

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**  
**CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-67-76>



УДК 546.719;546.96

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Алкоксотехнология получения жаропрочных материалов  
на основе рения и рутения**

**Е.С. Куликова<sup>1,@</sup>, О.В. Чернышова<sup>1</sup>, Л.А. Носикова<sup>1</sup>, Р.Д. Светогоров<sup>2</sup>,  
Д.В. Дробот<sup>1</sup>, И.А. Михеев<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет Москва, 119454 Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, 123182 Россия

@Автор для переписки, e-mail: [lizchkakul@mail.ru](mailto:lizchkakul@mail.ru)

**Цели.** Разработка физико-химических основ и способов получения изопроксида рения-рутения  $Re_{4-y}Ru_yO_6(OPr^i)_{10}$  из ацетилацетоната рутения и изопроксида рения, полученного электрохимическим методом – прекурсора получения высокотемпературного сплава.

**Методы.** ИК-спектроскопия (EQUINOX 55 Bruker, Германия), рентгенофазовый и элементный анализ, энергодисперсионный микроанализ (ЭДМА, СЭМ JSM5910-LV, аналитическая система AZTEC), порошковая рентгеновская дифракция (дифрактометр D8 Advance Bruker, Германия), экспериментальная станция «РСА» Курчатовского источника синхротронного излучения.

**Результаты.** Получен изопроксидный комплекс рения-рутения  $Re_{4-y}Ru_yO_6(OPr^i)_{10}$ , подтверждены его состав и строение. Экспериментально подтверждены ранее проведенные квантово-химические расчеты, свидетельствующие о возможности замещения атомов рения атомами рутения в изопротилатном комплексе. Выявлено влияние электропроводящей добавки на состав получаемого сплава.

**Выводы.** Разработаны физико-химические основы и предложены способы получения изопроксида рения-рутения  $Re_{4-y}Ru_yO_6(OPr^i)_{10}$ , который может найти применение в качестве предшественника при получении ультра- и нанодисперсных порошков сплавов рений-рутение при рекордно низкой температуре 650 °С.

**Ключевые слова:** алкоксотехнология, электрохимический синтез, изопроксид рения, ацетилацетонат рутения, изопроксид рения-рутения, сплав рения-рутения, низкотемпературное восстановление

**Для цитирования:** Куликова Е.С., Чернышова О.В., Носикова Л.А., Светогоров Р.Д., Дробот Д.В., Михеев И.А. Алкоксотехнология получения жаропрочных материалов на основе рения и рутения. *Тонкие химические технологии.* 2020;15(6):67-76. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-67-76>

## RESEARCH ARTICLE

## Alcoxotechnology for obtaining heat-resistant materials based on rhenium and ruthenium

Elizaveta S. Kulikova<sup>1,\*</sup>, Oxana V. Chernyshova<sup>1</sup>, Lubov A. Nosikova<sup>1</sup>, Roman D. Svetogorov<sup>2</sup>, Dmitry V. Drobot<sup>1</sup>, Ilya A. Mikheev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>MIREA – Russian Technological University, Moscow, 119454 Russia

<sup>2</sup>National Research Center Kurchatov Institute, Moscow, 123182 Russia

\*Corresponding author, e-mail: lizchkakul@mail.ru

**Objectives.** To develop physical and chemical bases and methods to obtain rhenium–ruthenium isopropoxide  $Re_{4-y}Ru_yO_6(OPr^i)_{10}$ —a precursor for obtaining a high-temperature alloy—from ruthenium acetylacetonate and rhenium isopropoxide acquired by electrochemical methods.

**Methods.** IR spectroscopy (EQUINOX 55 Bruker, Germany), X-ray phase and elemental analyses, energy-dispersive microanalysis (EDMA, SEM JSM5910-LV, analytical system AZTEC), powder X-ray diffraction (diffractometer D8 Advance Bruker, Germany), experimental station XSA beamline at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source.

**Results.** The isopropoxide complex of rhenium–ruthenium  $Re_{4-y}Ru_yO_6(OPr^i)_{10}$  was obtained, and its composition and structure were established. Previously conducted quantum chemical calculations on the possibility of replacing rhenium atoms with ruthenium atoms in the isopropylate complex were experimentally proven, and the influence of the electroconductive additive on the composition of the obtained alloy was revealed.

**Conclusions.** Physical and chemical bases and methods for obtaining rhenium–ruthenium isopropoxide  $Re_{4-y}Ru_yO_6(OPr^i)_{10}$  were developed. The possibility of using rhenium–ruthenium  $Re_{4-y}Ru_yO_6(OPr^i)_{10}$  as a precursor in the production of ultra- and nanodisperse rhenium–ruthenium alloy powders at a record low temperature of 650 °C were shown.

**Keywords:** alcoxotechnology, electrochemical synthesis, rhenium isopropoxide, ruthenium acetylacetonate, rhenium–ruthenium isopropoxide, rhenium–ruthenium alloy, low-temperature reduction

**For citation:** Kulikova E.S., Chernyshova O.V., Nosikova L.A., Svetogorov R.D., Drobot D.V., Mikheev I.A. Alcoxotechnology for obtaining heat-resistant materials based on rhenium and ruthenium. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(6):67-76 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-67-76>

## ВВЕДЕНИЕ

Функциональные материалы на основе рения имеют разнообразные области применения, включая авиакосмическое и энергетическое машиностроение, а также производство катализаторов переработки возобновляемого и нетрадиционного сырья [1, 2]. Сплавы, содержащие рений, обладают устойчивостью к высоким температурам и агрессивным средам, повышенными прочностными характеристиками и износостойкостью.

Классические технологии получения ренийсодержащих сплавов, такие как индукционная и электродуговая плавка, порошковая металлургия имеют значительные недостатки: высокие температуры процесса (более 2500 °C), невозможность однородного введения легирующих компонентов и

управления микроструктурой образцов, колоссальные энергозатраты [1, 2]. В последние два десятилетия широко применяется вакуумная выплавка в индукционных и дуговых печах с расходуемым электродом, направленная кристаллизация и термическая обработка [3–5].

