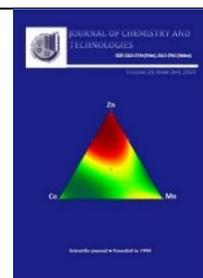




Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 546.56

INFLUENCE OF MALEIC ACID ON THE COMPOSITION AND STRUCTURE OF ORGANOCOPPER DISPERSIONS OBTAINED BY CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF Cu^{2+} -IONS

Viktor F. Vargalyuk, Volodymyr A. Polonskyk, Yevhen S. Osokin, Arina Y. Skok
Oles Honchar Dnipro National University, 72, Gagarin Ave., Dnipro 49010, Ukraine

Received 2 October 2020; accepted 14 December 2020; available online 10 January 2021

Abstract

Using chemical (zinc cementation) and electrochemical (cathodic deposition on titanium nitride) methods, copper microdispersions were obtained in the presence of maleic acid in an acidic solution CuSO_4 . It was complexometrically established that electrochemically obtained copper powders are characterized by a high metal content (97.9 wt. %) and a small amount of non-metallic inclusions has been determined. But their dispersion under the action of maleic acid increases by an order of magnitude. The metal content is reduced to 39.7 wt. % in chemically obtained powders. The elemental composition of particles (wt. %) has been determined by energy-dispersive x-ray spectroscopy: C - 9.35, O - 25.76, Cu - 64.90. The presence of complexed water in the organometallic dispersion has been thermogravimetrically proved. These data, combined with the data of IR spectroscopy, led to the conclusion that the main component of the organometallic dispersion is the complex $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Keywords: copper microdispersion; zinc cementation; electrochemical deposition; maleic acid.

ВПЛИВ МАЛЕЇНОВОЇ КИСЛОТИ НА СКЛАД ТА СТРУКТУРУ МІДЬОРГАНІЧНИХ ДИСПЕРСІЙ, ОТРИМАНИХ ХІМІЧНИМ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНИМ ВІДНОВЛЕННЯМ Cu^{2+} -ІОНІВ

Віктор Ф. Варгалюк, Володимир А. Полонський, Євген С. Осокін, Аріна Є. Скок
Дніпровський національний університет імені Олеса Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

Анотація

З використанням хімічного (цементация цинком) та електрохімічного (катодне осадження на титан нітриді) способів отримані мікродисперсії міді за присутності малеїнової кислоти у кислому робочому розчині CuSO_4 . Комплексонометрично встановлено, що електрохімічно виділені порошки міді характеризуються високим вмістом металу (97.9 ваг. %) та малою кількістю неметалічних включень, однак їх дисперсність під дією малеїнової кислоти на порядок зростає. У хімічно виділених порошках відсоток металу зменшується до 39.7 ваг. %. Методом енергодисперсійної спектроскопії визначено їх елементний склад (ваг. %): C - 9.35, O - 25.76, Cu - 64.90. Термогравіметрично доведена присутність у металоорганічній дисперсії зв'язаної в комплекс води. Отримані результати у сукупності з даними ІЧ-спектроскопії дозволили встановити, що основним компонентом металоорганічної дисперсії є комплекс $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Ключові слова: мікродисперсія міді; цементация цинком; електрохімічне осадження; малеїнова кислота.

*Corresponding author: e-mail address: osokin@cf.dnu.dp.ua

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi:10.15421/082025

ВЛИЯНИЕ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА СОСТАВ И СТРУКТУРУ МЕДЬОРГАНИЧЕСКИХ ДИСПЕРСИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ХИМИЧЕСКИМ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ Cu^{2+} -ИОНОВ

Виктор Ф. Варгалюк, Владимир А. Полонский, Евгений С. Осокин, Арина Е. Скок
Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72, Днепро, 49010, Украина

Аннотация

С использованием химического (цементация цинком) и электрохимического (катодное осаждение на нитриде титана) способов получены микродисперсии меди в присутствии малеиновой кислоты в кислом растворе CuSO_4 . Комплексонометрически определено, что электрохимически выделяемые порошки меди характеризуются высоким содержанием металла (97.9 вес. %) и малым количеством неметаллических включений, однако их дисперсность под действием малеиновой кислоты возрастает на порядок. В химически выделенных порошках содержание металла уменьшается до 39.7 вес. %. Методом энергодисперсионной спектроскопии определен их элементный состав (вес. %): С – 9.35, O – 25.76, Cu – 64.90. Термогравиметрически доказано присутствие в металлорганической дисперсии связанной в комплекс воды. Эти данные в совокупности с данными ИК-спектроскопии позволили прийти к выводу, что основным компонентом металлорганической дисперсии является комплекс $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Ключевые слова: микродисперсия меди; цементация цинком; электрохимическое осаждение; малеиновая кислота.

Введение

Для решения разнообразных технологических задач все чаще применяются микродисперсные порошки металлов и материалы на их основе. К областям использования металлических дисперсий можно отнести получение композиционных материалов, катализаторов с высокоразвитой поверхностью, изготовление деталей сложной формы методом порошковой металлургии и т.п. [1–4]. Одним из наиболее часто применяемых в микродисперсном состоянии металлов является медь. Порошки меди и ее соединения вводятся в состав красок для защиты от обрастания водорослями морских судов [5], они входят в состав некоторых средств защиты растений [6], применяются в медицине как бактерицидные препараты [7–9], входят в состав компонентов чернил для электронных устройств [10].

Ранее нами были исследованы медные микропорошки, полученные электрохимическим и химическим способом в присутствии акриловой кислоты (АК). Было определено наличие в составе порошков органической составляющей и доказано, что она является π -комплексом Cu^+ с анионной формой акриловой кислоты [11; 12]. Следует отметить, что в работах [13–15] подобные соединения выделялись в индивидуальном виде. Доказаны их состав и структура.

Микробиологическая активность меди и ее соединений обсуждалась в работах различных исследователей [16–19]. Проведенные нами микробиологические испытания [20]

подтвердили наличие бактерицидной активности у модифицированных акриловой кислотой медных порошков, причем она оказалась существенно выше, чем у порошка чистой меди.

Представляли интерес исследования более широкого круга подобных металлорганических микропорошков. По результатам квантово-химического моделирования [21] можно предположить, что разнообразные комплексные структуры с ионами меди может образовывать и ближайший двухосновный аналог АК – малеиновая кислота (МК). Целью данной работы стало получение и исследование состава и структуры медных микропорошков, модифицированных соединениями малеиновой кислоты.

