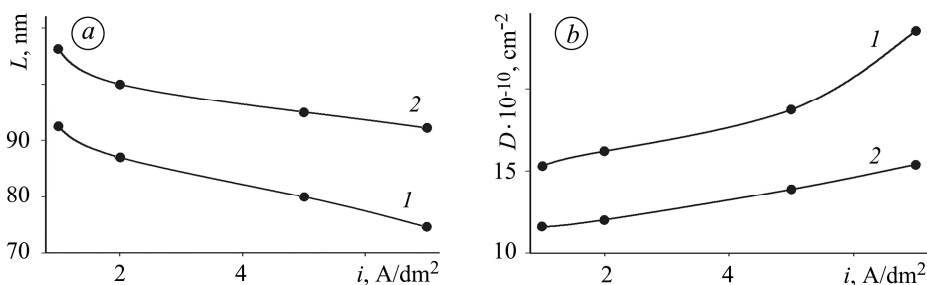


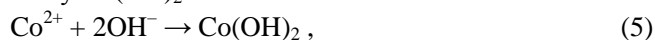
Рис. 3. Вплив густини струму на розмір кристаліту (a) і густину дислокацій (b) кобальтових покриттів, одержаних із метилсульфонатного (1) і сульфатного (2) електролітів.

Fig. 3. Effect of current density on the crystallite size (a) and dislocation density (b) in cobalt coatings, derived from methanesulfonate (1) and sulfate (2) electrolytes.

Оскільки сульфат- і метилсульфонат-аніони адсорбційно не активні, то структурні відмінності осадів пов'язані з кислотно-основними властивостями використовуваних електролітів. Електроосадження кобальту супроводжується катодним виділенням водню, внаслідок чого підвищується рН приелектродного простору:

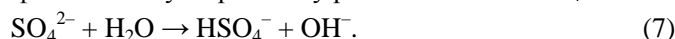


Через що поблизу електрода виникають сприятливі умови для утворення важкорозчинних сполук кобальту $\text{Co}(\text{OH})_2$ та CoO :



У сульфатному електроліті можливе формування важкорозчинних у воді основних сульфатів кобальту. Дослідження буферних властивостей перхлоратного, метилсульфонатного і сульфатного розчинів методом потенціометричного титрування виявило, що буферна ємність метилсульфонатного розчину трохи вища, ніж перхлоратного, і суттєво поступається сульфатному (рис. 4). Це обумовлено тим, що у водному розчині сульфат-аніон виникає внаслідок дисоціації двоосновної кислоти, тобто поліпшуються буферні властивості сульфатного електроліту,

пов'язані з гідролізом сульфат-аніона і утворенням у розчині аніона HSO_4^- :



Метилсульфонат-аніон є кислотним залишком сильної одноосновної кислоти, яка практично повністю дисоціює у воді, а отже, буферні властивості метилсульфонатного електроліту не проявляються. Таким чином, за однакових рН електроліту і концентрації буферного додатку боратної кислоти в сульфатному електроліті, на відміну від метилсульфонатного, присутні іони HSO_4^- , які володіють кислотними властивостями. Тому під час електроосадження кобальту із нього в приелектродному просторі гідроксид-іони, що утворюються за реакцією (4) $\text{HSO}_4^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, частково нейтралізуються. Таким чином, за однакових умов електроосадження кобальту із метилсульфонатного і сульфатного електролітів через різні буферні властивості, обумовлені особливостями аніонного складу, значення рН приелектродного простору в метилсульфонатному електроліті вище, ніж у сульфатному, а отже, і концентрація важкорозчинних оксидно-гідроксидних сполук кобальту, які формуються, наприклад, за реакціями (5) і (6), тут також вища. Оскільки кількість дисперсної фази, яка вбудовується в електролітичний покрив, залежить від її вмісту поблизу катода, то можна очікувати, що вищі концентрації $\text{Co}(\text{OH})_2$ і CoO в приелектродному просторі тут сприятимуть впровадженню в кобальтовий покрив більшої кількості домішок.

