

# Влияние стеариновой кислоты и 1-додекантиола на супергидрофобные свойства электрохимических медных покрытий, полученных в условиях диффузионных ограничений

В.Г. Глухов, И.Г. Ботрякова, Н.А. Поляков✉

Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН),  
РФ, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4  
*e-mail: grottopna@mail.ru*

**Аннотация.** Работа посвящена изучению возможности использования стеариновой кислоты и 1-додекантиола в качестве гидрофобизаторов для получения супергидрофобного покрытия. Стеариновая кислота наносилась из спиртового раствора, а 1-додекантиол как из спиртового раствора, так и из паров. Для тестирования гидрофобизаторов использовалось покрытие с дендритоподобной структурой, полученное из разбавленного сернокислого электролита меднения на предельном диффузионном токе, с последующим укреплением полученных структур тонким компактным слоем металла, осаждённым из того же электролита. Были оценены толщины получаемых слоёв стеариновой кислоты и 1-додекантиола, изучено влияние гидрофобизаторов на морфологию покрытия на микро- и субмикро- уровнях, измерены углы смачивания на полученных покрытиях и их устойчивость в коррозионно-агрессивной среде.

**Ключевые слова:** супергидрофобность, гидрофобизаторы, медь, защита от коррозии, стеариновая кислота, 1-додекантиол, электроосаждение

**Благодарности.** Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования Физическими методами исследования Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук за предоставленное оборудование.

**Конфликт интересов.** Поляков Н.А. является членом редакционной коллегии журнала «Практика противокоррозионной защиты» с 2018 г., но не имеет отношения к решению опубликовать данную статью. Статья прошла принятую в журнале процедуру рецензирования. Об иных конфликтах интересов авторы не заявляли.

## Effect of Stearic Acid and 1-dodecanethiol on the Superhydrophobic Properties of Electrochemical Copper Coatings Obtained under Diffusion Limitations

Vyacheslav G. Glukhov, Inna G. Botryakova, Nikolai A. Polyakov✉

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences (IPCE  
RAS),  
bld. 4, 31, Leninskiy pr., Moscow, 119071, Russian Federation  
*e-mail: grottopna@mail.ru*

**Annotation.** The work is devoted to the study of the possibility of using stearic acid and 1-dodecanethiol as hydrophobizers to obtain a superhydrophobic coating. Stearic acid was obtained from an alcoholic solution, 1-dodecanethiol both from an alcoholic solution and from vapors. To test hydrophobizers, a dendritic coating was used, obtained from a dilute copper plating sulfate electrolyte at the limiting diffusion current, followed by reinforcement the resulting structures with a thin layer of metal deposited at a low current. The thicknesses of the resulting layers of stearic acid and dodecanethiol-1 were estimated, the effect of hydrophobizers on the coating morphology at the micro- and submicro - levels was studied, the wetting angles on the resulting coatings and their stability in a corrosive-aggressive environment were measured.

**Keywords:** superhydrophobicity, hydrophobizers, copper, corrosion protection, stearic acid, dodecanethiol-1, electrodeposition

**Acknowledgments.** The authors express their gratitude to the Center for Collective Use of Physical Research Methods of the Federal State Budgetary Scientific Institution A.N. Frumkin Institute of

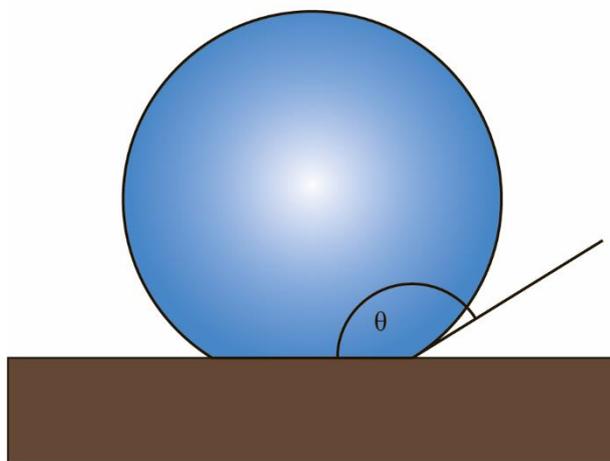
Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences for the provided equipment.

**Conflict of interest.** Polyakov N.A. has been a member of the editorial board of the journal “*Theory and Practice of Corrosion Protection*” since 2018, but was not involved in the decision to publish this article. The article passed the journal's peer review procedure. The authors declared no other conflicts of interest.

## Введение

Явление супергидрофобности часто наблюдается в живой природе. Это покрытые щетинками ножки водомерок, листья лотоса, лепестки роз, крылья цикад и бабочек и многое другое. Подобные водоотталкивающие поверхности способны к самоочищению, защищают от обледенения и коррозии, снижают сопротивление в трубах и, благодаря лиофильным свойствам, способны отделять частички масла от воды.

Общепринятой характеристикой сродства поверхности к жидкости считается угол смачивания  $\angle\theta$  (рис. 1). Угол смачивания – это угол, который образуется между касательной, проведённой к поверхности фазы жидкость – газ и твёрдой поверхностью с вершиной, располагающейся в точке контакта трёх фаз, условно измеряемый всегда внутри жидкой фазы [1].



**Рис. 1. Угол смачивания  $\angle\theta$**   
**Fig. 1. Contact angle  $\angle\theta$**

Если угол  $\angle\theta$  более  $90^\circ$  – поверхность считается гидрофобной, менее  $90^\circ$  гидрофильной, более  $150^\circ$  – супергидрофобной [2].

Угол смачивания, как видно из уравнения Юнга (1) [2], зависит от соотношения поверхностных энергий между тремя фазами: твёрдое/жидкое ( $\sigma_{sl}$ ), твёрдое/пар ( $\sigma_{sv}$ ) и жидкое/пар ( $\sigma_{lv}$ ):

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} . \quad (1)$$

При этом поверхностная энергия на границе твёрдое/жидкость ( $\sigma_{sl}$ ) зависит от мономолекулярного слоя на поверхности твёрдого тела, так как только он взаимодействует с жидкостью. Это позволяет увеличить угол смачивания нанесением тонкого слоя гидрофобизатора. В то же время, из литературных источников известно, что независимо от типа гидрофобизатора на данный момент на гладкой поверхности не удалось достичь угла смачивания, превышающего  $120^\circ$  [3, 4].

Достижение более высоких углов смачивания возможно на шероховатой поверхности, что объясняется соотношением Венцеля (2) [2]:

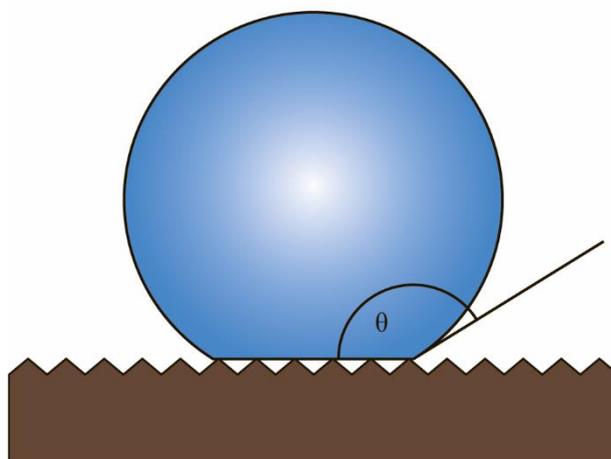
$$\cos \theta = \frac{S}{S_0} \cos \theta_0 = r \cos \theta_0, \quad (2)$$

где  $r$  – коэффициент шероховатости,  $S$  – истинная площадь поверхности,  $S_0$  – кажущаяся площадь поверхности.

Как видно из соотношения, если изначально поверхность была гидрофобной, её гидрофобные свойства усиливаются, если же гидрофильной – усиливается гидрофильность.

**При достижении критического значения шероховатости воде становится энергетически выгоднее образовать дополнительную гладкую поверхность с воздухом, вместо того, чтобы смачивать неровности поверхности. Тогда речь идёт о гетерогенном режиме смачивания (**

рис. 2), который описывается соотношением Касси-Бакстера (3) [2].



**Рис. 2. Угол смачивания  $\angle\theta$  при гетерогенном режиме смачивания**  
**Fig. 2. Contact angle  $\angle\theta$  for heterogeneous wetting conditions**

$$\cos \theta = f r \cos \theta_0 + f - 1, \quad (3)$$

где  $f$  – доля проекции смоченной площади на поверхность подложки с учётом частичного заполнения неровностей.