Алкоксотехнология является перспективным способом получения предшественников порошков сплавов с заданным комплексом свойств, который позволяет создавать ультрадисперсные и наноразмерные материалы высокой степени фазовой и химической чистоты при низких температурах (менее 950 °C). Оксоалкоксопроизводные рения могут выступать в качестве таких прекурсоров. Особый интерес представляет изопроксид рения, в структуре которого атомы рения образуют практически правильный ромб [6, 7].

Квантово-химическими расчетами с использованием программы Природа 06 показана возможность замещения атомов рения на атомы рутения в изопротоксидном комплексе при сохранении тетраэдродного кластера [8]. Выбор рутения обусловлен тем, что в периодической таблице он находится в непосредственной близости от рения, оба элемента являются переходными и имеют близкие значения атомных радиусов. Более того, известно, что добавка рутения позволяет повысить температурный предел жаропрочным никелевым сплавам [9, 10].

Цель настоящей работы заключалась в разработке физико-химических основ и способов получения изопротоксида рения-рутения  $\text{Re}_{4-y}\text{Ru}_y\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$ , установлении его состава, строения и возможности применения в качестве предшественника получения ультра- и нанодисперсных порошков сплавов рений-рутений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез изопротоксидного комплекса рения-рутения  $\text{Re}_{4-y}\text{Ru}_y\text{O}_6(\text{OPr}^i)_{10}$  проводили в три стадии: синтез изопротоксида рения, синтез ацетилацетоната рутения и непосредственный синтез изопротоксидного комплекса рения-рутения. Изопротоксид рения синтезировали электрохимическим методом, согласно методикам [11, 12]. Для синтезов использовали ячейку без разделения анодного и катодного пространства с термостатированной рубашкой. В качестве катода использовали платину, анода – рений. Напряжение 130–210 В, ток 30–80 мА, объем спирта 200 мл. Время синтезов в присутствии фонового электролита хлорида лития ( $C_{\text{LiCl}} = 0.1$  моль/л) составило 92 ч, в присутствии тетрабутиламмония бромид бромид ( $C_{\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BrN}} = 2.5\%$  от массы спирта) – 28 ч. На стадии получения изопротоксида рения использовали следующие реактивы: металлические пластины рения и платины (чистота 99.9%), металлический натрий (чистота 99.9%), изопропиловый спирт (ТУ 2632-011-29483781-2009, осч), алюмогидрид лития (Merck KGaA, ч), хлорид лития (Merck KGaA, ч), тетрабутиламмоний бромид (ТУ 6-09-1859-77, ч). Изопротоксиды чувствительны к влаге, поэтому проводили осушение изопропилового спирта, последовательно вводя в систему натрий на первой стадии, и алюмогидрид лития на второй при нагревании. Конечное содержание воды составило менее 0.01%. Хлорид лития обезвоживали по методике, описанной в работе [13]. Аналогичным образом проводили обезвоживание тетрабутиламмония бромид.

Ацетилацетонат рутения (III) получали по методике, описанной в работе [14]. В ходе синтеза использовали следующие реактивы: ацетилацетон (Merck KGaA, чистота  $\geq 99\%$ , хч), ацетон (ТУ 6-09-3513-86, осч),

гидрохлорид рутения (чистота 41.67%), гидрокарбонат натрия (ГОСТ 4201-79, хч), этанол (Merck KGaA, чистота  $\geq 99\%$ , ч). Выход продукта составил 60%. Полученные кристаллы ацетилацетоната рутения исследованы с помощью рентгенофазового анализа.

Предложен следующий метод синтеза изопротоксида рения-рутения: синтез осуществляли смешением изопротоксида рения и ацетилацетоната рутения в конической колбе в «сухом» боксе. Отношение рения к рутению 1 : 1 было выбрано исходя из результатов квантово-химических расчетов [8]. При добавлении ацетилацетоната рутения раствор изопротоксида рения изменил окраску из коричнево-зеленого на кроваво-красную. Далее раствор при постоянном перемешивании нагревали до кипения в колбе с обратным холодильником в течение 3 ч. Полученный комплекс идентифицировали методами ИК-спектроскопии и элементного анализа.

Полученный алкоксосокомплекс рения использовали в качестве предшественника при получении порошков сплавов рений-рутений. Предложено два способа получения. Первый способ: предварительно упаренный изопротоксид рения-рутения в фарфоровой лодочке помещали в установку для восстановления (проточный реактор), после чего все соединения установки герметизировались. Перед началом синтеза систему продували инертным газом (аргоном) в течение 30 мин. После продувки подавали водород и проводили восстановление в течение 60 мин при следующих условиях: расход водорода 4 л/ч, давление – 1 атм, температурный режим в первых опытах установлен в диапазоне 400–450 °С, в последующих скорректирован до 600–650 °С. После завершения процесса восстановления в системе в течение 30 мин создавали инертную атмосферу, затем выключали печь, и после ее охлаждения извлекали и взвешивали лодочки с образцами.

Проточный реактор для восстановления изопротоксида рения-рутения не может обеспечить давление водорода более 1 атм, поэтому предложен второй способ получения порошков сплавов в атмосфере водорода с применением автоклавной установки. Упаренные и взвешенные образцы в фарфоровых лодочках погружали в автоклав. Перед началом процесса восстановления систему продували водородом, создавая его избыток в установке. После 10 мин продувки отключили подачу водорода, установив конечное давление 5 атм. Далее подключали нагрев печи и проводили восстановление изопротоксида рения-рутения при температуре 650 °С в течение 90 мин. Остывшие образцы извлекли и повторно взвесили. Автоклавным методом получали образцы из предшественников, не содержащих хлорида лития.

Образцы, полученные двумя способами, исследовали с помощью рентгенофазового анализа.

Инфракрасные спектры жидкостей в области  $3600\text{--}50\text{ см}^{-1}$  регистрировали на приборе EQUINOX 55 Bruker (Германия) [15, 16]. Разрешение прибора составляет  $2\text{ см}^{-1}$ , точность определения волнового числа –  $0.1\text{ см}^{-1}$ . Методом энергодисперсионного микроанализа проводили анализ распределения элементов в образцах (СЭМ JSM5910–LV, аналитическая система AZTEC).