Враховуючи те, що одним з найважливіших чинників, які визначають морфологію поверхні та ефекти, пов'язані зі змінами структури гальванічних осадів, є домішки в розчині, можна припустити, що відмінності між покриттями кобальтом, одержаними із метилсульфонатного і сульфатного електролітів, обумовлені різною концентрацією золю оксидно-гідроксидних сполук кобальту в приелектродному просторі. Нанодисперсні частинки твердої фази адсорбуються на гранях росту кристалітів, змінюючи форму утворюваних зерен і структуру осаду. Адсорбуючись на межах зерен, ці частинки гальмують вихід дислокацій на поверхню, сприяючи підвищенню густини дислокацій кобальтових осадів. Внаслідок блокування домішками активних центрів катодної поверхні формуються кристаліти менших розмірів, що й зафіксовано на практиці (рис. 3).

Результати дослідження структури кобальтових покриттів корелюють з тими, що описують їх властивості. Зокрема, мікротвердість осадів, одержаних із метилсульфонатного електроліту, вища, ніж осаджених із сульфатного (рис. 5). Водночас покриття, осаджені із метилсульфонатного електроліту, мають менший розмір кристалітів і велику кількість дефектів кристалічної решітки. Через додаткові де-

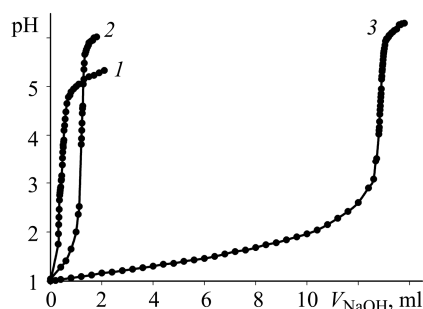


Рис. 4. Криві потенціометричного титрування розчином 1М NaOH електролітів, які містять: 1 – 1М $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$; 2 – 1М $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$; 3 – 1М CoSO_4 .

Fig. 4. Potentiometric titration curves for 1M $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ (1); 1M $\text{Co}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ (2); 1 M CoSO_4 (3) by 1M NaOH.

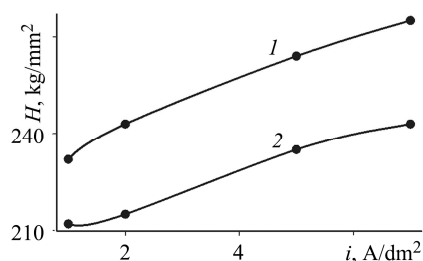


Рис. 5. Залежність мікротвердості кобальтових покриттів, одержаних зі метилсульфонатного (1) і сульфатного (2) електролітів, від густини струму.

Fig. 5. Dependence of cobalt microhardness of the coatings obtained from the methanesulfonate (1) and sulfate (2) electrolytes on current density.

фекти решітки і зниження рухливості дислокацій підвищується мікротвердість.

Оскільки α -фаза кобальту проявляє поліпшені магнетні властивості, ніж β -фаза, то підвищення її вмісту в осадах, нанесених із метилсульфонатного електроліту, поряд зі структурними змінами кобальтових покривів, має сприяти зростанню їх магнетних характеристик порівняно проти одержаних зі сульфатного електроліту.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що поверхня покривів, осаджених із метилсульфонатного електроліту, менш рельєфна і з меншим розміром зерен проти одержаних зі сульфатного. Електролітичні осади кобальту, які тут формуються, містять меншу кількість β -фази і більше дефектів кристалічної решітки, а також мають менший розмір кристалітів. Структура кобальту під час електролізу у цьому електроліті спотворюється через інтенсивне утворення важкорозчинних частинок $\text{Co}(\text{OH})_2$ і CoO в приелектродному просторі. Це пов'язано з незначними буферними характеристиками розчину. Структурні зміни позитивно впливають на мікротвердість та магнетні характеристики кобальтових покривів. Таким чином, їх електроосадження із метилсульфонатного електроліту дає можливість одержувати осади з підвищеною мікротвердістю.