Супергидрофобность достижима только при гетерогенном режиме смачивания. Существуют разные способы достижения необходимой шероховатости: это и влажное травление [5, 6], и травление в плазме [7], лазерное текстурирование [8], химический синтез поверхностных наноструктур [9], нанесение на поверхность твёрдых частиц золь – гель методом [10], электрохимическое осаждение дендритоподобных покрытий [11, 12] и композитов [13].

На фоне остальных электрохимические методы достижения шероховатости отличаются сравнительной экономичностью, простотой внедрения (необходимое оборудование уже есть в распоряжении большинства профильных предприятий) и возможностью масштабирования.

Целью данной работы было исследование возможности формирования сравнительно механически устойчивых супергидрофобных покрытий на основе дендритных осадков меди и влияние стеариновой кислоты и 1-додекантиола, как гидрофобизаторов, на их свойства.

## **Методики экспериментов**

### *Формирование дендритных осадков меди*

Осаждение осадков меди проводили в гальваностатическом режиме в электролите следующего состава: 0,25 М  $\text{CuSO}_4$  (хч); 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (хч), приготовленном на дистиллированной воде.

Материалом рабочих электродов выступала медная фольга толщиной 0,2 мм, которую предварительно травили в 50% азотной кислоте.

В качестве анодов использовалась платиновая проволока или растворимые медные аноды.

Катодная плотность тока для получения дендритных осадков меди, на основе предварительно проведенных расчетов и исследований, выбиралась в диапазоне 0,25...0,5 А/см<sup>2</sup>, что соответствовало осаждению металла в условиях диффузионных ограничений.

Осаждение компактных слоев меди проводили в том же электролите при плотности катодного тока 0,01 А/см<sup>2</sup>.

### *Полировка меди*

Для полировки поверхности меди образцы из медной фольги 1x1 см обрабатывали при плотности анодного тока 20 А/дм<sup>2</sup> в течение 2...3 минут в электролите, состоящем из 85% ортофосфорной кислоты (хч) и 2 мл/л молочной кислоты (хч). В качестве катодов использовалась медь.

### *Гидрофобизация*

Для гидрофобизации полученных медных покрытий использовались растворы стеариновой кислоты (хч) и 1-додекантиола (98%) концентрацией 10 ммоль/л в этиловом спирте. Обрабатываемые образцы погружались в раствор на 20 минут, а затем высушивались в потоке тёплого воздуха.

1-додекантиол также наносился из паров. При комнатной температуре образцы подвешивали в бюксе с навеской 1-додекантиола так, чтобы полностью закрыть дно. Как будет ясно из исследований ниже, и при выдержке в парах 15 минут, и при выдержке 85 часов адсорбировался сопоставимый слой гидрофобизатора.

### *Исследование морфологии поверхности осадков*

Морфология поверхности покрытий исследовалась на сканирующем электронном микроскопе JSMU3 с анализатором WINEDS (Германия), а также с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) "SolverPro" (НТ-МДТ, Россия, г. Зеленоград).

### *Определение толщины слоя гидрофобизатора*

Для определения толщины слоя гидрофобизатора его наносили на полированную медь. Далее толщину гидрофобизатора определяли с помощью эллипсометрии и методом АСМ-скретчинга. В обоих случаях измерения проводили также для полированной меди без гидрофобизаторов.

В первом случае, толщину покрытий определяли с помощью эллипсометра Sentech SENresearch 4.0 SER 800 с быстродействующим монохроматором путем получения зависимостей значений эллипсометрических параметров  $\Psi$  и  $\Delta$  от длины волны в спектральном диапазоне от 349 до 800 нм при угле гониометра 70°. Для расчетов была использована двухслойная модель, включающая 1 слой Друде-Лоренца (Drude-Lorentz layer) и 1 слой Таук-Лоренца (Tauc-Lorentz layer). Параметры модели (толщина  $d$ , показатель преломления  $n^2$ ) по измеренным значениям  $\Psi$  и  $\Delta$  (т.н. называемая обратная задача эллипсометрии) определялись в соответствии с подобранной компьютерной программой математической моделью. Вычисленный результат считался действительным, если результат параметров физической модели соответствовал математической модели и не выходил за границы установленных погрешностей. В измерениях определялся слой оксида меди, который вычитали из

измерений образца, покрытого гидрофобизатором, чтобы определить истинную толщину плёнки последнего.

Во втором случае, сущность метода АСМ-скретчинга состояла в том, что на измеренном квадратном поле со стороной 5...10 мкм выбирался сравнительно ровный участок 2×2 мкм, с которого механически с помощью кантилевера счищался слой пленки гидрофобизатора, после чего проводилось повторное измерение большого участка и фиксировался перепад высот между неочищенной и очищенной поверхностью, который принимался за толщину слоя гидрофобизатора.

Эксперимент также проводился средствами атомно-силового микроскопа "SolverPro". Для непосредственно скретчинга использовался кантилевер NSG01 Golden silicon probes NT-MDT.

АСМ-измерения проводили на скорости 0,2 Гц (0,2 линии за секунду) в квадрате со стороной 5...10 мкм в полуконтактном режиме. Чтобы счистить слой гидрофобизатора с участка 2×2 мкм, переходили в контактный режим съёмки, а скорость увеличивали до 2 Гц (2 линий в секунду). Для очистки слоя гидрофобизатора съёмку поля 2×2 мкм проводили в данном режиме не менее 10 раз. Затем возвращались к полуконтактному режиму съёмки.

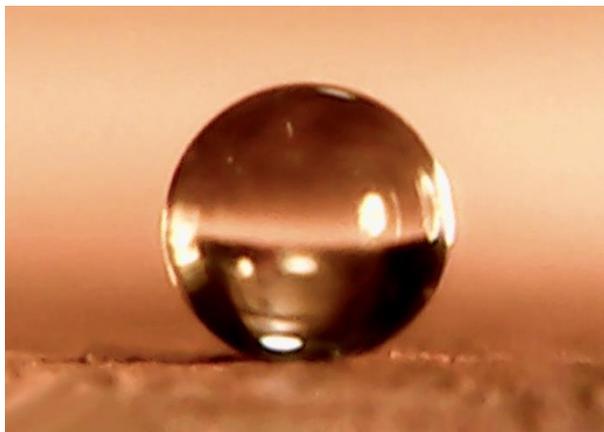
### **Экспериментальная часть**

В ходе данной работы необходимую для достижения супергидрофобности шероховатость получали осаждением дендритов меди на предельном диффузионном токе из разбавленного сернокислого электролита (0,25 М CuSO<sub>4</sub>; 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Было доказано, что при плотностях тока 0,25...0,5 А/см<sup>2</sup> при осаждении в течение 20...100 с достигается требуемая морфология поверхности – после обработки в спиртовом растворе стеариновой кислоты поверхность образцов становилась супергидрофобной.

**Наиболее оптимальным было получение осадка меди при плотности 0,25 А/см<sup>2</sup> в течение 50 с. После гидрофобизации стеариновой кислотой угол смачивания покрытия составлял 163,9°±1,9° (**

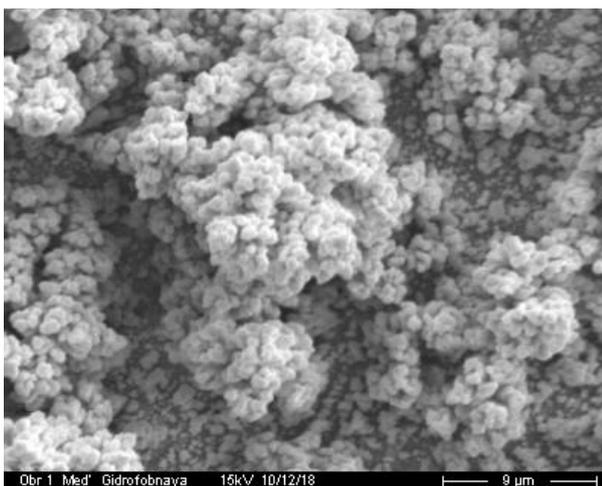
рис. 3).



**Рис. 3. Капля на супергидрофобном дендритном медном покрытии: 0,25 А/см<sup>2</sup>, 50 с, стеариновая кислота**

**Fig. 3. Droplet on superhydrophobic dendritic coating of copper: 0.25 A/cm<sup>2</sup>, 50 s, stearic acid**

Как можно видеть из СЭМ-изображений, покрытие действительно обладает развитой шероховатостью и представлено дендритами меди (рис. 4).