Исследования методом порошковой рентгеновской дифракции проводили на двух установках:

1. На дифрактометре D8 Advance Bruker, Германия (излучение  $\text{CuK}\alpha$ , вращение образца, непрерывный ( $1\text{ град/мин}$ ), пошаговый (шаг  $0.02^\circ$ , экспозиция  $10\text{ с}$ ) режимы в интервале углов  $2\Theta = 5^\circ\text{--}100^\circ$ ) [17]. При идентификации фаз использовали картотеку ICDD PDF2 и Crystallography Open Database<sup>1</sup>.

2. На экспериментальной станции «РСА» [18] Курчатковского источника синхротронного излучения. Для измерения дифракционных картин использовали монохроматическое излучение с длиной волны  $\lambda = 0.802575\text{ \AA}$  (энергия фотонов  $E = 15448.3\text{ эВ}$ ), фокусированное на образце размером  $400 \times 400\text{ мкм}$ . Съемка проводилась в геометрии Дебая–Шеррера (на пропускание) с помощью двумерного детектора Rayonix SX165, располагавшегося перпендикулярно пучку синхронного излучения на расстоянии  $80\text{ мм}$ . Образец помещался в криопетлю диаметром  $300\text{ мкм}$  и в процессе измерения вращался вокруг горизонтальной оси, что позволило провести усреднение дифрактограмм по ориентациям образца. Время экспозиции составляло  $3\text{--}5\text{ мин}$ . Получаемые на детекторе двумерные картины интегрировались, т.е. приводились к стандартному одномерному виду

зависимости интенсивности от угла рассеяния  $I(2\Theta)$  в программе Dionis [19]. Калибровка угловой шкалы детектора и определение аппаратного уширения дифракционных рефлексов осуществлялось с помощью измерения поликристаллического стандарта  $\text{LaB}_6$  (NIST SRM 660a). Определение качественного фазового состава проводилась в программе «Match!»<sup>2</sup> с использованием порошковой базы данных PDF-4+ на основе метода корундовых чисел [20].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изопроксиды рения, полученные анодным растворением рения в изопропиловом спирте, исследованы совокупностью физико-химических методов.

Для всех исследованных растворов в ИК-спектрах наблюдаются идентичные полосы поглощения вне зависимости от выбранной электропроводящей добавки,  $\text{см}^{-1}$ :  $3350\text{--}3310$ ,  $\nu(\text{O-H})$ ;  $2970\text{--}2928$ ,  $\nu_{\text{str}}(\text{C-H})_{(\text{as})}$ ;  $2885\text{--}2830$ ,  $\nu_{\text{str}}(\text{C-H})_{(\text{s})}$ ;  $1466\text{--}1456$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{C-C})$ ;  $1376\text{--}1306$ ,  $\nu(\text{C-C})$ ;  $1161\text{--}1128$ ,  $\nu(\text{C-O})$ ;  $950\text{--}906$ ,  $\nu(\text{Re=O})$ ;  $817\text{--}815$ ,  $\nu(\text{Re-O-(R)-Re})$  (мостик);  $678\text{--}602$ ,  $\nu(\text{Re-O-(R)})$ ;  $486\text{--}463$ ,  $\nu(\text{Re-O-(R)})$ ;  $427\text{--}414$ ,  $\nu_{\text{a}}(\text{Re-O})$ ;  $356\text{--}318$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{Re-O})$ ;  $287\text{--}201$ ,  $\nu(\text{Re-Re})$ ;  $213\text{--}166$ ,  $\delta(\text{O-Re-O}) + \delta(\text{O-Re})$ ;  $137\text{--}104$ ,  $\delta(\text{O-Re-O})$ ;  $92$ ,  $t(\text{Re-Re})$  [21–25].

Проведено исследование элементного состава предварительно упаренных образцов. На рис. 1 представлены изображения электронной микроскопии изопроксиды рения с выделенными областями, для которых сделан элементный анализ (табл. 1).

Незначительное количество примесей меди, обусловлено тем, что при проведении электрохимического

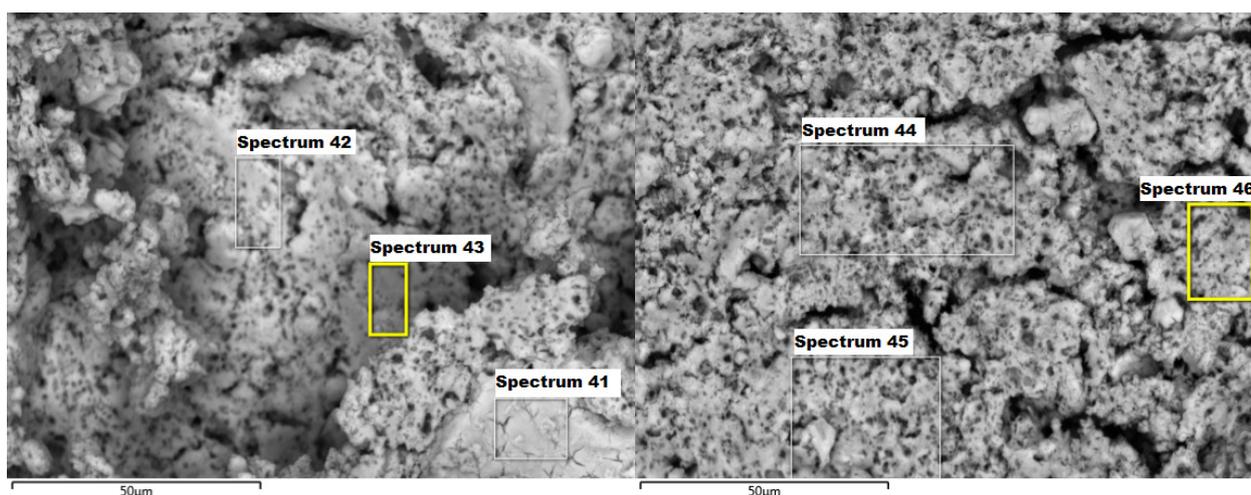


Рис. 1. Электронная микроскопия изопроксиды рения.  
Fig. 1. Electron microscopy of rhenium isopropoxide.

<sup>1</sup> <http://www.crystallography.net/cod/>, дата обращения 15.05.2020 [<http://www.crystallography.net/cod/>. Accessed May 15, 2020.]