Методики экспериментов

Синтез медных порошков осуществляли двумя способами – электрохимическим и химическим. Электролиз проводили в растворе 0.1 М CuSO_4 на фоне 1 М H_2SO_4 (базовый раствор) и при добавлении 0.1 моль/л МК. Рабочая температура электролита – 19 ± 2 °С. Применяли потенциостат ПИ-50-1 с программатором ПР-8 в режиме гальваностата. Использовали титан-нитридный рабочий электрод, полученный путем вакуумного напыления слоя нитрида титана на стальную основу. Медное покрытие выделяли при плотности тока 2 мА/см² за время 60 минут.

В качестве более продуктивной методики синтеза медных микропорошков

использовали химическое восстановление ионов Cu^{2+} из раствора медного купороса цинковым порошком. В раствор медного купороса при слабом нагревании и перемешивании постепенно засыпали порошок цинковой пыли в количестве, эквивалентном ионам меди. Полученный порошок меди отфильтровывали на воронке Бюхнера, промывали водой, спиртом, и хранили в бюксе.

Для получения медьорганического порошка в раствор сульфата меди вводили эквивалентное количество МК, и далее воспроизводилась описанная выше методика.

Поскольку в состав продукта реакции могли входить, кроме металлической меди, оксиды Cu_2O и CuO , а также органические соединения меди, проводили анализ полученных микропорошков на содержание основного компонента – меди. Навеску порошка массой 0.2 г растворяли в 1 мл разбавленной азотной кислоты (1 : 10), переносили в колбу на 50 мл и доводили водой до метки. Далее для определения ионов меди использовали методику комплексонометрического титрования [22]. Ошибка анализа была определена с использованием промышленного порошка меди чистотой 99.95 % и составила 1.5 %.

Морфологию полученных осадков исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Использованы микроскопы РЭМ-106И и HITACHI SU5000. Поскольку в случае металлоорганического порошка получалось размытое изображение, для него, с целью получения качественного изображения, был применен метод масочного напыления золота на установке Leica EM ACE200. Элементный состав частиц определялся методом энергодисперсионной спектроскопии.

Для определения гранулометрического состава полученных микропорошков применяли дисперсионный анализ по методу Цурюпы [23]. Седиментацию порошков проводили в воде, плотность суспензии составляла 0.998 г/см^3 , а вязкость – $1.004 \cdot 10^3 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Седиментационные кривые линеаризовали в координатах τ/m от t . Затем рассчитывали дифференциальные кривые распределения частиц, а также минимальный, максимальный и наиболее вероятный их радиус.

Термический анализ полученных микропорошков проводили на установке DERIVATOGRAPH-1000 (MOM, Венгрия) с фиксацией TG- и DTA-зависимостей. Эталон – Al_2O_3 . Скорость развертки температуры $10 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ в диапазоне от $20 \text{ }^\circ\text{C}$ до $850 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для идентификации состава медьорганического микропорошка также использовали ИК-спектроскопию, выполненную на установке Perkin Elmer spectrumone FT-IR. Проба анализировалась в форме порошка.

Результаты и их обсуждение

Известно большое количество методик, позволяющих электролитически получать порошки металлов как за счет изменения условий электролиза, так и путем введения органических добавок [24; 25].

В наших экспериментах за счет проведения электролиза в гальваностатическом режиме при очень низкой плотности тока (2 мА/см^2) и использования раствора с эквивалентными количествами ионов меди и МК удалось существенно повысить степень дисперсности полученных осадков. Их структура хорошо проявляется на поверхности чужеродного титан-нитридного электрода. На рис. 1а видно, что из базового раствора в указанных условиях осаждаются отдельные ограниченные частицы, примерно одинаковой формы и с размерами порядка 5 мкм. В присутствии МК (рис. 1б) формируется сплошное мелкокристаллическое покрытие с размерами частиц менее 1 мкм.

Результаты химического анализа содержания меди в полученных осадках представлены в табл. 1 (поз. № 1 и № 2). Сопоставление этих величин (99.7 % в базовом растворе и 97.9 % в присутствии МК) указывают на незначительное содержание органических соединений в катодном осадке, выделяемом из раствора с добавкой МК. Очевидно, на поверхности электрода создаются условия, более благоприятные для формирования прочных Cu-Cu связей, обеспечивающих рост медных кристаллов, чем для образования комплексов меди с молекулами МК, являющихся строительными материалами медьорганического компонента осадков.

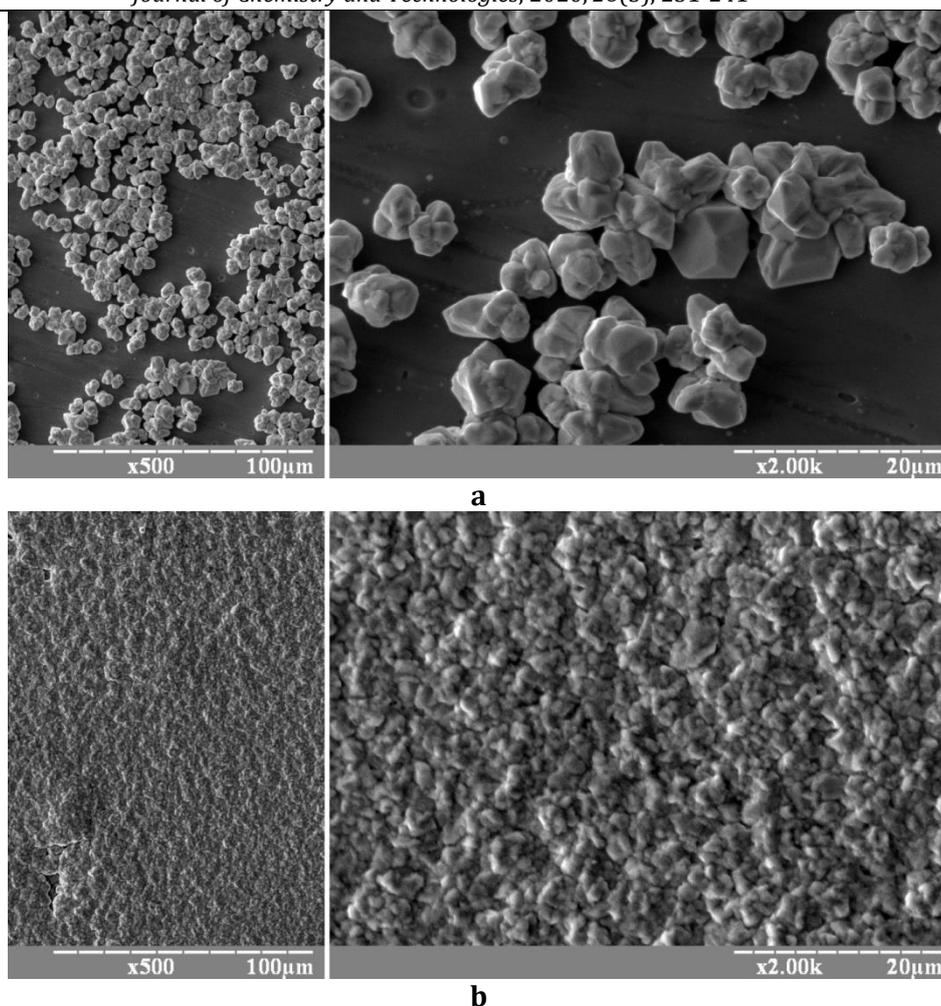


Fig. 1. The structure of cathode deposits obtained at a current density of 2 mA/cm² from a stock solution (a) and 2 mA/cm² from a stock solution with an addition of 0.1 mol/L maleic acid (b)