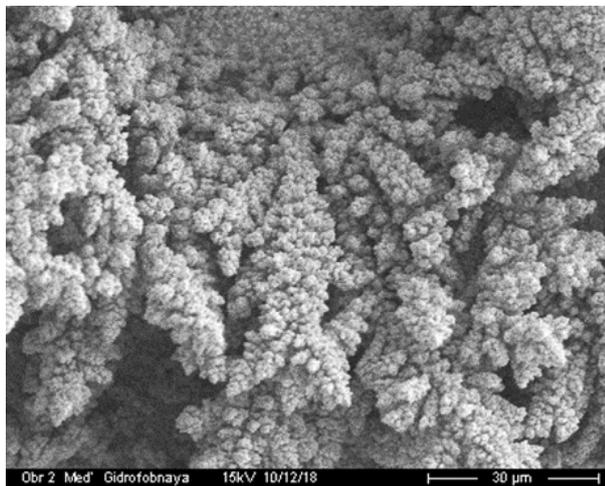


**Рис. 4. СЭМ-изображение дендритного осадка меди: 0,25 А/см<sup>2</sup>, 50 с**

**Fig. 4. SEM-image of dendritic copper coating: 0.25 A/cm<sup>2</sup>, 50 s**

Несмотря на развитую морфологию, получаемую при осаждении подобных структур, они обладают существенным недостатком, связанным с особенностями их фрактального роста: на узком основании дендрита находятся его разветвлённые «ветви» (

рис. 5), что приводит к низкой механической прочности покрытия.



**Рис. 5. СЭМ-изображение под наклоном дендритов меди ( $0,25 \text{ A/cm}^2$ , 50 с)  
Fig. 5. Tilted SEM-image of copper dendrites ( $0.25 \text{ A/cm}^2$ , 50 s)**

Частично решить эту проблему удалось за счёт укрепления дендритов осаждением тонкого компактного слоя меди из того же электролита при плотности тока  $0,01 \text{ A/cm}^2$  в течение 20 с. Средний угол смачивания покрытий при этом снижался всего лишь на  $1^\circ$ , что находится в пределах погрешности (рис. 6).

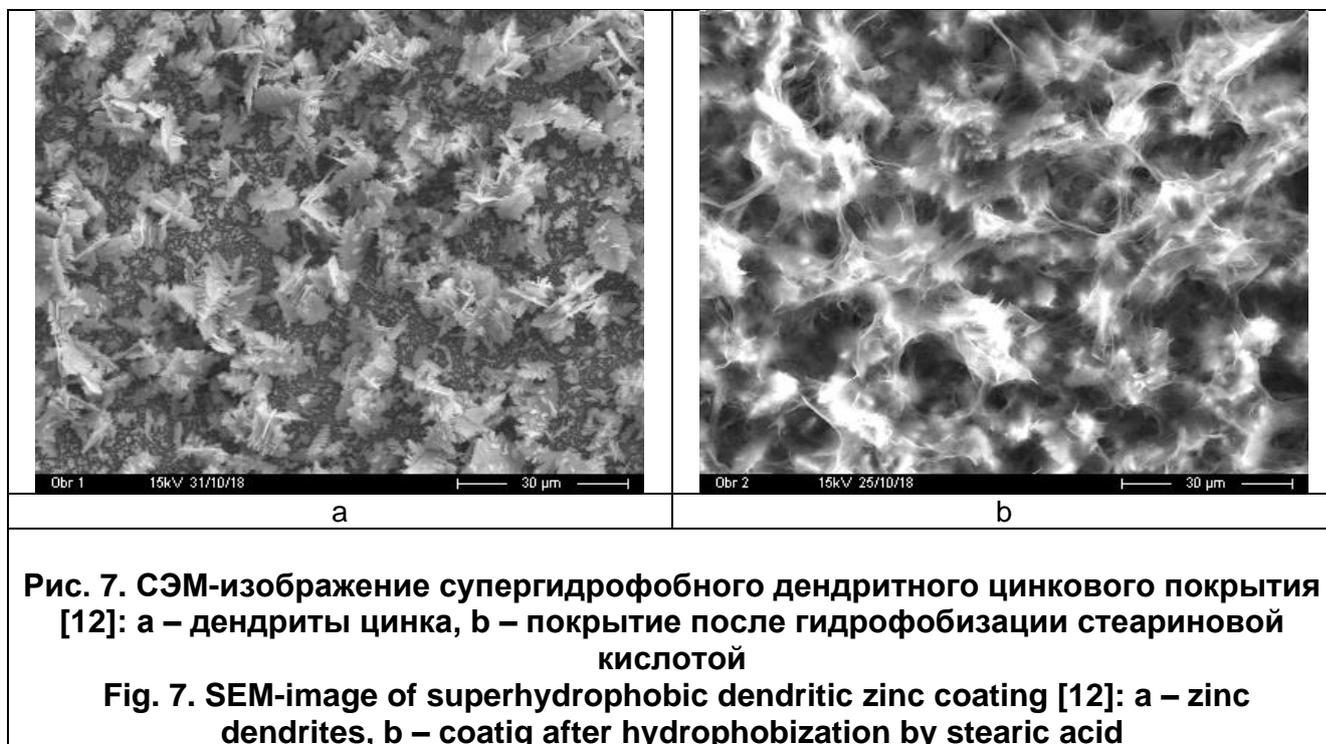


**Рис. 6. Капля на супергидрофобном дендритном покрытии, укрепленном компактным слоем меди:  $0,25 \text{ A/cm}^2$ , 50 с +  $0,01 \text{ A/cm}^2$ , 20 с, стеариновая кислота  
Fig. 6. Droplet on superhydrophobic dendritic coating, reinforced with a compact layer of copper:  $0.25 \text{ A/cm}^2$ , 50 s +  $0.01 \text{ A/cm}^2$ , 20 s, stearic acid**

Для проверки механической прочности дендритные покрытия опускали в 100% этиловый спирт и при полном смачивании подвергали обработке ультразвуком в течение 5 с. Обычное покрытие разрушалось – дендриты осыпались, обнажая гладкую подложку, покрытие с укрепленными дендритами оставалось целым и после нанесения стеариновой кислоты становилось супергидрофобным.

Помимо режима осаждения на морфологию супергидрофобного покрытия (и как следствие его функциональные свойства) влияет и адсорбция гидрофобизатора на поверхности. В качестве примера может служить адсорбция стеариновой кислоты на дендритах цинка, как видно на

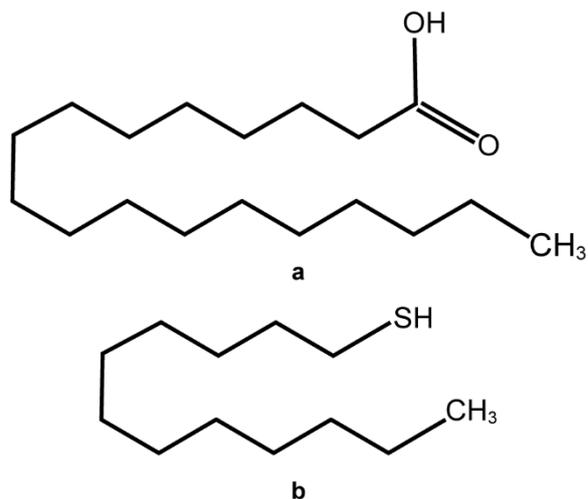
рис. 7 [11].



В данном случае гидрофобизатор значительно изменяет морфологию покрытия, образуя на поверхности «вуалеобразный» слой, хорошо различимый даже на микроуровне. Однако это не всегда так.