<sup>2</sup> Match! – Phase Analysis using Powder Diffraction, Crystal Impact – Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, <https://www.crystalimpact.de/match>. Дата обращения 03.09.2020. [Match! – Phase Analysis using Powder Diffraction, Crystal Impact – Dr. H. Putz & Dr. K. Brandenburg GbR, Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany, <https://www.crystalimpact.de/match>. Accessed September 03, 2020.]

синтеза медную проволоку использовали в качестве токоподвода к аноду – штабику рения. Присутствие алюминия обусловлено тем, что для обезвоживания изопропилового спирта использовался  $\text{Li}[\text{AlH}_4]$  и не прореагировавший алюминий остался в растворе.

Синтезированный ацетилацетонат рутения исследован с помощью рентгенофазового анализа на двух установках (D8 Advance Bruker, Германия, и РСА-Дифрактометр станции «Белок», Россия), который показал, что продукт является однофазным со следующими параметрами ячейки, указанными в табл. 2.

Полученный  $\text{Ru}(\text{AcAc})_3$  охарактеризован методом элементного анализа (на содержание С, Н, N, S). В  $\text{Ru}(\text{AcAc})_3$  ( $m = 2.995$  мг) содержание углерода составило 51.41%, водорода – 6.44%, что соответствует теоретическим расчетам. Азот и сера не обнаружены.

Для полученных изопроксидов рения-рутения зарегистрированы ИК-спектры поглощения в диапазоне от 4000–50  $\text{cm}^{-1}$ . В исследованном диапазоне наблюдаются полосы поглощения,  $\text{cm}^{-1}$ : 3350–3310,  $\nu(\text{O-H})$ ; 2970–2928,  $\nu_{\text{str}}(\text{C-H})_{(\text{as})}$ ; 2885–2830,  $\nu_{\text{str}}(\text{C-H})_{(\text{s})}$ ; 1466–1456,  $\nu_{\text{as}}(\text{C-C})$ ; 1376–1306,  $\nu(\text{C-C})$ ; 1120–1114,  $\nu(\text{C-O})$ ; 949–910,  $\nu(\text{Re=O})$ ; 817–816,  $\nu(\text{Re-O-(R)-Re})$  (мостик); 678–612,  $\nu(\text{Re-O-(R)})$ ; 583–520,  $\nu(\text{Ru-C})$ ; 493–453,  $\nu(\text{Re-O-(R)})$ ; 440–410,  $\nu(\text{C-Ru-C})$ ; 385–344,  $\nu(\text{Ru-C-O})$ ; 325–301,  $\nu(\text{Re-O})$ ; 286–229,  $\nu(\text{Re-Re})$ ; 212–162,  $\delta(\text{O-Re-O}) + \delta(\text{O-Re})$ ; 159–144,  $\nu(\text{Ru-Ru})$ ; 140–111,  $\nu(\text{Ru-Re})$ ; 107–88,  $\nu((\text{CO})\text{-Ru-(CO)})$ ; 92,  $t(\text{Re-Re})$  и 89–80,  $\nu(\text{C-Ru-C})$ ; 76–59,  $\nu_{\text{dis}}(\text{RuCO}_3)$ .

В области спектра 950–59  $\text{cm}^{-1}$  присутствуют полосы поглощения Re–Ru, Re–Re и Ru–Ru, что

подтверждает наличие связей установленных путем квантово-химических расчетов и экспериментально доказывает возможность замещения атомов рения на рутений в изопроксидном комплексе рения-рутения.

Для предварительно упаренных образцов изопроксид рения-рутения проведено исследование элементного состава поверхности. На рис. 2 представлены изображения электронной микроскопии изопроксид рения-рутения, на которых выделены области, и точки, для которых сделан элементный анализ (табл. 3).

Присутствие примесей меди и алюминия в образцах объясняется аналогичным образом, как и для образца изопроксид рения.

Продукты, полученные в процессе восстановления водородом, охарактеризованы методом рентгенофазового анализа. Образцы порошков, полученные из изопроксид рения-рутения при 400–450 °С, являются рентгеноаморфными. При увеличении температуры до 650 °С полученные образцы рения-рутения – двухфазные: основная фаза –  $\text{Re}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}$  параметры ячейки указаны в табл. 4, примесная фаза –  $\text{LiReO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  со следующими параметрами  $a = 5.712 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.782 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.453 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.49^\circ$  (номер карточки 52-1579, P21/a, параметры ячейки:  $a = 5.671 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.770 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.475 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 102.45^\circ$ ). Образцы, полученные автоклавным методом при той же температуре, являются однофазными состава  $\text{Re}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}$  (рис. 3, табл. 4).

Уточнение фазового состава проведено с помощью метода порошковой рентгеновской дифракции на источнике синхротронного излучения, сравнительные параметры приведены в табл. 4.

Таблица 1. Элементный анализ изопроксид рения  
Table 1. Elemental analysis of rhenium isoperoxide

Название спектра Spectrum	C	O	Al	Cu	Re	Сумма атомов, % Sum of atoms, %
41	62.24	27.86	–	–	9.90	100
42	59.06	19.74	0.40	–	20.80	100
43	61.08	25.66	–	–	13.26	100
44	69.70	21.64	–	0.14	8.52	100
45	67.53	24.09	–	0.14	8.24	100
46	67.48	25.45	–	0.11	6.96	100

Таблица 2. Сравнительная таблица рентгенометрических данных ацетилацетоната рутения  
Table 2. Comparative table of the X-ray diffraction data of ruthenium acetylacetonate

Параметры ячейки, Å Cell parameters, Å		Данные PDF 4+ Organic, № 02-066-6916 моноклинная структура, пр. гр. P21/c, параметры ячейки: $a = 14.025$ , $b = 7.533$ , $c = 16.309$ , $\beta = 99^\circ$ Data PDF-4+ Organic, No. 02-066-6916 monoclinic structure, gr. P21/c, cell parameters: $a = 14.025$ , $b = 7.533$ , $c = 16.309$ , $\beta = 99^\circ$
D8 Advance Bruker	Дифрактометр станции «Белок» Diffractometer of the Belok station	
$a = 14.040$ , $b = 7.552$ , $c = 16.364$ , $\beta = 98.93^\circ$	$a = 14.024$ , $b = 7.530$ , $c = 16.376$ , $\beta = 98.90^\circ$	