Рис.1. Структура катодных осадков, полученных при плотности тока 2 мА/см² из базового раствора (a) и 2 мА/см² из базового раствора с добавкой 0.1 моль/л МК (b)

Следующим объектом исследования были порошки, полученные цементацией цинком раствора медного купороса без добавок и с добавкой МК.

Порошок, полученный в присутствии МК, по цвету и степени дисперсности отличался от медного порошка, полученного из индивидуального раствора сульфата меди. Дисперсия, выделенная в присутствии МК, имела желто-зеленый цвет, и ее объем был в 2–3 раза больше объема медного порошка, получаемого из раствора только медного купороса. Это свидетельствовало о низкой плотности металлоорганического порошка, и, очевидно, о неметаллическом его составе.

Результаты количественного анализа синтезированных порошков приведены в табл.1 (поз. № 3 и № 4).

В медном микропорошке №3, который имеет красно-коричневый цвет, один компонент (основной) медь, а второй, вероятно, оксид Cu₂O. Дисперсия №4 желто-

зеленого цвета, содержит около 60% неметаллической компоненты. Скорее всего, это сложная смесь, в состав которой, кроме металлической меди и возможно оксидов(Cu₂O, CuO), входят также малорастворимые комплексные соединения меди с МК.

Table 1
Mass fraction of copper (ω) in micropowders obtained by electrochemical and chemical methods

Таблица 1
Массовая доля меди (ω) в микропорошках, полученных электрохимическим и химическим способами

№	Раствор, из которого получено порошок и метод	ω (Cu) в порошке, вес. %
1	Раствор CuSO ₄ без добавок (электролиз)	99.7
2	(1) + МК (электролиз)	97.9
3	Раствор CuSO ₄ без добавок (цементация)	89.7
4	(3) + МК (цементация)	39.7

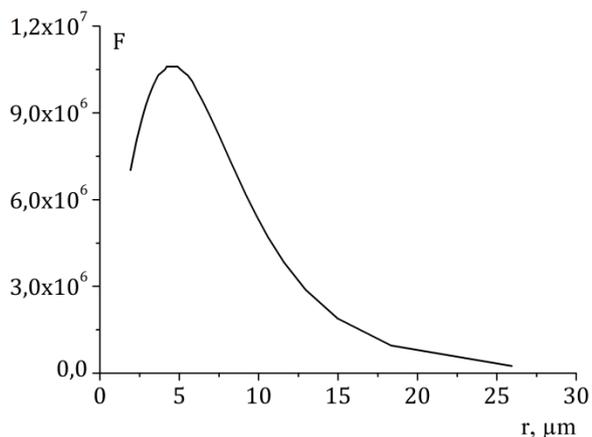


Fig. 2. The derived curve of particles of copper micropowder obtained by cementation from a solution CuSO_4 in the presence of maleic acid

Рис. 2. Дифференциальная кривая распределения частиц микропорошка меди, полученного цементацией из раствора CuSO_4 в присутствии МК

Для определения гранулометрического состава медьорганического порошка, полученного в присутствии МК, был проведен его дисперсионный анализ методом седиментации в гравитационном поле. Дифференциальная кривая распределения частиц по размерам приведена на рис. 2.

Как видно из рис. 2, по размерам частиц порошок достаточно однородный, при этом наиболее вероятный их радиус составил 4.5 мкм, минимальный – 1.9 мкм, а максимальный – 25.4 мкм.

На рис. 3а приведены микрофотографии медного порошка, полученного из индивидуального раствора CuSO_4 . Как видно, в осадке отсутствует кристалличность, он состоит из округлых частиц размером 10–20 мкм, в которых при большом увеличении различимы плотно агрегированные фрагменты диаметром около 1 мкм.