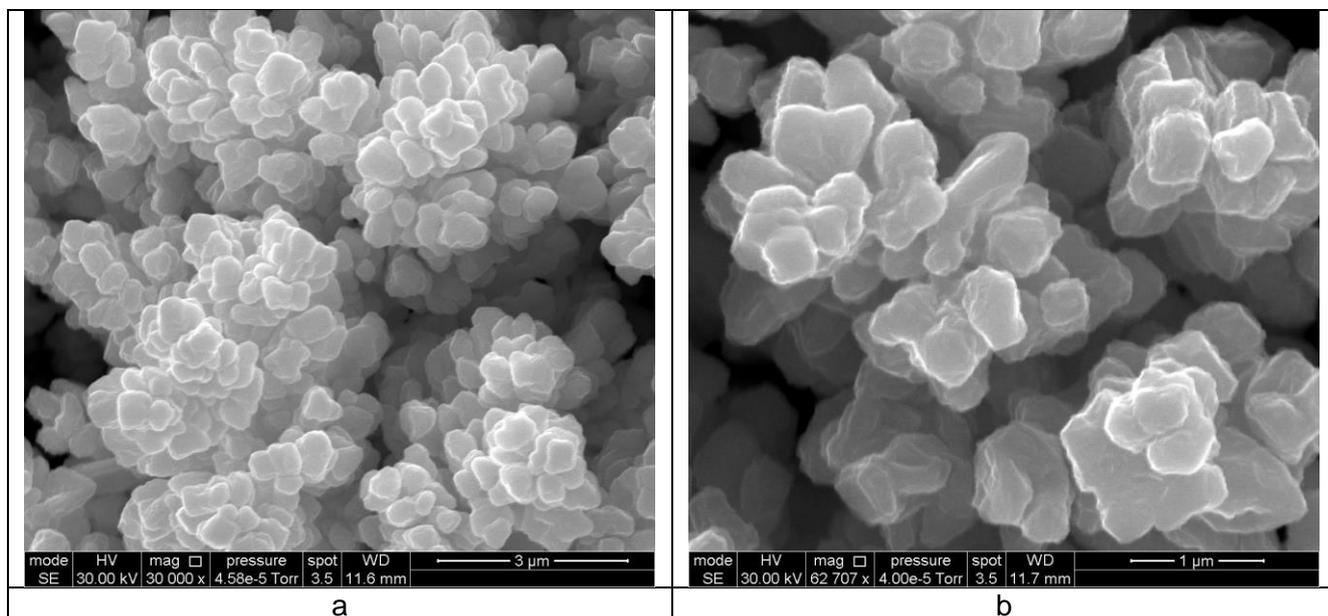
**В нашем случае на укрепленное дендритное покрытие меди наносили два вида гидрофобизаторов: стеариновую кислоту и 1-додекантиол (**

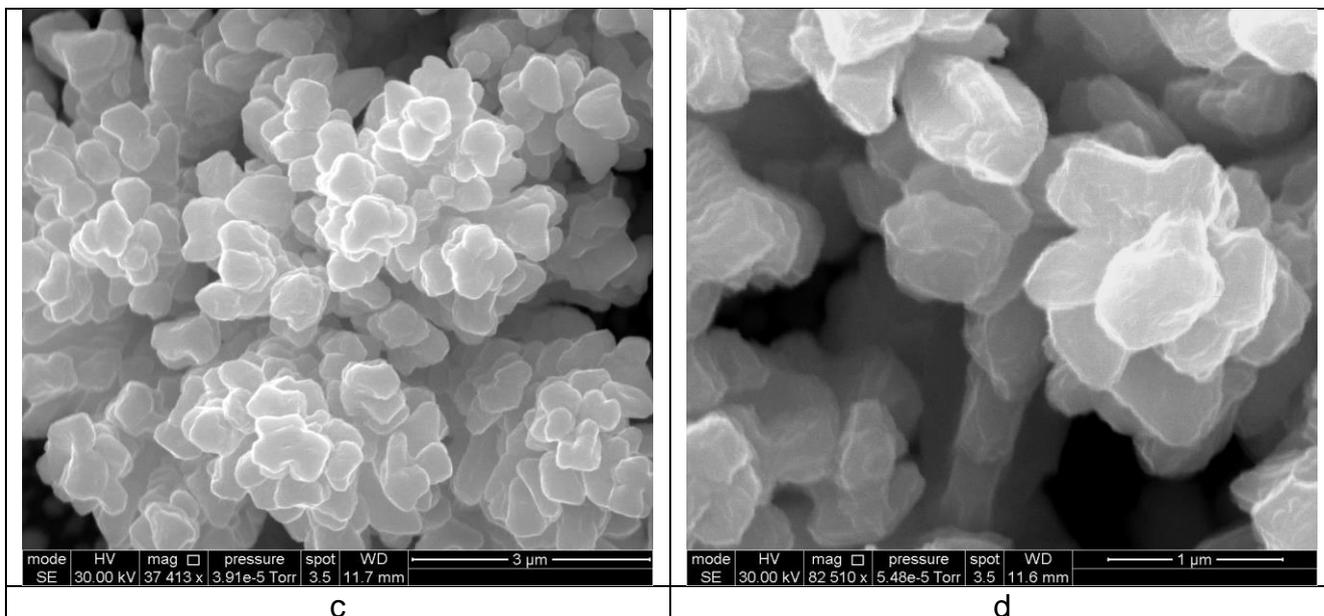
рис. 8). Стеариновую кислоту только из спиртового раствора, 1-додекантиол – как из спиртового раствора, так и из паров.



**Рис. 8. Структурные формулы гидрофобизаторов: а – стеариновая кислота, б – 1-додекантиол**  
**Fig. 8. Structural formulas of hydrophobizators: a – stearic acid, b – 1-dodecanethiol**

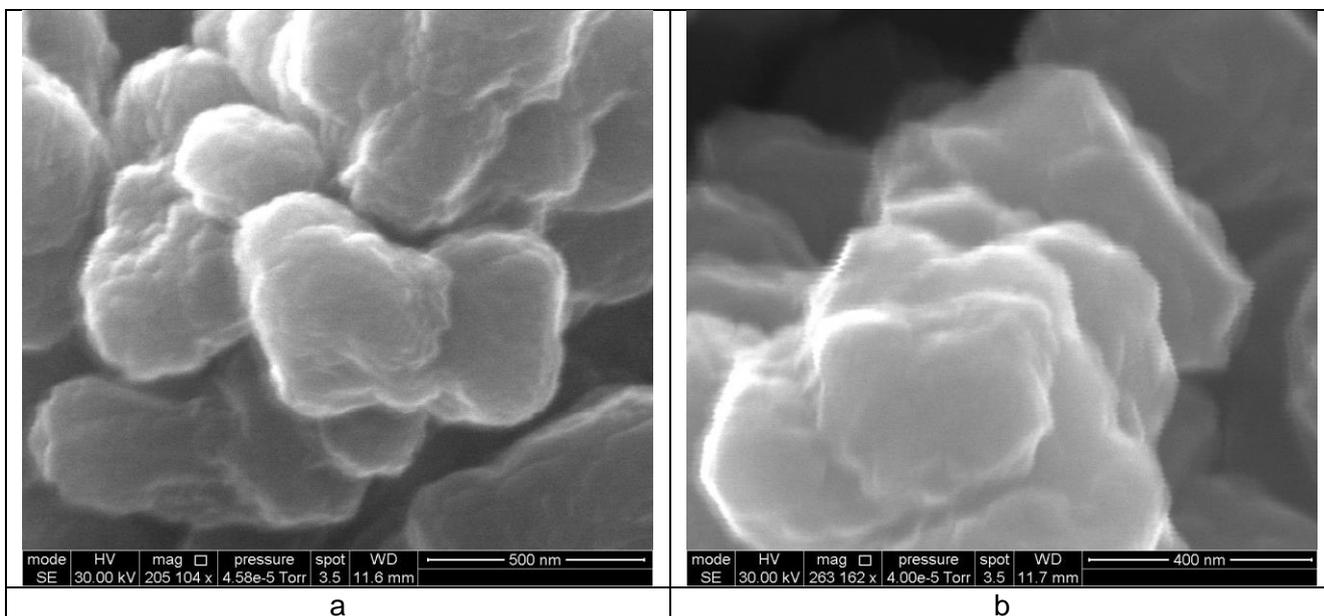
Согласно СЭМ-изображениям в случае меди влияния гидрофобизаторов на морфологию поверхности зафиксировать не удалось ни на микро- (рис. 9), ни на субмикронном уровне (рис. 10).