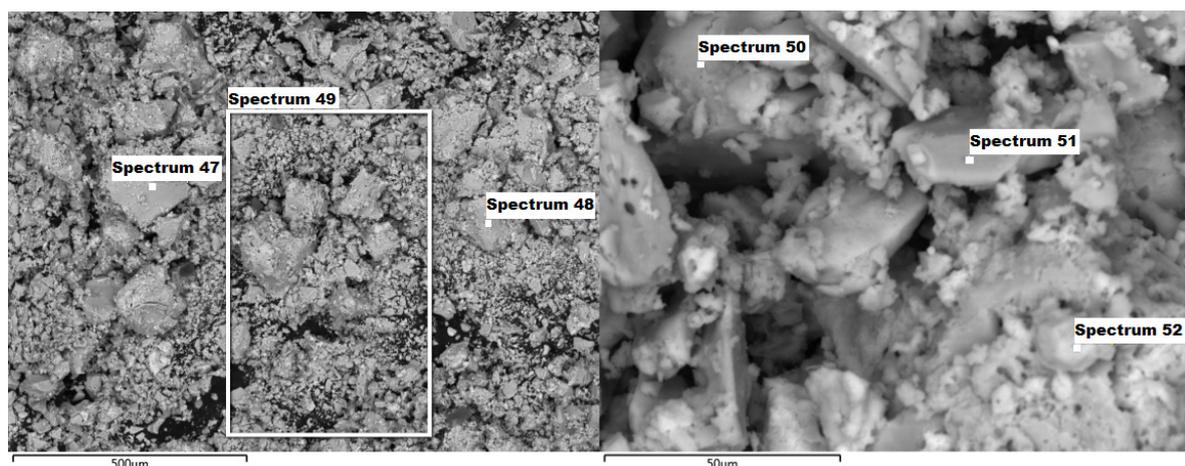


Рис. 2. Электронная микроскопия изопроксидов рения-рутения.  
 Fig. 2. Electron microscopy of rhenium–ruthenium isoperoxide.

Таблица 3. Элементный анализ изопроксидов рения-рутения  
 Table 3. Elemental analysis of rhenium–ruthenium isoperoxide

Название спектра Spectrum	C	O	Al	Cu	Ru	Re	Сумма атомов, % Sum of atoms, %
47	62.67	27.44	2.40	–	2.00	5.49	100
48	58.96	19.89	2.37	–	2.80	15.98	100
49	61.39	24.43	–	0.42	2.05	11.71	100
50	69.23	22.03	–	0.17	2.94	5.63	100
51	67.83	23.89	2.39	–	3.07	2.82	100
52	67.02	25.95	–	–	–	7.03	100

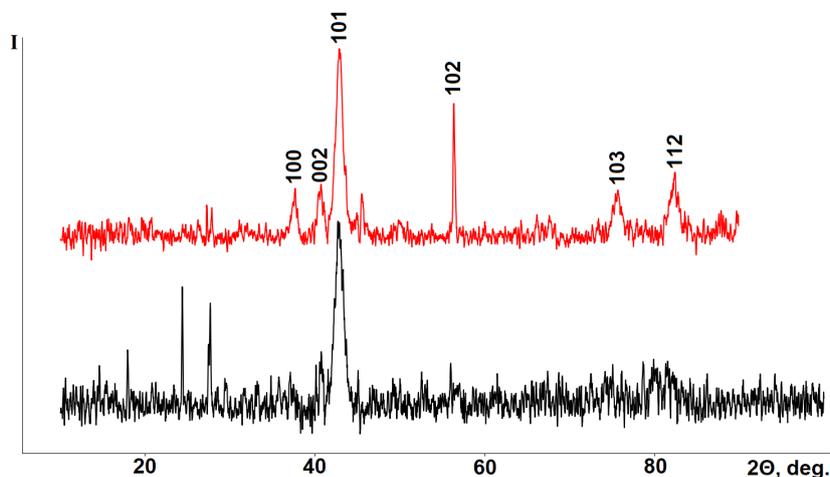


Рис. 3. Результаты рентгенофазового анализа сплава рений-рутений  
 (черный – образец, полученный в проточном реакторе, красный – в автоклаве).

Fig. 3. Results of X-ray phase analysis of the rhenium–ruthenium alloy  
 (black is the sample obtained from the flow reactor, and red is the sample obtained from the autoclave).

На основании результатов рентгенофазового анализа и фазовой диаграммы рений-рутений [26] сделан вывод, что полученные образцы являются сплавами рения-рутения.

По ширине дифракционных пиков были рассчитаны размеры частиц сплавов: по формуле Шеррера – 7.2 нм и методу Вильямсона-Холла – 16.5 нм, что подтверждает получение наноразмерных образцов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан способ получения изопроксидно-го комплекса рения-рутения из изопропилата рения  $Re_4O_6(OPr^i)_{10}$  и ацетилацетоната рутения  $Ru(ACAc)_3$ . Полученный комплекс охарактеризован совокупностью методов, которые подтверждают ранее проведенные квантово-химические расчёты. Показано, что

Таблица 4. Сравнительная таблица рентгенометрических данных сплава рений-рутений  
Table 4. Comparative table of the radiometric data of the rhenium–ruthenium alloy

Синтез Synthesis	Параметры ячейки, Å Cell parameters, Å		
	D8 Advance Bruker	Дифрактометр станции «Белок» Diffractometer of the Belok station	Базы данных PDF2, PDF4+, COD, Å Гексагональная (P6 <sub>3</sub> /mmc)–Re <sub>0.9</sub> Ru <sub>0.1</sub> PDF-2, PDF-4+, COD databases Hexagonal (P6 <sub>3</sub> /mmc)–Re <sub>0.9</sub> Ru <sub>0.1</sub>
В проточном реакторе In a flow reactor	Re <sub>0.9</sub> Ru <sub>0.1</sub> a = 2.771, c = 4.424	Re <sub>0.9</sub> Ru <sub>0.1</sub> a = 2.779, c = 4.439	Re <sub>0.9</sub> Ru <sub>0.1</sub> a = 2.753, c = 4.432
В автоклаве In an autoclave	Re <sub>0.9</sub> Ru <sub>0.1</sub> a = 2.757, c = 4.430	Re <sub>0.9</sub> Ru <sub>0.1</sub> a = 2.754, c = 4.424	

комплекс Re<sub>4-y</sub>Ru<sub>y</sub>O<sub>6</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>10</sub> преобразуется в нанодисперсные порошки сплавов рений-рутений при низкотемпературном восстановлении (при температуре 650 °С) в атмосфере водорода. Показано влияние электропроводящей добавки на состав получаемого сплава: использование хлорида лития ведет к образованию фазы LiReO<sub>4</sub> в конечном продукте в отличие от тетрабутиламмония бромиды, не участвующего в образовании промежуточных фаз в сплаве рений-рутений.