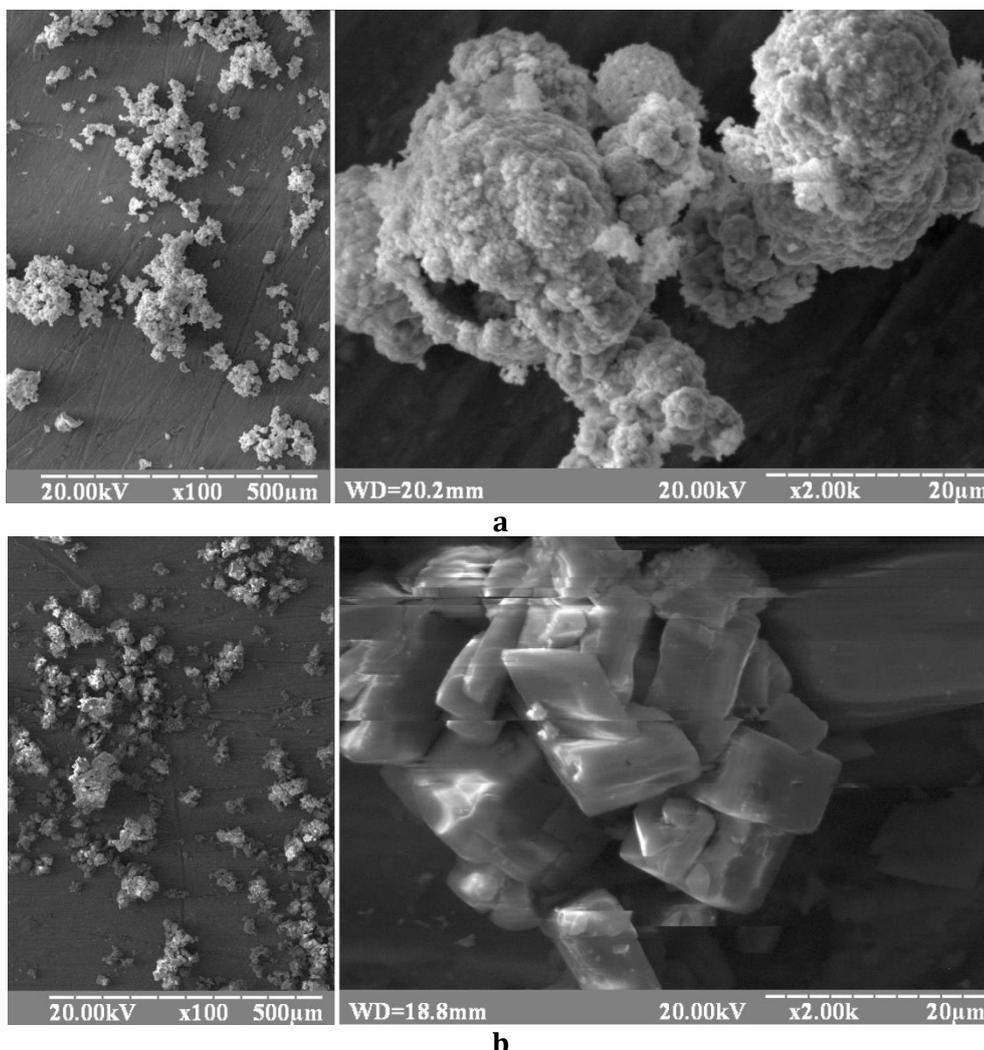


Fig. 3. The structure of copper powders obtained chemically from a pure solution CuSO_4 (a) and in the presence of maleic acid (b)

Рис. 3. Структура медных порошков, полученных химическим способом из чистого раствора CuSO_4 (а) и в присутствии МК (b)

Дисперсия, полученная в присутствии МК, состоит из кристаллических частиц ромбической формы размером около 10–20 мкм, а также более мелких образований, форму которых сложно определить (рис. 3b). На микрофотографиях этого порошка видны дефекты изображения, которые обусловлены сдвигом самых мелких частиц порошка во время сканирования пучком электронов. Это обуславливается взаимным отталкиванием частиц в процессе съемки по причине накопления на них одноименного отрицательного заряда, который не стекает на подложку. Такой эффект имеет место, когда объект исследования имеет диэлектрические свойства и служит подтверждением того, что в составе порошка присутствует неметаллическая компонента.

Более детально микроструктура медьорганического порошка, выделенного в присутствии МК, была исследована при помощи микроскопа HITACHI SU5000, оснащенного микроанализатором для проведения энергодисперсионной спектроскопии. Для получения качественного изображения было использовано напыление на образец золотой маски. Как видно (рис. 4a, 4b), структура порошка представляет собой аморфные конгломераты различной формы. При максимальном увеличении видно, что в состав порошка входят кристаллы неправильной формы с размерами 0.5 – 2 мкм, а также как отдельные, так и сросшиеся друг с другом мелкие аморфные частицы с размерами 20 – 50 нм (рис. 4c, 4d).

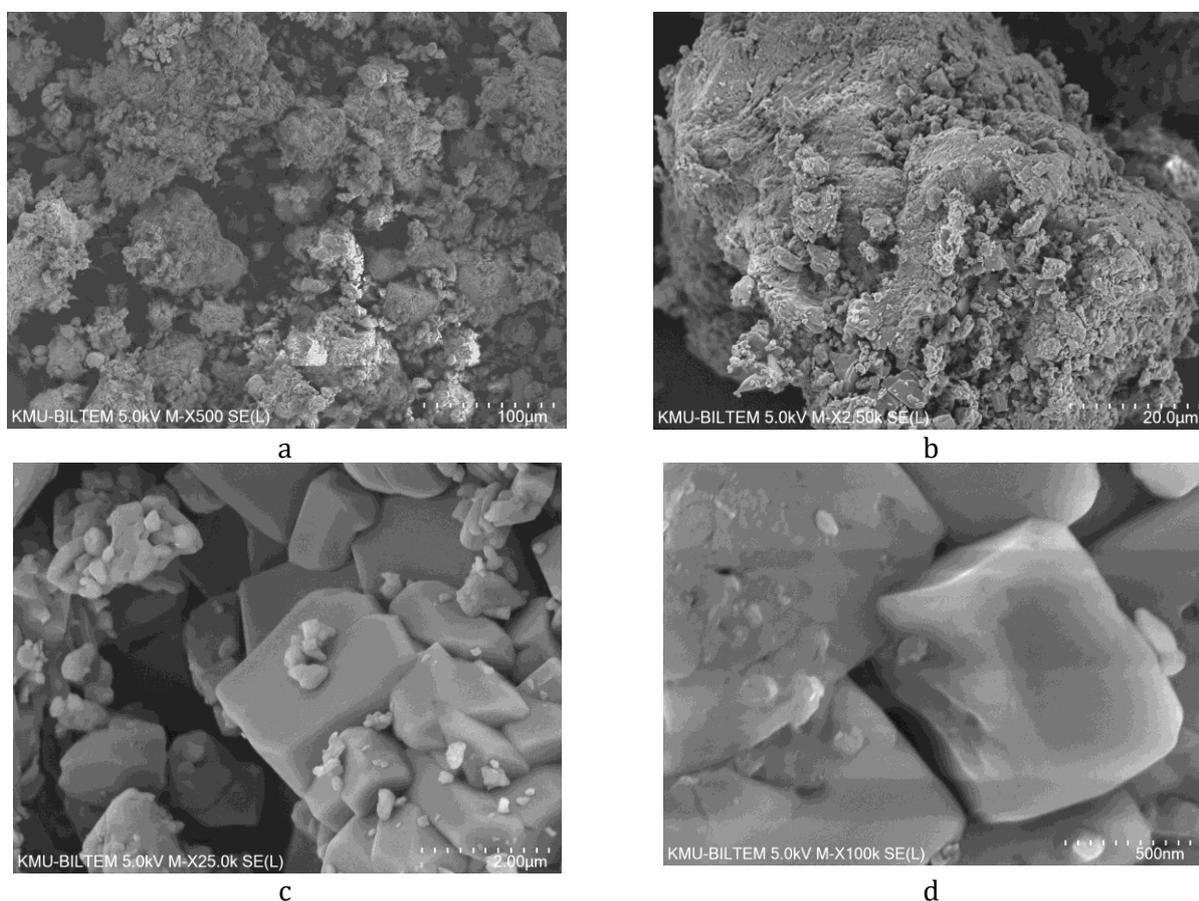


Fig. 4. The structure of organocopper powder obtained by a chemical method in the presence of maleic acid
Рис. 4. Структура медьорганического порошка, полученного химическим способом в присутствии МК

Для определения элементного состава частиц использован метод энергодисперсионной спектроскопии. В наблюдаемом поле выбирали определенные участки, и для них проводили спектральный анализ. Наиболее характерные из полученных результатов приведены на рис. 5.