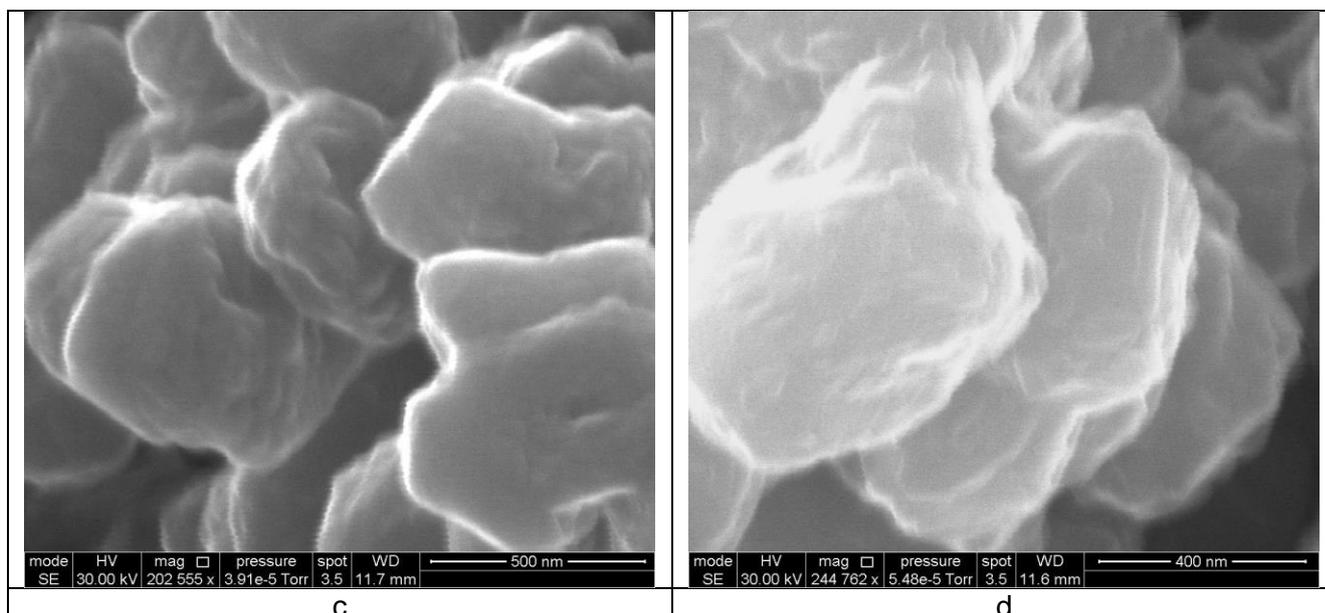




**Рис. 9. СЭМ-изображения на микроуровне супергидрофобного дендритного покрытия ( $0,25 \text{ A/cm}^2$ ,  $50 \text{ с} + 0,01 \text{ A/cm}^2$ ,  $20 \text{ с}$ ), обработанного: а – в спиртовом растворе стеариновой кислоты, б – в спиртовом растворе 1-додекантиола, с – в парах 1-додекантиола, d – покрытие без гидрофобизатора**

**Fig. 9. SEM images at the microlevel of a superhydrophobic dendritic coating ( $0.25 \text{ A/cm}^2$ ,  $50 \text{ s} + 0.01 \text{ A/cm}^2$ ,  $20 \text{ s}$ ) with treatment: a – alcoholic solution of stearic acid, b – alcoholic solution of 1-dodecanethiol, c – 1-dodecanethiol- vapor, d – coating without hydrophobizer**





**Рис. 10. СЭМ-изображения на субмикронном уровне супергидрофобного дендритного покрытия ( $0,25 \text{ A/cm}^2$ , 50 с +  $0,01 \text{ A/cm}^2$ , 20 с), обработанного: а – в спиртовом растворе стеариновой кислоты, б – в спиртовом растворе 1-додекантиола, с – в парах 1-додекантиола, d – покрытие без гидрофобизатора**  
**Fig. 10. SEM-images at submicron level of a superhydrophobic dendritic coating ( $0,25 \text{ A/cm}^2$ , 50 s +  $0,01 \text{ A/cm}^2$ , 20 s) with treatment: a – alcoholic solution of stearic acid, b – alcoholic solution of dodecanethiol-1, c – 1-dodecanethiol vapor, d – coating without hydrophobizator**

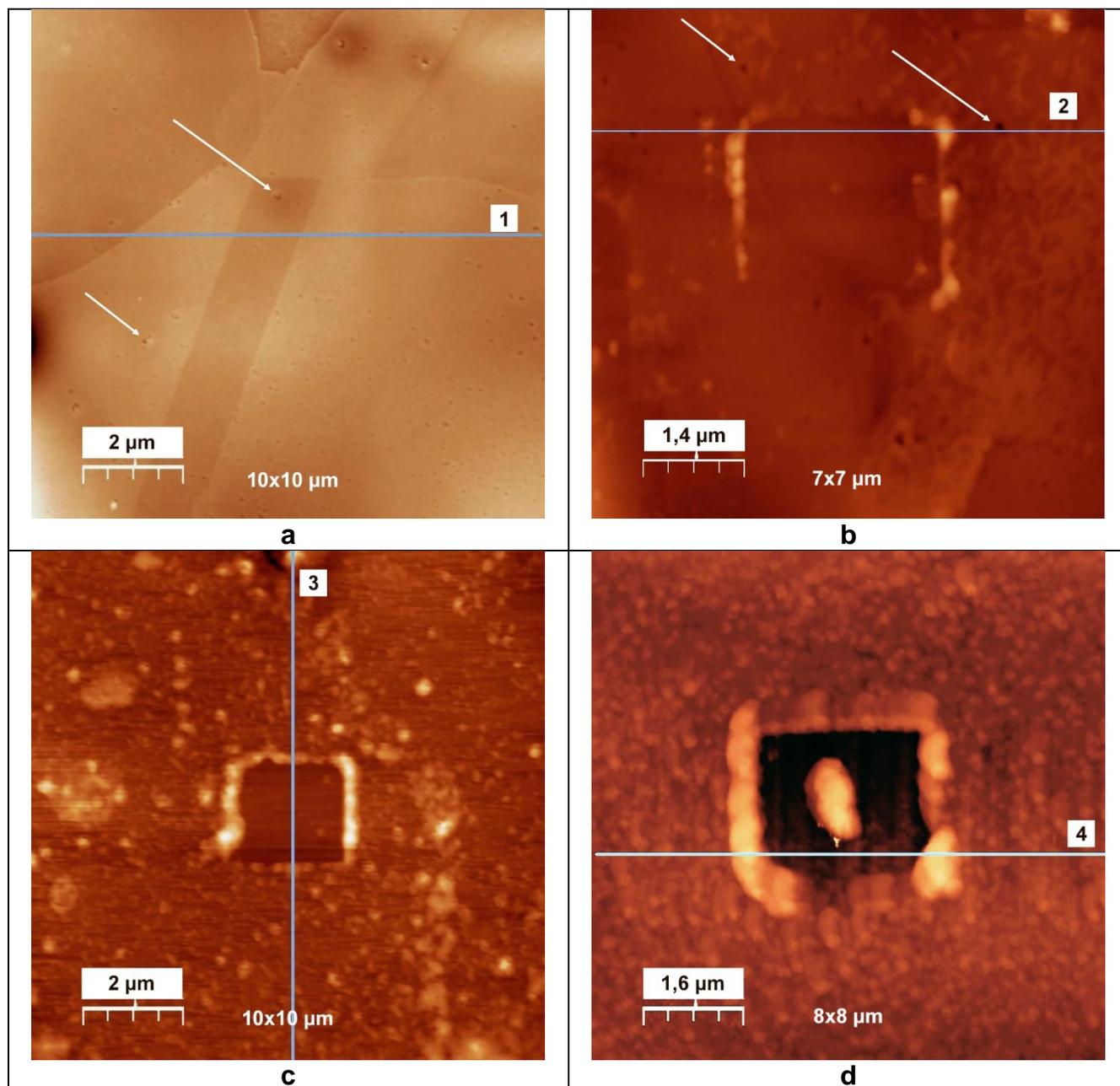
Опираясь на СЭМ-изображения, можно предположить, что плёнки гидрофобизаторов не должны превышать нескольких десятков нанометров, а возможно представляют собой адсорбированные слои и меньшей толщины.

В частности, по данным эллипсометрии полированных медных образцов, обработанных в парах 1-додекантиола или в спиртовом растворе стеариновой кислоты, толщина слоя гидрофобизатора составляет около 10 нм, что, по-видимому, достаточно для придания супергидрофобных свойств дендритной поверхности осадка меди.

