НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2022, том 58, № 2, с. 200–208

УДК 546.883.261+661.666

НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА НАНОКОМПОЗИТА NbC/C

© 2022 г. Е. Г. Ильин[1, *], А. С. Паршаков[1], Е. В. Фатюшина[1], Л. Д. Исхакова[2], Д. Ю. Грызлов[3], Ф. О. Милович[2, 4]

[1]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

[2]Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Научный центр волоконной оптики им. Е.М. Дианова, ул. Вавилова, 38, Москва, 119333 Россия

[3]Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский пр., 31, стр. 4, Москва, 119991 Россия

[4]Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Ленинский пр., 4, Москва, 119049 Россия

*e-mail: eg_ilin@mail.ru

Поступила в редакцию 23.11.2021 г.
После доработки 06.12.2021 г.
Принята к публикации 07.12.2021 г.

Разработан новый метод синтеза нанокомпозита – карбид ниобия в матрице тонкодисперсного углерода (NbC/C) – путем термического разложения твердых продуктов реакции $NbCl_5$ с C_2H_2 в органическом растворителе. Прекурсор и нанокомпозит NbC/C изучены методами РФА, СЭМ, ПЭМ и рамановской спектроскопии. Полученный нанокомпозит содержит NbC с размерами кристаллитов до 8 нм в матрице мелкодисперсного углерода, состоящей из аморфной (*D*) и графитизированной (*G*) фаз, I_D/I_G = 1.76. Методом адсорбции/десорбции азота определены средний размер пор композита (3.8 нм), средний объем пор (0.54 см^3/г) и удельная поверхность (128 м^2/г). Методом РФА изучены промежуточные продукты, образующиеся на стадиях термического разложения при 500, 600, 700, 800 и 900°C.

Ключевые слова: $NbCl_5$, C_2H_2, термическое разложение, РФА, СЭМ, ПЭМ, рамановская спектроскопия

DOI: 10.31857/S0002337X22020063

ВВЕДЕНИЕ

Карбиды d^0-переходных металлов IV–VI групп используются в составе высокопрочных тугоплавких материалов и покрытий [1], функциональных материалов и катализаторов [2–8]. Композит на основе наноразмерного карбида молибдена Mo_2C и углеродных нанотрубок Mo_2C/CNT является катализатором переработки природных масел в смесь жидких углеводородов с высоким октановым числом и низкой температурой замерзания [2], используемых для повышения качества дизельного топлива. Как материал катода Mo_2C/CNT повышает эффективность перезаряжаемых Li-аккумуляторных батарей, перспективных для связывания CO_2-парникового газа [3]. Нанокомпозиты NbC/C и TaC/C различного состава и морфологии (пленки, нанопроволоки, нановолокна и др.) применяются в различных областях: для создания высокопористых термостойких керамических материалов [1, 4], электродов высокоэнергоемких аккумуляторных батарей и суперконденсаторов [5, 6], в электро- [7] и фотокатализе [8], в солнечной энергетике [9] и фототермической терапии в медицине [6].

Для получения нанокомпозита NbC/C используется ряд методов: золь–гель-синтез [1], карботермический синтез в автоклаве [8, 9], метод электропрядения (electrospinning) ультратонких нитей [5, 10], плазменные методы и лазерная абляция [6, 11]. Путем термического разложения в вакууме продуктов реакции $MoCl_5$ с C_2H_2 в бензоле – наноразмерных металлорганических кластеров низших хлоридов молибдена в углеводородной матрице [12] – получен нанокомпозит Mo_2C/C [13]. Мы полагали, что для синтеза нанокомпозита NbC/C прекурсорами могут быть продукты взаимодействия $NbCl_5$ с C_2H_2. Ранее [14, 15] они изучались как гетерогенные катализаторы циклотримеризации C_2H_2 и замещенных алкинов $RC{\equiv}CR'$ (R, R' = H, R). Это нестехиометрические мелкодисперсные вещества темно-синего цвета, не растворимые в обычных органических

растворителях, легко гидролизующиеся и разлагающиеся при нагревании [15]. Катализатор $NbCl_{2\pm0.1}(C_{n\pm1}H_{n\pm1})$ (n = 10–12), по данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (**РФЭС**) [16], представляет собой металлорганические комплексы низших хлоридов ниобия в углеводородной матрице. Методом LDI TOF масс-спектрометрии изучить каталитически активные комплексы не удалось, но были идентифицированы не известные ранее кластеры оксохлоридов ниобия [17], образующиеся в результате гидролиза мелкодисперсного образца за время пробоподготовки.