В составе частиц было выявлено наличие атомов меди, углерода и кислорода. Результаты элементного анализа представлены в таблице 2. Атомы водорода в данном методе анализа не определяются.

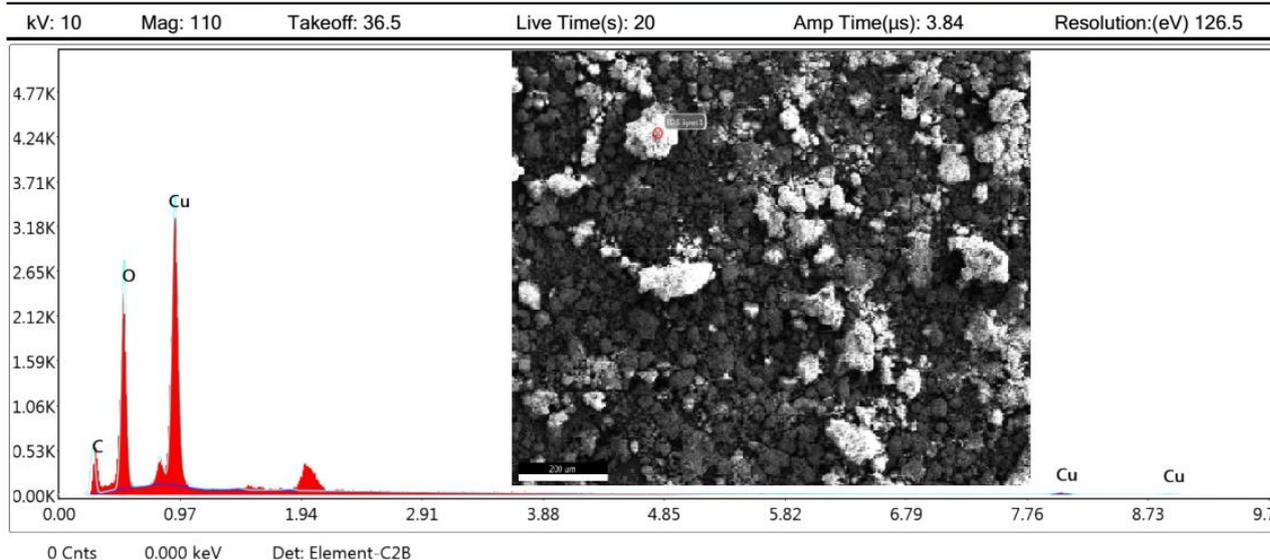


Fig. 5. The energy-dispersive x-ray spectrum and electronic photograph of powder particles obtained by a chemical method in the presence of maleic acid

Рис. 5. Энергодисперсионный спектр и электронная фотография частиц порошка, полученного химическим способом в присутствии МК

Table 2
Results of elemental analysis of organocopper powders obtained by a chemical method in the presence of maleic acid

Таблица 2
Результаты элементного анализа медьорганических порошков, полученных химическим способом в присутствии МК

Элемент	Содержание, массовые %	Содержание, атомные %	Ошибка определения, %
C	9.35	22.83	10.58
O	25.76	47.22	6.60
Cu	64.90	29.96	3.84

Если сравнивать результаты элементного анализа выбранного фрагмента порошка с возможными модельными формами комплексов меди с МК, то получается близкое совпадение со структурами $[\text{Cu}^0(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$ или $[\text{Cu}^+(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$, которые содержат 23.1 ат. % C, 46.2 ат. % O, 30.8 ат. % Cu.

Наличие молекул воды в составе комплексных частиц подтверждается данными термогравиметрии. На рис. 6 приведены дериватограммы, построенные для микропорошков, полученных химическим способом из раствора CuSO_4 , без МК и с МК.

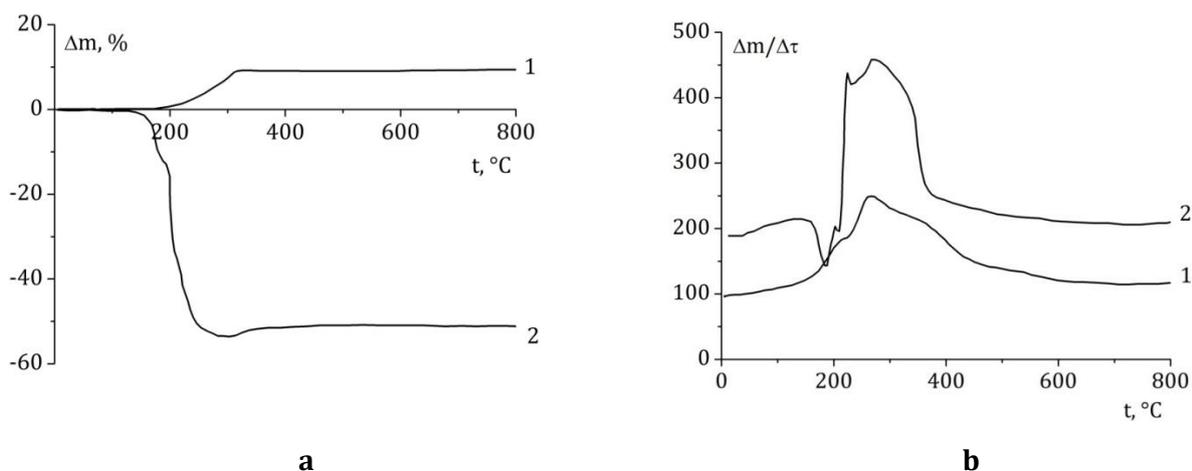


Fig. 6. TG-curves (a) and DTA-curves (b) for copper powders obtained by a chemical method without maleic acid (1) and in the presence of maleic acid (2)

Рис. 6. TG-зависимости (a) и DTA-зависимости (b) для медных порошков, полученных химическим способом без МК (1) и в присутствии МК (2)

Из термогравиметрических ТГ-зависимостей, приведенных на рис. 6, видно, что порошок, полученный из раствора CuSO_4 , в интервале температур от 180 °С до 320 °С увеличивает свою массу на 9 %. Это, очевидно, связано с окислением металлической меди. На ДТА-зависимости в этом интервале температур наблюдается три экзотермических пика – около 200 °С, при 260 °С и около 320 °С. Они могут отвечать процессам образования оксидов Cu_2O и CuO из меди и окисления Cu_2O до CuO .