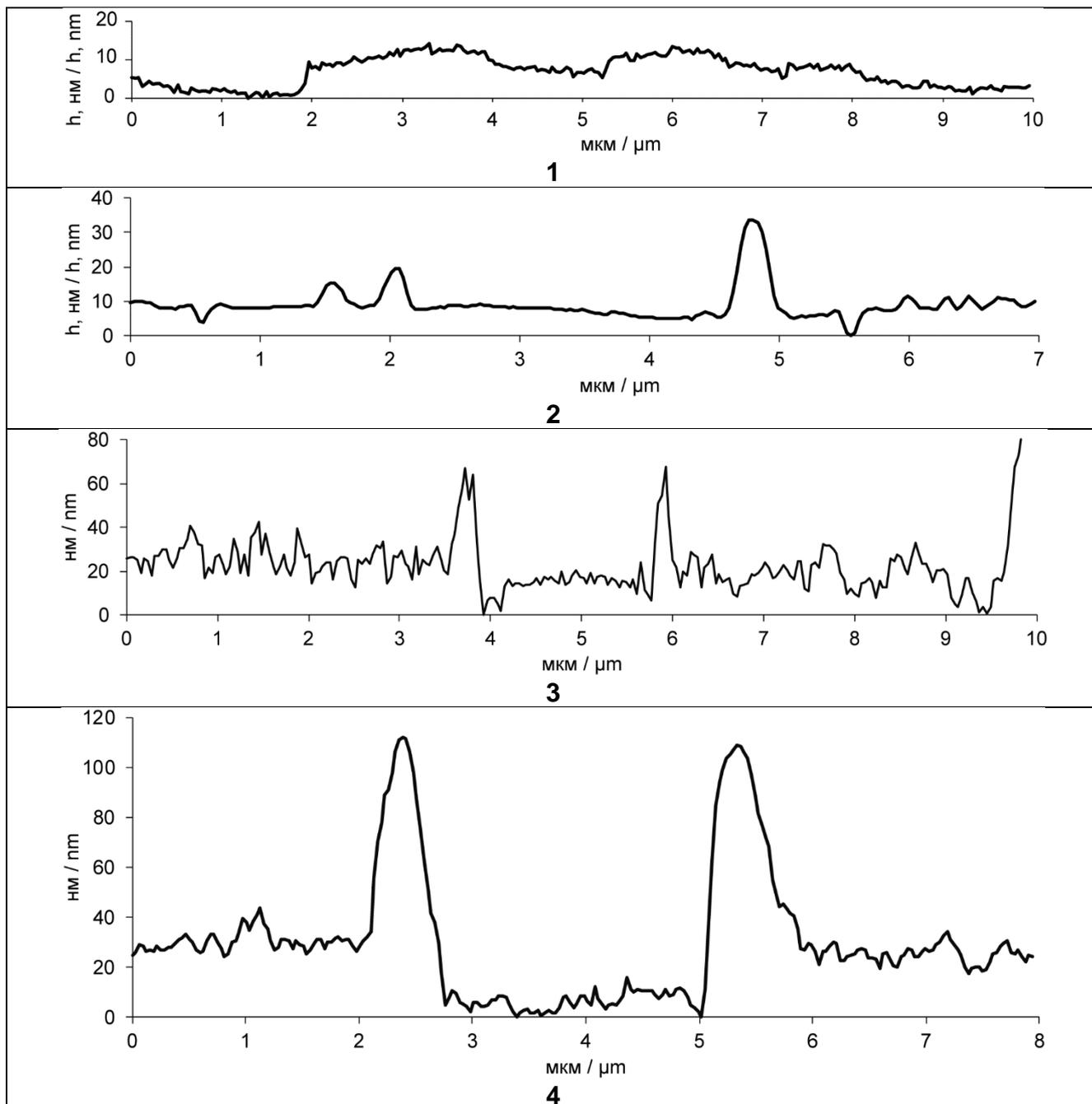
Чтобы исключить вероятный вклад оксидов меди в оценку толщины пленки гидрофобизаторов методом эллипсометрии, были проведены также сравнительные исследования толщин пленок методом АСМ-скретчинга. В качестве объектов исследования в этом случае выступали также полированные образцы меди, обработанные различными гидрофобизаторами.

**Примеры АСМ-изображений результатов скретчинга приведены на рис. 11 и соответствующие им профили – на рис. 12. Как не трудно заметить по перепадам высот на профилях, полученных для образцов полированной меди, обработанной в парах 1-додекантиола в течение 15 минут (рис. 11с) и 85 часов (рис. 11d), толщина слоя гидрофобизатора составляет порядка 10...20 нм. В то время как в случае со стеариновой кислотой, осажденной из спиртового раствора, толщина слоя не превышает 10 нм. Таким образом, полученные данные согласуются с результатами эллипсометрии. Дополнительно разницу**

между гидрофобизаторами иллюстрирует тот факт, что точечные дефекты, которые образуются при полировке меди (рис. 11а, обозначены стрелками), также можно наблюдать и на образце, покрытом стеариновой кислотой (рис. 11b, обозначены стрелками), в то время как на образцах, покрытых 1-додекантиолом, таких дефектов не наблюдается, т.к., предположительно, они перекрываются гидрофобизатором.



**Рис. 11. АСМ-изображения результатов скретчинга на полированной меди, обработанной: а – без гидрофобизатора, b – в спиртовом растворе стеариновой кислоты, с – в парах 1-додекантиола в течение 15 минут, d – в парах 1-додекантиола в течение 85 часов**  
**Fig. 11. AFM images of the results of scratching on polished copper: a – without hydrophobizator, b – treated in an alcoholic solution of stearic acid, c – treated in vapor of 1-dodecanethiol for 15 minutes, d – treated in vapor of 1-dodecanethiol for 85 hours**

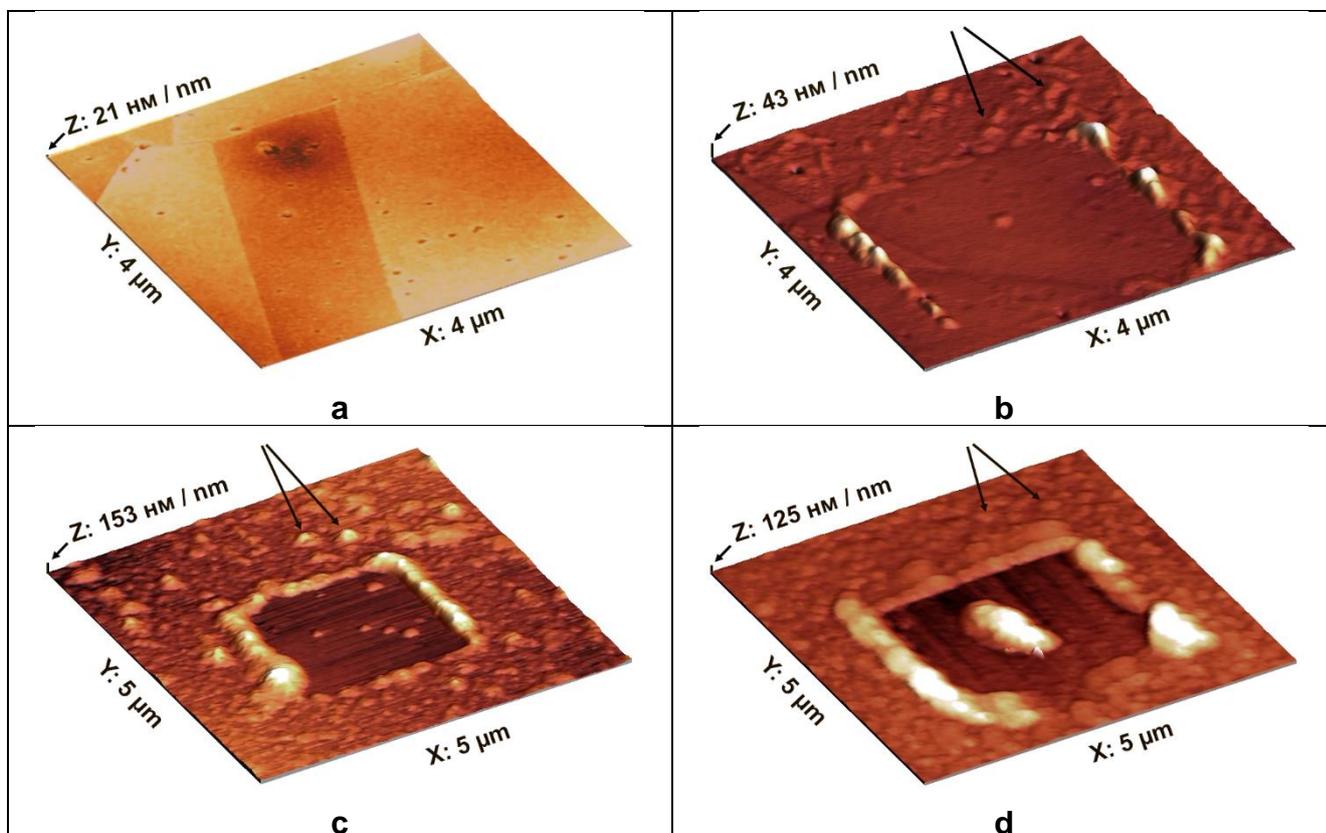


**Рис. 12. Профили поверхности согласно рис. 11 для поверхности полированной меди, обработанной: 1 – без гидрофобизатора, 2 – в спиртовом растворе стеариновой кислоты, 3 – в парах 1-додекантиола в течение 15 минут, 4 – в парах 1-додекантиола в течение 85 часов**

**Fig. 12. Surface profiles according to fig. 11 for the surface of polished copper: 1 – without hydrophobizator, 2 – treated in an alcoholic solution of stearic acid, 3 – treated in vapor of 1-dodecanethiol for 15 minutes, 4 – treated in vapor of 1-dodecanethiol for 85 hours**

**Большая толщина пленки 1-додекантиола в целом отражается и в изменении морфологии поверхности полированной меди, в частности на**

рис. 11с, d отмечаются глобулярные образования диаметром до 100 нм и высотой 10...20 нм. При этом на поверхности меди, обработанной стеариновой кислотой, также наблюдаются подобные структуры (рис. 11b), однако, в заметно меньшем количестве, а их высота не превышает 3...4 нм.