РЕЗЮМЕ. Исследована структура кобальтовых покрытий, полученных электрохимическим способом из метансульфонатного электролита. Установлено, что морфология их поверхности отличается от морфологии поверхности осадков, нанесенных из сульфатного электролита, меньшим размером зерен и отсутствием у них определенной формы. Рентгенофазовые исследования выявили две модификации кобальта (α - и β -Co). Превалирует гексагональный тип кристаллической решетки. Кристаллическая решетка электролитических осадков кобальта, полученных из метансульфонатного электролита, имеет большее количество дефектов. Искаженная кристаллическая структура дополнительными дефектами решетки и сниженной подвижностью их дислокаций способствует увеличению микротвердости кобальтовых покрытий. Установлено, что метансульфонатный и сульфатный электролиты различаются буферными свойствами.

SUMMARY. The structure of cobalt coatings obtained by the electrochemical method from a methanesulfonate electrolyte is investigated. It is established that the surface morphology differs from the surface morphology of deposits from sulfate electrolyte by the smaller grain size and a lack of a specific shape in them. The X-ray diffraction studies show the presence of two modifications of cobalt (α - and β -Co). The predominant type is a hexagonal crystal lattice. Electrolytic cobalt deposits obtained from the methanesulfonate electrolyte are characterized by a considerable number of crystal lattice defects. Distortion of the crystal structure of the cobalt coating by the additional lattice defects and decreased dislocation mobility of these coatings, contributes to an increase in their microhardness. Difference between methanesulfonate and sulfate electrolytes is manifested by their buffering properties.

1. *Armyanov Stephan.* Crystallographic structure and magnetic properties of electrodeposited cobalt and cobalt alloys // *Electrochimica Acta.* – 2000. – № 45. – P. 3323–3335.
2. *A comparative study of electrodeposition techniques on the microstructure and property of nanocrystalline cobalt deposit / Su Fenghua, Liu Cansen, Zuo Qiyang, Huang Ping, Miao Menghe // Materials Chemistry and Physics.* – 2013. – № 139. – P. 663–673.
3. *Болтушкин А. В., Тоцицкий Т. А., Федосюк В. М.* Влияние условий электролитического осаждения на формирование столбчатой структуры пленок кобальта // *Электрохимия.* – 1989. – **25**, № 3. – С. 359–363.
4. *Effect of electrolysis factors on crystal orientation and morphology of electrodeposited cobalt / H. Nakano, K. Nakanara, S. Kawano, S. Oue, T. Akiyama, and H. Fukushima // J. Appl. Electrochem.* – 2002. – № 32. – P. 43–48.
5. *Данилов Ф. И., Скнар И. В., Скнар Ю. Е.* Электроосаждение сплава Ni–Fe из метансульфонатных электролитов // *Электрохимия.* – 2014. – **50**, № 3. – С. 326–331. (*Danilov F. I., Sknar I. V. and Sknar Yu. E.* Electroplating of Ni-Fe alloys from methanesulfonate electrolytes // *Russian J. Electrochem.* – 2014. – **50**, № 3. – P. 293–296.)
6. *Данилов Ф. И., Скнар И. В., Скнар Ю. Е.* Кинетика электроосаждения никеля из метансульфонового электролита // *Электрохимия.* – 2011. – **47**, № 9. – С. 1109–1116. (*Danilov F. I., Sknar I. V., and Sknar Yu. E.* Kinetics of nickel electroplating from methanesulfonate electrolyte // *Russian J. Electrochem.* – 2011. – **47**, № 9. – P. 1035–1042.)

Одержано 01.07.2015