По-другому ведет себя во время нагревания порошок, полученный в присутствии МК. На ТГ-зависимости при температурах 190–200 °С наблюдается перегиб, соответствующий потере около 15 % массы. По нашему мнению, при этих температурах из состава комплекса должна уходить вода. Если рассчитать уменьшение массы за счет потери воды частицей $[\text{Cu}+(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$, то оно составит 16.7 %, что близко к полученным экспериментальным данным. Также на ТГ-зависимости наблюдается глубокий минимум,

связанный с существенной потерей массы, которая является максимальной при 290 °С и достигает 53 %. Это однозначно указывает на термическое разложение органической компоненты порошка и коррелирует с результатами количественного анализа меди в нем (39.7 %). После 290 °С масса несколько возрастает, что может быть связано с окислением металлической составляющей порошка.

Из ДТА-зависимости видно, что уже с началом нагревания образец ведет себя экзотермически. Наблюдаются максимумы при 140 °С, 210 °С, 220 °С, 260 °С и скрытый максимум при 320 °С. Также наблюдаются эндотермические минимумы при температурах 180 °С и 240 °С.

Наличие пиков для обоих порошков при 260 °С указывает на идентичность процессов, которые проходят при этой температуре.

Конкретизировать возможный состав комплекса меди МК можно по результатам ИК-спектроскопии. На рис. 7 приведены спектры, полученные для медьорганического порошка и для сравнения – спектр самой МК.

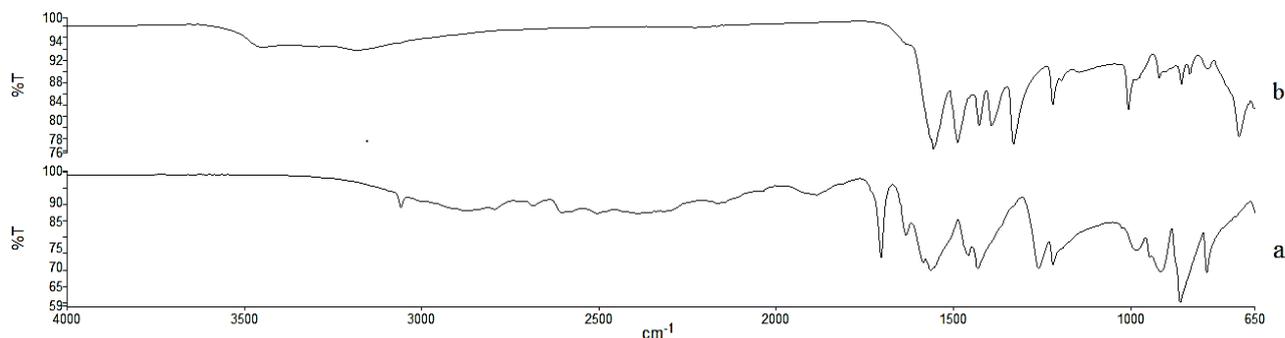


Fig. 7. The IR-spectra of maleic acid (a) and copper powder obtained by a chemical method in the presence of maleic acid (b)

Рис. 7. ИК-спектры МК (а) и медного порошка, полученного химическим способом в присутствии МК (б)

Образец МК: ИК спектр: 3150; 2900–2500; 1880; 1725; 1650; 1600; 1570; 1460; 1430; 1300; 1230; 980; 920; 890; 770 cm^{-1} .

В ИК-спектре МК наблюдаются: характерные пики в области 3150 ($\nu(\text{C-H})$) и 1650 cm^{-1} ($\nu(\text{-C=C-})$) колебаний в группе -CH=CH- (под влиянием карбонильной группы положение полос поглощения двойной связи снижаются до 1650 cm^{-1}); широкая полоса валентных колебаний O-H в -COOH группе 2500–2900 cm^{-1} ; валентное колебание карбоксильной группы C=O в протонированной карбоксильной группе: 1725 cm^{-1} ; плоскостное деформационное

колебание C-O-H : 1430 cm^{-1} ; валентное колебание C-O : 1300 cm^{-1} ; внеплоскостное деформационное колебание O-H и C-O : 980 cm^{-1} .

Образец, полученный цементацией цинком раствора CuSO_4 с МК: ИК спектр: 3500; 3300; 1570; 1500; 1430; 1400; 1350; 1230; 1005; 920; 890; 770; 600 cm^{-1} .

Анализируемый продукт является комплексным соединением металла с лигандом через кислород карбоксильной группы. Наличие в МК двух карбоксильных групп обуславливает возможность образования комплексных соединений с

шестичленными циклами и бидентатной хелатной координацией по кислороду карбоксильной группы. На это указывает отсутствие полосы поглощения валентных колебаний C=O при 1725 см^{-1} , и появление полос антисимметричных валентных колебаний в области (ν_{asCOO}) 1570 см^{-1} и симметричных валентных колебаний около (ν_{sCOO}) 1350 см^{-1} . $\Delta = (\nu_{\text{asCOO}}) - (\nu_{\text{sCOO}}) = 1570 - 1350 = 220\text{ см}^{-1}$. Появляются и валентные колебания O-M в области 600 см^{-1} . Происходят изменения в высокочастотной области: исчезают полосы 3150 и $2500-2900\text{ см}^{-1}$ и появляются в области 3500 и 3300 см^{-1} , что характерно для валентных колебаний OH-групп воды.

Выводы

При электрохимическом выделении осадков меди из кислого раствора CuSO_4 в присутствии малеиновой кислоты формируется мелкокристаллический порошок с размером частиц до 1 мкм с высоким содержанием металла (97.9 вес. \%). При восстановлении Cu^{2+} -ионов из такого раствора химическим способом, синтезируется металлорганическая дисперсия, в которой содержание металла снижается до 39.7 вес. \% . Структура полученного микропорошка представляет собой аморфные конгломераты различной формы. Исходя из результатов определения их элементного состава (C – 9.35 вес. \% , O – 25.76 вес. \% , Cu – 64.9 вес. \%), данных термогравиметрии и ИК-спектроскопии установлено, что основным компонентом металлорганической дисперсии является комплекс $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4\text{N}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Благодарность

Авторы выражают благодарность Prof. Dr. Ibrahim Yilmaz и Dr. Faruk Özel (Университет Караманоглу Мехметбей, Караман, Турция) за помощь в проведении спектральных и микроскопических исследований.

Bibliography

- [1] Chauhan P. K. Microstructural examination of aluminium-copper functionally graded material developed by powder metallurgy route / P. K. Chauhan, S. Khan // *Materials Today*. – 2019. – P. 1–5.
- [2] Effect of yttrium on properties of copper prepared by powder metallurgy / Z. Xiao, H. Geng, C. Sun [et al.] // *Advanced Powder Technology*. – 2015. – P. 1–8.
- [3] Graphene nanosheet as rein force ment agent in copper matrix composite by using powder metallurgy method / N. V. Ponraj, A. Azhagurajan, S. C. Vettivel, / *Surfaces and Interfaces*. – 2017. – Vol. 6. – P. 190–196.