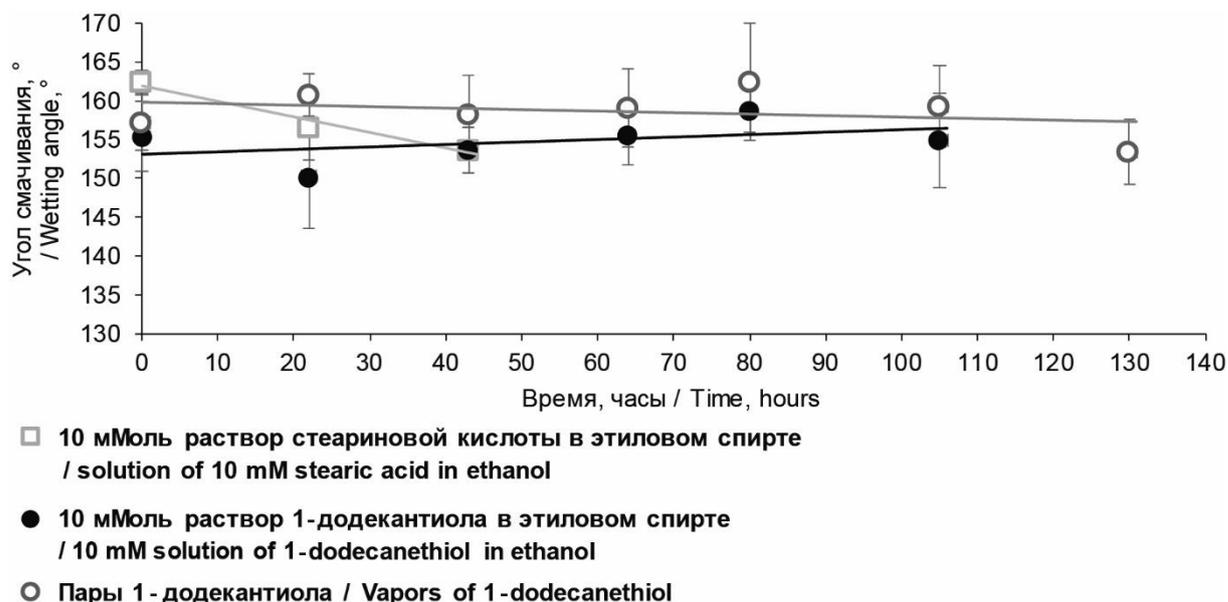


**Рис. 13. 3D АСМ-изображения результатов скретчинга на полированной меди, обработанной: а – без гидрофобизатора, b – в спиртовом растворе стеариновой кислоты, с – в парах 1-додекантиола в течение 15 минут, d – в парах 1-додекантиола в течение 85 часов**  
**(Масштаб: X : Y : Z = 1 : 1 : 1 для а, с и d; X : Y : Z = 1 : 1 : 5 для b)**  
**Fig. 13. 3D AFM images of the results of scratching on polished copper: a – without hydrophobizator, b – treated in an alcoholic solution of stearic acid, c – treated in vapor of 1-dodecanethiol for 15 minutes, d – treated in vapor of 1-dodecanethiol for 85 hours**  
**(Scale: X : Y : Z = 1 : 1 : 1 for a, c and d; X : Y : Z = 1 : 1 : 5 for b)**

Поскольку главными критериями эффективности супергидрофобной поверхности являются высокий угол смачивания и возможность сохранять его на протяжении длительного времени в коррозионно-агрессивной среде, были проведены сравнительные исследования влияния стеариновой кислоты и 1-додекантиола на коррозионную стойкость полученных супергидрофобных покрытий.

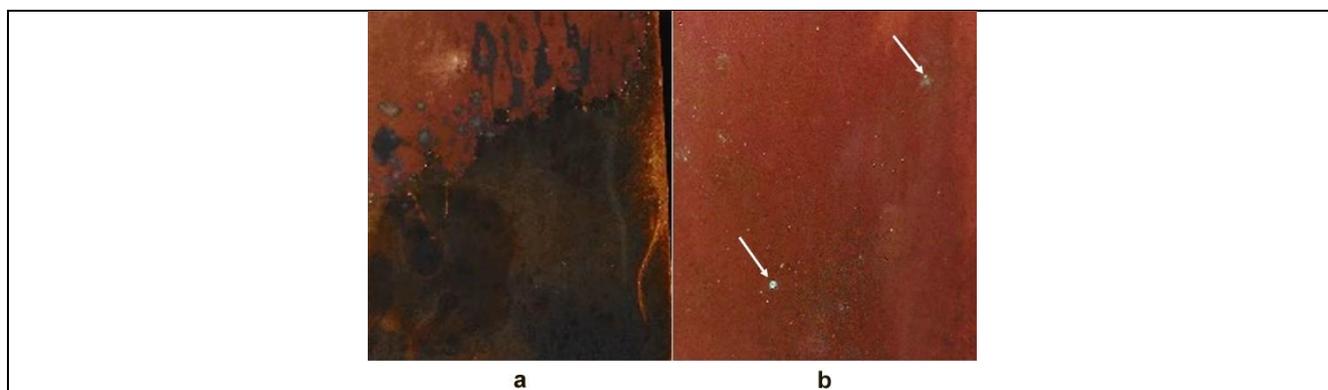
Оценку коррозионной стойкости проводили в камере соляного тумана. Образцы с укрепленным дендритным покрытием были обработаны в спиртовом растворе стеариновой кислоты, спиртовом растворе 1-додекантиола и в парах 1-додекантиола,

углы смачивания до начала испытаний соответственно составляли  $162,4^{\circ} \pm 1,6^{\circ}$ ,  $155,4^{\circ} \pm 4,47^{\circ}$  и  $157,2^{\circ} \pm 3,6^{\circ}$ . На первый взгляд, покрытия, обработанные стеариновой кислотой, должны были показать наилучшие результаты, но, как видно из рис. 14, угол их смачивания после начала эксперимента сравнительно быстро снижался, что привело к разрушению покрытий уже спустя 40 часов эксперимента. Образцы, обработанные 1-додекантиолом, выдержали более 100 часов эксперимента.



**Рис. 14. Результаты испытаний в камере соляного тумана, на последней точке каждой зависимости фиксировались следы коррозии**  
**Fig. 14. Tests in a salt fog chamber, traces of corrosion were recorded at the last point of each dependence**

Отличался и характер коррозионных поражений покрытий. Если в случае стеариновой кислоты покрытие темнело и разрушалось на обширных участках (рис. 15a), то в случае с 1-додекантиолом, независимо от способа его нанесения, имел место только питтинг (рис. 15b, отмечен стрелками).



**Рис. 15. Следы коррозионного разрушения дендритного покрытия: а – гидрофобизированного стеариновой кислотой, b – гидрофобизированного 1-додекантиолом**

**Fig. 15. Traces of corrosion destruction of the dendritic coating: a – hydrophobized with stearic acid, b – hydrophobized with 1-dodecanethiol**

## **Выводы**

Исследования показали, что механическую прочность покрытий на основе дендритных осадков меди, полученных из разбавленного сернокислого электролита меднения, можно повысить путём его укрепления покровным компактным слоем меди из того же электролита. Причем такой прием незначительно сказывается на конечной супергидрофобности покрытия.