#### Финансовая поддержка

Работа выполнена при поддержке гранта МИРЭА НИИЧ ИЦМР 21/20 и в рамках проекта РФФИ № 18-03-00671.

#### Financial support

The study was supported by the MIREA grant NICH ICMR 21/2020 and the Russian Foundation for Basic Research, project No. 18-03-00671.

#### Вклад авторов

**Е.С. Куликова** – проведение синтезов исследований, обзор публикаций по теме статьи, сбор и обработка материала, написание текста статьи;

**О.В. Чернышова** – консультация при проведении отдельных этапов исследования, научное редактирование;

**Л.А. Носикова** – проведение исследований и консультации по обработке полученных результатов;

**Р.Д. Светогоров** – проведение исследований методом порошковой рентгеновской дифракции на источнике синхротронного излучения, обработка полученных результатов;

**Д.В. Дробот** – разработка концепции научной работы, критический пересмотр с внесением ценного интеллектуального содержания, консультация по вопросам проведения всех этапов исследования;

**И.А. Михеев** – сбор и обработка материала, статистическая обработка.

#### Authors' contribution

**E.S. Kulikova** – conducting syntheses of research, review of publications on the topic of the article, collection and processing the material, writing the text of the article;

**O.V. Chernyshova** – consultation for carrying out of separate stages of research, scientific editing;

**L.A. Novikova** – conducting research and consultation on processing the obtained results;

**R.D. Svetogorov** – conducting research using powder X-ray diffraction on the synchrotron radiation source, processing the obtained results;

**D.V. Drobot** – development of the concept of scientific work, critical revision with the introduction of valuable intellectual content, consultation on all stages of research;

**I.A. Mikheev** – collection and processing the material, statistical processing.

Авторы заявляют об отсутствии каких-либо конфликтов и интересов, связанных с финансовыми или личностными вопросами, которые могли бы повлиять на работу, изложенную в данной статье.

The authors declare that they do not have any conflicts of interest related to financial or personal issues that could affect the work described in this article.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Палант А.А., Трошкина И.Д., Чекмарев А.М., Костылев А.И. Технология рения. М.: ООО «Галлея-Принт»; 2018. 324 с. ISBN: 978-5-906693-33-4
2. Коровин С.С. и др. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология: учебник для вузов: в 3-х кн. Кн. 3. Коровин С.С., Букин В.И., Федоров П.И., Резник А.М. М.: Издательский дом МИСиС; 2003. 440 с. ISBN 5-87623-014-6
3. Каблов Е.Н. (ред.). Высокотемпературные жаропрочные сплавы, технология и оборудование для производства сплавов и литья монокристаллических турбинных лопаток ГТД: сб. статей. М.: ВИАМ; 2004. 177 с.

## REFERENCES

1. Palant A.A., Troshkina I.D., Chekmarev A.M., Kostylev A.I. *Tekhnologiya reniya* (Rhenium technology). Moscow: Galleya-Print; 2018. 324 p. (in Russ.). ISBN: 978-5-906693-33-4
2. Korovin S.S., et al. *Redkie i rasseyannye elementy. Khimiya i tekhnologiya: uchebnik dlya vuzov: v 3-kh kn.* (Rare and dispersed elements. Chemistry and technology. Textbook for universities, 3 volumes). V. 3. Korovin S.S., Bukin V.I., Fedorov P.I., Reznik A.M. Moscow: MISiS Publishing House; 2003. 440 p. (in Russ.). ISBN 5-87623-014-6