- [4] Кунтій О.І. Електрохімія та морфологія дисперсних металів / О.І. Кунтій. – Львів: Видавництво національного університету «Львівська політехніка», 2008. – 208 с.
- [5] Пат. 2401288 С2 Російська федерація, С09D 133/06, С09D 5/16. Состав краски против обрастания с высоким содержанием нелетучих компонентов / Такахару Д., Масааки О., Джуджи Н., Макото Т. (JP); заявник та патентовласник Чугоку Марине Пейнтс (JP) – № 2008130640/05; заявл. 10.02.2010; опубл. 10.10.2010, Бюл. № 18. – 65 с.
- [6] Влияние тонкодисперсной суспензии на основе металл/углеродного нанокompозита меди на посевные качества семян *Pinus Silvestris L.* / А. Корепанов, Н.М. Чиркова, В.А. Руденок, // *Вестник Удмуртского университета «Биология. Науки о земле»*. – 2013. – Т. 2. – С. 3–7.
- [7] Corrosion resistance and antibacterial properties of copper coating deposited by cold gas spray F. S. Silva, Cinca N. at al. // *Surface & Coatings Technology*. – 2019. – Vol. 361. – P. 292–301.
- [8] Antibacterial activity of ultra-small copper oxide (II) nanoparticles synthesized by mechanochemical processing against *S. Aureus* and *E. Coli* / S. M. Javadhesari, S. A. Mohammadnejad, M. R. Akbarpour // *Materials Science & Engineering C*. – 2019. – Vol. 105. – P. 1–10.
- [9] Antibacterial mechanisms of various copper species incorporated in polymeric nanofibers against bacteria / D Phan, N. Dorjjugder // *Materials Today Communications*. – 2020. – Vol. 25. – P. 1–27.
- [10] Eshkalak S. K. A novel surface modification of copper(II) phthalocyanine with ionic liquids as electronic ink / S. K. Eshkalak, M. Khatibzadeh, E. Kowsari, // *Dyes and Pigments*. – 2018. – Vol. 154. – P. 296–302.
- [11] Структура та властивості мідних покриттів, електроосаджених із сульфатнокислих розчинів, що містять акрилову кислоту та акриламід / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Стець, О. К. Балалаєв / *Український хімічний журнал*. – 2013 – Т. 79, №3. – С. 51–58.
- [12] Электроосаждение меди в присутствии п-связывающих органических соединений / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонский, О. С. Стець, А. И. Шукин // *Сучасні проблеми електрохімії: Освіта, наука, виробництво. Збірник наукових праць*. – 2015. – С. 234–235.
- [13] Yanchak A. I. The first Copper(I) Halideπ-complexes with allyl derivatives of urea and parabanic acid / A. I. Yanchak, Y. I. Slyvka, V. V. Kinzhyballo, // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2019. – No.3. – P. 67–73.
- [14] Slyvka Y. I. Copper(I) Chloride π-complexes with 2,5-bis(allylthio)-1,3,4-thiadiazole: synthesis and structural features / Y. I. Slyvka, B. R. Ardan, M. G. Mys'kiv // *Journal of Structural Chemistry*. – 2018. – Vol. 59, No. 2. – P. 388–394.
- [15] Ligand-forced dimerization of copper(I)-olefin complexes bearing a 1,3,4-thiadiazole core / B. Ardan, V. Kinzhyballo, Y. Slyvka [et al.] // *Acta Cryst.* – 2017. – Vol. 73. – С. 1–11.
- [16] Применение наноразмерных медьсодержащих порошков в качестве эффективных биоцидных препаратов / Е. В. Гарасько, М. В. Тесакова, С. А. Чуловская, В. И. Парфенюк // *Изв. вузов. Химия и хим. Технология*. – 2008. – Т. 51. – С. 116–119.