Исходя из СЭМ-изображений, поверхности супергидрофобных медных покрытий можно заключить, что нанесение стеариновой кислоты и 1-додекантиола в качестве гидрофобизаторов не влияет на морфологию покрытий на микроуровне. В то же время, АСМ-исследования говорят о том, что 1-додекантиол, наносимый из паров, образует на меди слой толщиной 10...20 нм, а стеариновая кислота – не более 10 нм, что подтверждается данными эллипсометрии. Время обработки в парах 1-додекантиола практически не влияет на толщину адсорбированного слоя.

Несмотря на то, что стеариновая кислота позволяет достигнуть более высоких начальных углов смачивания, чем 1-додекантиол (162° против 155...157°), при коррозионных испытаниях в камере соляного тумана покрытия, обработанные 1-додекантиолом, оказываются в два раза более устойчивыми.

## **Литература**

1. Поверхностно активные вещества. / Шварц А., Перри Д. – Москва: Издательство иностранной литературы, 1953. – 250 с.
2. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 7. – С. 19. doi:10.1070/RC2008v077n07ABEH003775
3. Vazirinasab E., Jafari R., Momen G. Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: A review // Surface and Coatings Technology. – 2018. – Т. 341. – С. 40-56. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.11.053
4. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.К., Шель Н.В., Шель Е.Ю., Урядников А.А., Скрышников Е.А. Супергидрофобизация металлических поверхностей и пути её некоторого практического использования // Коррозия: материалы, защита. – 2017. – № 7. – С. 1-13.

5. Zhang D., Wang L., Qian H., Li X. Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2016. – Т. 13, № 1. – С. 11-29. doi:10.1007/s11998-015-9744-6
6. Pan L., Dong H., Bi P. Facile preparation of superhydrophobic copper surface by HNO<sub>3</sub> etching technique with the assistance of CTAB and ultrasonication // *Applied Surface Science*. – 2010. – Т. 257, № 5. – С. 1707-1711. doi:10.1016/j.apsusc.2010.09.001
7. Dimitrakellis P., Gogolides E. Atmospheric plasma etching of polymers: A palette of applications in cleaning/ashing, pattern formation, nanotexturing and superhydrophobic surface fabrication // *Microelectronic Engineering*. – 2018. – Т. 194. – С. 109-115. doi:10.1016/j.mee.2018.03.017.
8. Feng G., Li F., Xue W., Sun K., Yang H., Pan Q., Cao Y. Laser textured GFRP superhydrophobic surface as an underwater acoustic absorption metasurface // *Applied Surface Science*. – 2019. – Т. 463. – С. 741-746. doi:10.1016/j.apsusc.2018.09.005
9. Zhao L., Liu Q., Gao R., Wang J., Yang W., Liu L. One-step method for the fabrication of superhydrophobic surface on magnesium alloy and its corrosion protection, antifouling performance // *Corrosion Science*. – 2014. – Т. 80. – С. 177-183. doi:10.1016/j.corsci.2013.11.026
10. Rao A. V., Latthe S. S., Mahadik S. A., Kappenstein C. Mechanically stable and corrosion resistant superhydrophobic sol-gel coatings on copper substrate // *Applied Surface Science*. – 2011. – Т. 257, № 13. – С. 5772-5776. doi:10.1016/j.apsusc.2011.01.099
11. Polyakov N. A., Botryakova I. G., Glukhov V. G., Red'kina G. V., Kuznetsov Y. I. Formation and anticorrosion properties of superhydrophobic zinc coatings on steel // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Т. 421. – С. 127775.
12. Цыганкова Л. Е., Урядников А. А., Дорохов А. В., Шель Н. В., Дорохова А. Н., Курьято Н. А. Защитные свойства супергидрофобных покрытий на меди и стали, полученных электрохимическим методом // *Практика противокоррозионной защиты*. – 2021. – Т. 26, № 1. – С. 7-16. doi:10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-1
13. Ботрякова И. Г. и др. О возможности формирования супергидрофобных хромовых покрытий из растворов Cr (III) // *Гальванотехника и обработка поверхности*. – 2021. – Т. 29. – № 3. – С. 28-32. doi:10.1016/j.cej.2020.127775

## References

1. Perry, A. S. D. (1953). *Surface active substances*. Moscow: Izdatel'stvo inostrannoj literatury.

2. Boinovich, L. B., Emelyanenko, A. M. (2008). Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications. *Russian Chemical Reviews*, 77(7), 583. doi:10.1070/RC2008v077n07ABEH003775
3. Vazirinasab, E., Jafari, R., & Momen, G. (2018). Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: A review. *Surface and Coatings Technology*, 341, 40-56. doi:10.1016/j.surfcoat.2017.11.053
4. Vigdorovich, V. I., Tsygankova, L. K., Shel, N. V., Shel, E. Y., Uryadnikov, A. A., & Skryshnikova, E. A. (2017). Superhydrophobization of metal surfaces and some ways of its practical use. *Corrosion: materials, protection*, (7), 1-13.
5. Zhang, D., Wang, L., Qian, H., & Li, X. (2016). Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions. *Journal of Coatings Technology and Research*, 13(1), 11-29. doi:10.1007/s11998-015-9744-6
6. Pan, L., Dong, H., & Bi, P. (2010). Facile preparation of superhydrophobic copper surface by HNO<sub>3</sub> etching technique with the assistance of CTAB and ultrasonication. *Applied Surface Science*, 257, 1707-1711. doi:10.1016/j.apsusc.2010.09.001
7. Dimitrakellis, P., Gogolides, E. (2018). Atmospheric plasma etching of polymers: A palette of applications in cleaning/ashing, pattern formation, nanotexturing and superhydrophobic surface fabrication. *Microelectronic Engineering*, 194, 109-115. doi:10.1016/j.mee.2018.03.017.
8. Feng, G., Li, F., Xue, W., Sun, K., Yang, H., Pan, Q., & Cao, Y. (2019). Laser textured GFRP superhydrophobic surface as an underwater acoustic absorption metasurface. *Applied Surface Science*, 463, 741-746. doi:10.1016/j.apsusc.2018.09.005
9. Zhao, L., Liu, Q., Gao, R., Wang, J., Yang, W., & Liu, L. (2014). One-step method for the fabrication of superhydrophobic surface on magnesium alloy and its corrosion protection, antifouling performance. *Corrosion Science*, 80, 177-183. doi:10.1016/j.corsci.2013.11.026
10. Rao, A. V., Lathe, S. S., Mahadik, S. A., & Kappenstein, C. (2011). Mechanically stable and corrosion resistant superhydrophobic sol-gel coatings on copper substrate. *Applied Surface Science*, 257(13), 5772-5776. doi:10.1016/j.apsusc.2011.01.099
11. Botryakova, I. G., Afanas'eva, A. V., Glukhov, V. G., & Polyakov, N. A. (2021). On the possibility of forming superhydrophobic chromium coatings from Cr (III) solutions. *Electroplating and Surface Treatment*, 29(3), 28-32.
12. Tsygankov, L. E., Uryadnikov, A. A., Dorokhov, A. V., Shel, N. V., Dorokhova, A. N., & Kur'yato, N. A. (2021). Protective properties of superhydrophobic coatings on copper and steel obtained by electrochemical method. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 26(1), 7-16. doi:10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-1

13. Polyakov, N. A., Botryakova, I. G., Glukhov, V. G., Red'kina, G. V., & Kuznetsov, Y. I. (2021). Formation and anticorrosion properties of superhydrophobic zinc coatings on steel. *Chemical Engineering Journal*, 421, 127775. doi: 10.1016/j.cej.2020.127775

#### **Информация об авторах**

**Глухов Вячеслав Геннадьевич**, аспирант, м.н.с., ИФХЭ РАН, г. Москва, Российская Федерация

**Ботрякова Инна Геннадьевна**, к.х.н., с.н.с., ИФХЭ РАН, г. Москва, Российская Федерация

**Поляков Николай Анатольевич**, к.х.н., заведующий лабораторией, ИФХЭ РАН, г. Москва, Российская Федерация

#### **Information about the authors**

**Vyacheslav G. Glukhov**, PhD student, junior researcher, IPCE RAS, Moscow, Russian Federation

**Inna G. Botryakova**, Ph.D. in Chemistry, senior scientist, IPCE RAS, Moscow, Russian Federation

**Nikolai A. Polyakov**, Ph.D. in Chemistry, Head of Laboratory, IPCE RAS, Moscow, Russian Federation