4. Каблов Е.Н. Новое поколение жаропрочных сплавов для двигателей. *Военный парад*. 2010;2(98):32-33.
5. Каблов Е.Н., Ломберг Б.С., Оспенникова О.Г. Создание современных жаропрочных материалов и технологий их производства для авиационного двигателестроения. *Крылья Родины*. 2012;3-4:34-38
6. Reedijk J., Poeppelmeier K. *Comprehensive Inorganic Chemistry II: From Elements to Applications: 2nd Edition*. Amsterdam: Elsevier; 2013. P. 455-470.
7. Дробот Д.В., Щеглов П.А., Сейсенбаева Г.А., Кessler В.Г. Оксиалкоксосоединения рения – прекурсоры для получения неорганических материалов. *Известия ВУЗов. Цветная металлургия*. 2002;6:32-37.
8. Kulikova E.S., Drobot D.V., Yarzhemsky V.G., Il'in E.G. Structure and Thermodynamic Stability of Rhenium and Ruthenium Oxoalkoxo Derivatives  $M_xN_{4-x}O_6(OMe)_{10}$  (M, N = Re, Ru; x = 4-0). *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018;63:1446-1452. <https://doi.org/10.1134/S0036023618110116>
9. Каблов Е.Н. Светлов И.Л., Петрушин Н.В. Никелевые жаропрочные сплавы, легированные рутением. *Авиационные материалы и технологии*. 2004;1:80-90.
10. Zheng Y., Wang X., Dong J., Han Y. Effect of Ru addition on cast nickel base superalloy with low content of Cr and high content of W. In: *Superalloys 2000*; Green K.A., McLean M., Olson S., Schirn J.J. (Eds.). Pennsylvania: A Publication of the Minerals, Met. & Mat. Soc.; 2000. P. 305-311. [https://doi.org/10.7449/2000/Superalloys\\_2000\\_305\\_311](https://doi.org/10.7449/2000/Superalloys_2000_305_311)
11. Щеглов П.А. Моно-, би- и триметаллические оксиалкоксосоединения (синтез, свойства и применение): автореф. дис. канд. хим. наук. М.: МИТХТ; 2002. 25 с.
12. Turova N.Ya., Turevskaya E.P., Kessler V.G. The Chemistry of Metal Alkoxides. Springer; 2014. 584 p.
13. Hubert-Pfalzgraf L.G. To what extent can design of molecular precursors control the preparation of high tech oxides? *J. Mater. Chem.* 2004;14:3113-3123. <https://doi.org/10.1039/B407204A>
14. Малютин А.В. Наноструктуры взаимодействия металл-носитель в нанесенных катализаторах  $Me/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$  (где Me = Pt, Pd, Ru): дисс. канд. хим. наук. М.: РХТУ; 2014. 198 с.
15. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир; 1966. 411 с.
16. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство. М.: Мир; 1965. 216 с.
17. Недома И. Расшифровка рентгенограмм порошков. М.: Металлургия; 1975. 423 с.
18. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. Belok/XSA diffraction beamline for studying crystalline samples at Kurchatov Synchrotron Radiation Source. *Cryst. Res. Tech.* 2020;55(5):1900184. <https://doi.org/10.1002/crat.201900184>
19. Светогоров Р.Д. Программа для ЭВМ «Dionis – Diffraction Open Integration Software»: свидетельство о государственной регистрации № 2018660965 РФ. Заявка № 2018618585; заявл. 10.08.2018; опублик. 30.08.2018.
20. Hubbard C.R., Evans E.H., Smith D.K. The reference intensity ratio,  $I/I_c$ , for computer simulated powder patterns. *J. Appl. Crystallogr.* 1976;9(2):169-174. <https://doi.org/10.1107/S0021889876010807>
21. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир; 1991. 536 с. ISBN 5-03-001749-6
3. Kablov E.N. (Ed.). *Vysokorennyye zharoprochnyye splavy, tekhnologiya i oborudovanie dlya proizvodstva splavov i lit'ya monokristallicheskih turbinnnykh lopatok GTD* (High-temperature resistant alloys technology and equipment for the production of alloys and casting of single-crystal turbine blades GTE): collection of articles; Moscow: VIAM; 2004. 177 p. (in Russ.).
4. Kablov E.N. New generation of heat-resistant alloys for engines. *Voennyi parad = Military parade*. 2010;2(98):32-33 (in Russ.).
5. Kablov E.N., Lomberg B.S., Oспенникова О.Г. Creation of modern heat-resistant materials and technologies for their production for aircraft engine building. *Kryl'ya Rodiny = Wings of Motherland*. 2012;3-4:34-38 (in Russ.).
6. Reedijk J., Poeppelmeier K. *Comprehensive Inorganic Chemistry II: From Elements to Applications: 2nd Edition*. Amsterdam: Elsevier; 2013. P. 455-470.
7. Drobot D.V., Scheglov P.A., Seisenbaeva G.A., Kessler V.G. Rhenium oxoalkoxocomplexes as precursors for preparation of inorganic materials. *Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya = Universities' Proceedings. Non-Ferrous Metallurgy*. 2002;6:32-37 (in Russ.).
8. Kulikova E.S., Drobot D.V., Yarzhemsky V.G., Il'in E.G. Structure and Thermodynamic Stability of Rhenium and Ruthenium Oxoalkoxo Derivatives  $M_xN_{4-x}O_6(OMe)_{10}$  (M, N = Re, Ru; x = 4-0). *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018;63:1446-1452. <https://doi.org/10.1134/S0036023618110116>
9. Kablov E.N. Svetlov I.L., Petrushin N.V. Nickel heat-resistant alloys alloyed with ruthenium. *Aviacionnyye Materialy i Tehnologii = Aviation materials and technologies*. 2004;1:80-90 (in Russ.).
10. Zheng Y., Wang X., Dong J., Han Y. Effect of Ru addition on cast nickel base superalloy with low content of Cr and high content of W. In: *Superalloys 2000*; Green K.A., McLean M., Olson S., Schirn J.J. (Eds.). Pennsylvania: A Publication of the Minerals, Met. & Mat. Soc. 2000. P. 305-311. [https://doi.org/10.7449/2000/Superalloys\\_2000\\_305\\_311](https://doi.org/10.7449/2000/Superalloys_2000_305_311)
11. Shcheglov P.A. Mono-, bi- and trimetallic oxoalkoxo derivatives (synthesis, properties and application): Abstr. Cand. Sci. Thesis. Moscow: MITHT, 2002. 25 p. (in Russ.).
12. Turova N.Ya., Turevskaya E.P., Kessler V.G. The Chemistry of Metal Alkoxides. Springer; 2014. 584 p.
13. Hubert-Pfalzgraf L.G. To what extent can design of molecular precursors control the preparation of high tech oxides? *J. Mater. Chem.* 2004;14:3113-3123. <https://doi.org/10.1039/B407204A>
14. Malyutin A.V. Nanostructures of metal-carrier interaction in supported catalysts  $Me/Ce_{0.72}Zr_{0.18}Pr_{0.1}O_2$  (where Me = Pt, Pd, Ru): Cand. Sci. Thesis. Moscow: RHTU; 2014. 198 p. (in Russ.).
15. Nakamoto K. *Infrakrasnyye spektry neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedinenii* (Infrared spectra of inorganic and coordination compounds). Moscow: Mir; 1966. 411 p. (in Russ.).
16. Nakanisi K. *Infrakrasnyye spektry i stroenie organicheskikh soedinenii. Prakticheskoe rukovodstvo* (Infrared spectra and structure of organic compounds. A practical guide). Moscow: Mir; 1965. 216 p. (in Russ.).
17. Nedoma I. *Rasshifrovka rentgenogramm poroshkov* (Decoding of powder X-ray diffraction patterns). Moscow: Metallurgiya; 1975. 423 p. (in Russ.).
18. Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. Belok/XSA diffraction beamline for studying crystalline samples at Kurchatov Synchrotron Radiation Source. *Cryst. Res. Tech.* 2020;55(5):1900184. <https://doi.org/10.1002/crat.201900184>