- [17] Bararunyeretse P. Interactive Effect of Copper and Its Mineral Collectors on Soil Microbial Activity / P. Bararunyeretse, H. O. Beckford, H. Ji // *Open Journal of Soil Science*. – 2019. – Vol. 9. – P. 47–64.
- [18] Полова Ж. М. Дослідження антимікробної активності цитратів срібла та міді з метою розробки фармацевтичних препаратів / Ж. М. Полова // *Актуальні питання фармацевтичної медичної науки та практики*. – 2016. – Т. 20, № 1. – С. 71–74.
- [19] Advances in Copper Complexes as Anticancer Agents / C. Santini, M. Pellei, V. Gandin, M. Porchia, F. Tisato, C. Marzano // *Chem. Rev.* – 2014. – Vol. 114. – P. 815–862.
- [20] Мікробіологічні властивості дисперсії на основі міді, отриманої катодним осадженням в присутності акрилової кислоти / В. Ф. Варгалюк, В. А. Полонський, О. С. Стець [та ін.] // *Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія*. – 2014 – Т. 22, № 2.–С.47–51.
- [21] Features of (dπ-π)-binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution / V. F. Vargalyuk, Y. S. Osokin, V. A. Polonsky, V. N. Glushkov // *Journal of Chemistry and Technologies*. – 2019. – Vol. 27. – P. 148–157.
- [22] Shwartzsentrup G. Complexometric Titration / G. Shwartzsentrup, G. Flashka // *Khimya*. – 1970. – P. 180–181.
- [23] Morphological granulometric analysis of sediment images / Y. Balagurunathan, E. Dougherty, S. Frančišković-Bilinski [et al.] // *Image Anal Stereol.* – 2001. – Vol. 20. – P. 87–99.
- [24] Акпанбаев Р. С. Исследование процесса электролитического получения мелкодисперсного медного порошка в присутствии модифицирующих органических соединений: дисс. доктора философии/ Акпанбаев Ринат Серикович. – Алмааты. – 2013. – С. 115.
- [25] Viswanath S. G. Electrodeposition of copper powder from copper sulphate solution in presence of glycerol and sulphuric acid / S. G. Viswanath, M. M. Jachak // *Metall. Mater. Eng.* – 2013. – Vol. 19, No. 2. – P. 119–135.
- [7] Silva, F. S., Cinca, N., Dosta, S., Cano, I. G., Guilemany, J. M., Caires, C. S. A., Limac, A. R., Silvac, C. M., Oliveirac, S. L., Cairesc A. R. L., Benedetti, A. V. (2019). Corrosion resistance and antibacterial properties of copper coating deposited by cold gas spray. *Surface and Coatings Technology*, 361, 292–301. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.029>
- [8] Javadhesari, S. M., Alipour, S., Mohammadnejad, S., Akbarpour, M. R. (2019). Antibacterial activity of ultra-small copper oxide (II) nanoparticles synthesized by mechanochemical processing against *S. aureus* and *E. coli*. *Materials Science and Engineering: C*, 105, 110011. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110011>
- [9] Phan, D. N., Dorjjugder, N., Saito, Y., Khan, M. Q., Ullah, A., Bie, X., Taguchi, G., Kim, I. S. (2020). Antibacterial mechanisms of various copper species incorporated in polymeric nanofibers against bacteria. *Materials Today Communications*, 25, 101377. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101377>
- [10] Eshkalak, S. K., Khatibzadeh, M., Kowsari, E., Chinnappan, A., Ramakrishna, S. (2018). A novel surface modification of copper(II) phthalocyanine with ionic liquids as electronic ink. *Dyes and Pigments*, 154, 296–302. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.01.030>
- [11] Vargalyuk V. F., Polonsky, V. A., Stets, O. S., Balalaev, O. K. (2013). Structure and properties of copper coatings electrodeposited from sulfuric acid solutions containing acrylic acid and acrylamide. *Ukrainian Chemical Journal*, 79(3), 51–58.
- [12] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Stets, O. S., Shchukin, A. I. (2015). Electrodeposition of copper in the presence of π-binding organic compounds. *Modern problems of electrochemistry*, 234–235.
- [13] Yanchak, A. I., Slyvka, Y. I., Kinzhybalov, V. V., Bednarchuk, T. J., Myskiv, M. G. (2019). The First Copper(I) Halide π-Complexes with Allyl Derivatives of Urea and Parabanic Acid. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 3, 67–73. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-124-3-67-73>
- [14] Slyvka, Y. I., Ardan, B. R., Mys'kiv, M. G. (2018). Copper(I) Chloride π-Complexes with 2,5-Bis (Allylthio)-1,3,4-Thiadiazole: Synthesis and Structural Features. *Journal of Structural Chemistry*, 59(2), 388–394. <https://doi.org/10.1134/S0022476618020191>
- [15] Ardan, B., Kinzhybalov, V., Slyvka, Y., Shyyka, O., Lukyanov, M., Lis, T., Myskiv, M. (2017). Ligand-forced dimerization of copper (I)-olefin complexes bearing a 1, 3, 4-thiadiazole core. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 73(1), 36–46. <https://doi.org/10.1107/S2053229616018751>
- [16] Garasko, E. V., Tesakova, M. V., Chulovskaya, S. A., Parfenyuk, V. I. (2008). Application of nanosized copper-containing powders as effective biocidal preparations. *Proceedings of higher educational institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology*, 51(10), 116–119.
- [17] Bararunyeretse, P., Beckford, H. O., Ji, H. (2019). Interactive Effect of Copper and Its Mineral Collectors on Soil Microbial Activity — A Microcalorimetric Analysis. *Open Journal of Soil Science*, 9(3), 47–64. <https://doi.org/10.4236/ojss.2019.93003>
- [18] Polova, Zh. M., Polova, Zh. N. (2016). Pre-treatment of antimicrobial activity of citrates of the medium and medium with the introduction of pharmaceutical

References

- [1] Chauhan, P. K., Khan, S. (2020). Microstructural examination of aluminium-copper functionally graded material developed by powder metallurgy route. *Materials Today: Proceedings*, 25, 833–837. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.007>
- [2] Xiao, Z., Geng, H., Sun, C., Jia, P., Luo, H. (2015). Effect of yttrium on properties of copper prepared by powder metallurgy. *Advanced Powder Technology*, 26(4), 1079–1086. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2015.05.003>
- [3] Ponraj, N. V., Azhagurajan, A., Vettivel, S. C., Shajan, X. S., Nabhiraj, P. Y., Sivapragash, M. (2017). Graphene nanosheet as reinforcement agent in copper matrix composite by using powder metallurgy method. *Surfaces and Interfaces*, 6, 190–196. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2017.01.010>
- [4] Kuntiy, O. I. (2008). Electrochemistry and morphology of dispersed metals. *Lviv: NU«LP»*.
- [5] Dume, T., Oya, M., Niimoto, D., Tsuboy, M. (2010). Antifouling paint formulation with a high non-volatile content. *Russian Patent No. 2401288 C2. Russian*.
- [6] Korepanov, D. A., Chirkova, N. M., Rudenok, V. A., Grabovskiy, I. V., Sergeeva, E. A. (2013). Influence of a finely dispersed suspension based on a metal / carbon

- preparations. *Actual nutrition of pharmaceutical and medical science and practice*, 1, 71-74. <http://dx.doi.org/10.14739/2409-2932.2016.1.61435>
- [19] Santini, C., Pellei, M., Gandin, V., Porchia, M., Tisato, F., Marzano, C. (2014). Advances in copper complexes as anticancer agents. *Chemical reviews*, 114(1), 815-862. <https://doi.org/10.1021/cr400135x>
- [20] Vargalyuk, V. F., Polonsky, V. A., Stets, O. S., Stets, N. V., Shchukin, A. I. (2014). Microbiological properties of copper-based dispersion obtained by cathode precipitation in the presence of acrylic acid. *Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series: Chemistry*, 22(2), 47-51. <https://doi.org/10.15421/081420>
- [21] Vargalyuk, V. V., Osokin, Y. S., Polonsky, V. A., & Glushkov, V. N. (2019). Features of (d π -p π)-binding of Cu(I) ions with acrylic, maleic and fumaric acids in aqueous solution. *Journal of Chemistry and Technologies*, 27(2), 148-157. <https://doi.org/10.15421/081916>
- [22] Shwartsenbakh, G., Flashka, G. (1970). Complexometric Titration. Moscow, *Khimiya*, 180-181.
- [23] Balagurunathan, Y., Dougherty, E. R., Frančišković-Bilinski, S., Bilinski, H., Vdović, N. (2001). Morphological granulometric analysis of sediment images. *Image Analysis & Stereology*, 20(2), 87-99. <https://doi.org/10.5566/ias.v20.p87-99>
- [24] Akpanbaev, R. S. (2013). [Investigation of the process of electrolytic production of finely dispersed copper powder in the presence of modifying organic compounds] (Unpublished PhD dissertation). Almaaty (in Russian).
- [25] Viswanath, S. G., Jachak, M. M. (2013). Electrodeposition of copper powder from copper sulphate solution in presence of glycerol and sulphuric acid. *Metallurgical and Materials Engineering*, 19(2), 119-135.