22. Hajba L., Mink J., KuĚhn F.E., Goncēalves I.S. Raman and infrared spectroscopic and theoretical studies of dinuclear rhenium and osmium complexes,  $M_2(O_2CCH_3)_4X_2$  ( $M = Re, Os$ ;  $X = Cl, Br$ ). *Inorg. Chim. Acta.* 2006;359:4741-4756. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.03.019>
23. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука; 1973. 208 с.
24. Козлова Н.И., Кесслер В.Г., Турова Н.Я., Белоконов А.И. Масс-спектрометрическое и ИК спектральное исследование алкоголятов молибдена (VI). Полимерия алкоголятов. *Коорд. химия.* 1989;15(11):1524-1534.
25. Sheibley D.W., Fowler M.H. Infrared spectra of various metal oxides in the region of 2 to 26 microns. NASA-Langley; 1966. 65 p.
26. Диаграммы состояния двойных металлических систем: в 3-х т.; под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение; 1996. Т. 3. Кн. 2. Рений-Рутений; 2000. С. 119.
19. Svetogorov R.D. Computer program Dionis – Diffraction Open Integration Software: RF, Certificate of State Registration No. 2018660965, 30.08.2018.
20. Hubbard C.R., Evans E.H., Smith D.K. The reference intensity ratio,  $I/I_c$ , for computer simulated powder patterns. *J. Appl. Crystallogr.* 1976;9(2):169-174. <https://doi.org/10.1107/S0021889876010807>
21. Nakamoto K. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений* (IR and Raman spectra of inorganic and coordination compounds). Moscow: Mir; 1991. 536 p. (in Russ.). ISBN 5-03-001749-6
22. Hajba L., Mink J., KuĚhn F.E., Goncēalves I.S. Raman and infrared spectroscopic and theoretical studies of dinuclear rhenium and osmium complexes,  $M_2(O_2CCH_3)_4X_2$  ( $M = Re, Os$ ;  $X = Cl, Br$ ). *Inorg. Chim. Acta.* 2006;359:4741-4756. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2006.03.019>
23. Yuhnevich G.V. *Инфракрасная спектроскопия воды* (Infrared spectroscopy of water.) Moscow: Nauka; 1973. 208 p. (in Russ.).
24. Kozlova N.I., Kessler V.G., Turova N.Ya., Belokon A.I. Mass spectrometric and IR spectral study of molybdenum (VI) alcoholates. Polymer of alcoholates. *Coord. khimiya = Russ. J. Coord. Chem.* 1989;15(11):1524-1534 (in Russ.).
25. Sheibley D.W., Fowler M.H. Infrared spectra of various metal oxides in the region of 2 to 26 microns. NASA-Langley; 1966. 65 p.
26. Lyakishev N.P. (Ed.). *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskiykh sistem: v 3-kh t.; T. 3. Kn. 2. Rений–Рутений* (State diagrams of binary metal systems: in 3 volumes. V. 3. Book 2. Rhenium–Ruthenium). Moscow: Mashinostroenie; 1996; 2000. P. 199.

#### Об авторах:

**Куликова Елизавета Сергеевна**, кандидат химических наук, заведующая лабораторией кафедры химии и технологии редких элементов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (Россия, 119571, Москва, пр. Вернадского, 86). E-mail: lizchkakul@mail.ru. Scopus Author ID 57195299209, Researcher ID O-8759-2017, <https://orcid.org/0000-0003-1702-9435>

**Чернышова Оксана Витальевна**, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры химии и технологии редких элементов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (Россия, 119571, Москва, пр. Вернадского, 86). E-mail: oxcher@mitht.ru. Scopus Author ID 8961258100, <https://orcid.org/0000-0003-0543-7474>

**Носикова Любовь Анатольевна**, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии и технологии редких элементов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (Россия, 119571, Москва, пр. Вернадского, 86). E-mail: nosikova\_lyubov@mail.ru. Scopus Author ID 18434729100, Researcher ID O-2596-2017, <https://orcid.org/0000-0002-4144-5343>

**Светогоров Роман Дмитриевич**, инженер-исследователь Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (Россия, 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, 1). E-mail: rdsvetov@gmail.com. Scopus Author ID 55920161900, Researcher ID A-7091-2015, <https://orcid.org/0000-0003-0360-1023>

**Дробот Дмитрий Васильевич**, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии и технологии редких элементов им. К.А. Большакова Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (Россия, 119571, Москва, пр. Вернадского, 86). E-mail: dvdrobot@mail.ru. Scopus Author ID 35580931100, Researcher ID AAR-3711-2019, <https://orcid.org/0000-0003-1702-9435>

**Михеев Илья Андреевич**, инженер инжинирингового центра мобильных решений ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: mikheev.sctc@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-2274-4153>

**About the authors:**

**Elizaveta S. Kulikova**, Cand. of Sci. (Chemistry), Head of the Laboratory, K.A. Bolshakov Department of Chemistry and Technology of Rare Elements, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: lizchkakul@mail.ru. Scopus Author ID 57195299209, Researcher ID O-8759-2017, <https://orcid.org/0000-0003-1702-9435>

**Oxana V. Chernyshova**, Cand. of Sci. (Engineering), Docent, K.A. Bolshakov Department of Chemistry and Technology of Rare Elements, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: oxcher@mitht.ru. Scopus Author ID 8961258100, <https://orcid.org/0000-0003-0543-7474>

**Lubov A. Nosikova**, Cand. of Sci. (Chemistry), Associate Professor, K.A. Bolshakov Department of Chemistry and Technology of Rare Elements, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: nosikova\_lyubov@mail.ru. Scopus Author ID 18434729100, Researcher ID O-2596-2017, <https://orcid.org/0000-0002-4144-5343>

**Roman D. Svetogorov**, Research Engineer, National Research Center Kurchatov Institute (1, pl. Akademika Kurchatova, Moscow, 123182, Russia). E-mail: rdsvetov@gmail.com. Scopus Author ID 55920161900, Researcher ID A-7091-2015, <https://orcid.org/0000-0003-0360-1023>

**Dmitry V. Drobot**, Dr. of Sci. (Chemistry), Professor, K.A. Bolshakov Department of Chemistry and Technology of Rare Elements, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: dvdrobot@mail.ru. Scopus Author ID 35580931100, Researcher ID AAR-3711-2019, <https://orcid.org/0000-0002-0379-2926>

**Ilya A. Mikheev**, Engineer, Mobile Solutions Engineering Center, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: mikheev.sctc@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-2274-4153>

*Поступила: 08.10.2020; получена после доработки: 28.11.2020; принята к опубликованию: 01.12.2020.  
The article was submitted: October 08, 2020; approved after reviewing: November 28, 2020; accepted for publication: December 01, 2020.*