Цель настоящей работы – исследование морфологии продуктов реакции $NbCl_5$ с C_2H_2 в бензоле, процесса их термического разложения и свойств полученного нанокомпозита NbC/C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы исследования. В качестве исходного компонента использовали $NbCl_5$ "ос. ч." (LANXIT). C_2H_2 особой чистоты (марка "А") пропускали через олеум и склянку Тищенко с P_2O_5. Бензол предварительно осушали перегонкой над металлическим Na. Все операции проводили в атмосфере аргона.

Термическое разложение проводили в трубчатой печи, в кварцевом сосуде, под вакуумом 1.33 Па (10^{-2} мм рт. ст.), в интервале температур 70–1100°C, при нагревании со скоростью 5°C/мин.

Морфологию и состав поверхности изучали на сканирующем электронном микроскопе (**СЭМ**) NVision40 (Carl Zeiss), имеющем приставку для энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instruments (ЦКП ИОНХ РАН), и на просвечивающем электронном микроскопе (**ПЭМ**) JEM-2010 (JEOL).

Элементный CHNS-анализ выполняли на анализаторе Euro Vector EA 3000 instrument (ЦКП ИОНХ РАН), снабженном металлической хроматографической колонкой длиной 2 м, температура колонки 115°C.

Ниобий определяли в форме Nb_2O_5 [18].

Рентгенофазовый анализ (**РФА**) выполнен на рентгеновском дифрактометре Bruker D2 PHASER (CuK_α-излучение). Обработку и анализ результатов РФА выполняли, используя программный комплекс DIFFRACplus (EVA и TOPAS 4.2.0.2) (ЦКП НЦВО РАН).

Рамановские спектры снимали при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния на спектрометре Brucker Senterra micro-Raman System (ЦКП ИПТМ РАН). Возбуждение осуществлялось твердотельным лазером (длина волны излучения λ_{exc} = 532.0 нм), мощность в точке образца 1 мВ, длительность 2.3 с. Точность определения частоты фононной линии 0.15 см$^{-1}$.

Удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота на автоматическом анализаторе Quantachrome Quadrasorb SI (ЦКП ИПХФ РАН), изотермы снимали при температуре жидкого азота (77 K). Образцы нанокомпозита NbC/C дегазировались при 473°C в токе гелия непосредственно перед измерениями. Образцы прекурсора не подвергались дегазации из-за термической нестойкости. На основании полученных данных рассчитывали удельную поверхность по модели Бранауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) пятиточечным методом в диапазоне парциальных давлений 0.05–0.25.

Синтез исходного композита. Реакцию $NbCl_5$ с C_2H_2 проводили аналогично [16]. $NbCl_5$ растворяли в бензоле при нагревании в атмосфере аргона. Раствор охлаждали до комнатной температуры, отфильтровывали от осадка $NbCl_5$ и пропускали C_2H_2 со скоростью ~3 л/ч. Через несколько минут исходный красный раствор становился зеленым, что указывало на восстановление ниобия до Nb^{4+}, и наблюдалось выделение HCl. По мере дальнейшего пропускания C_2H_2 в растворе образовывались темно-синие частицы – комплексы ниобия Nb^{3+} [15] в виде мелкодисперсной взвеси – и раствор приобретал темно-синий цвет, разогревался и превращался в гель. Температура геля не снижалась, пока продолжалось пропускание C_2H_2, и, следовательно, темно-синее вещество – катализатор экзотермической реакции циклотримеризации C_2H_2. Пропускание C_2H_2 проводили до прекращения выделения HCl. При охлаждении наблюдалось осаждение продуктов реакции. Осадок отделяли от бесцветного маточного раствора, в котором ниобий не был обнаружен, промывали бензолом и высушивали под вакуумом до постоянного веса.

Химический анализ продукта (мас. %): C – 45.1, Nb – 27.9, H – 3.9, Cl – 21.5. Валовый состав отвечает формуле $NbCl_{2.1}C_{13.4}H_{13.9}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение продуктов реакции $NbCl_5$ с C_2H_2 методами РФА, СЭМ и ПЭМ. Согласно результатам СЭМ и ПЭМ, продукты реакции представляют собой нанопорошок агломератов сфероидальных частиц среднего размера 100 нм (рис. 1а, 1б). На поверхности видны белые кристаллы оксохлоридов ниобия, образующиеся вследствие взаимодействия с кислородом и влагой воздуха при подготовке образца. Дифрактограмма (рис. 1в) и электронограмма (вставка на рис. 1б), снятая с плотных участков образца, свидетельствуют об аморфности вещества.

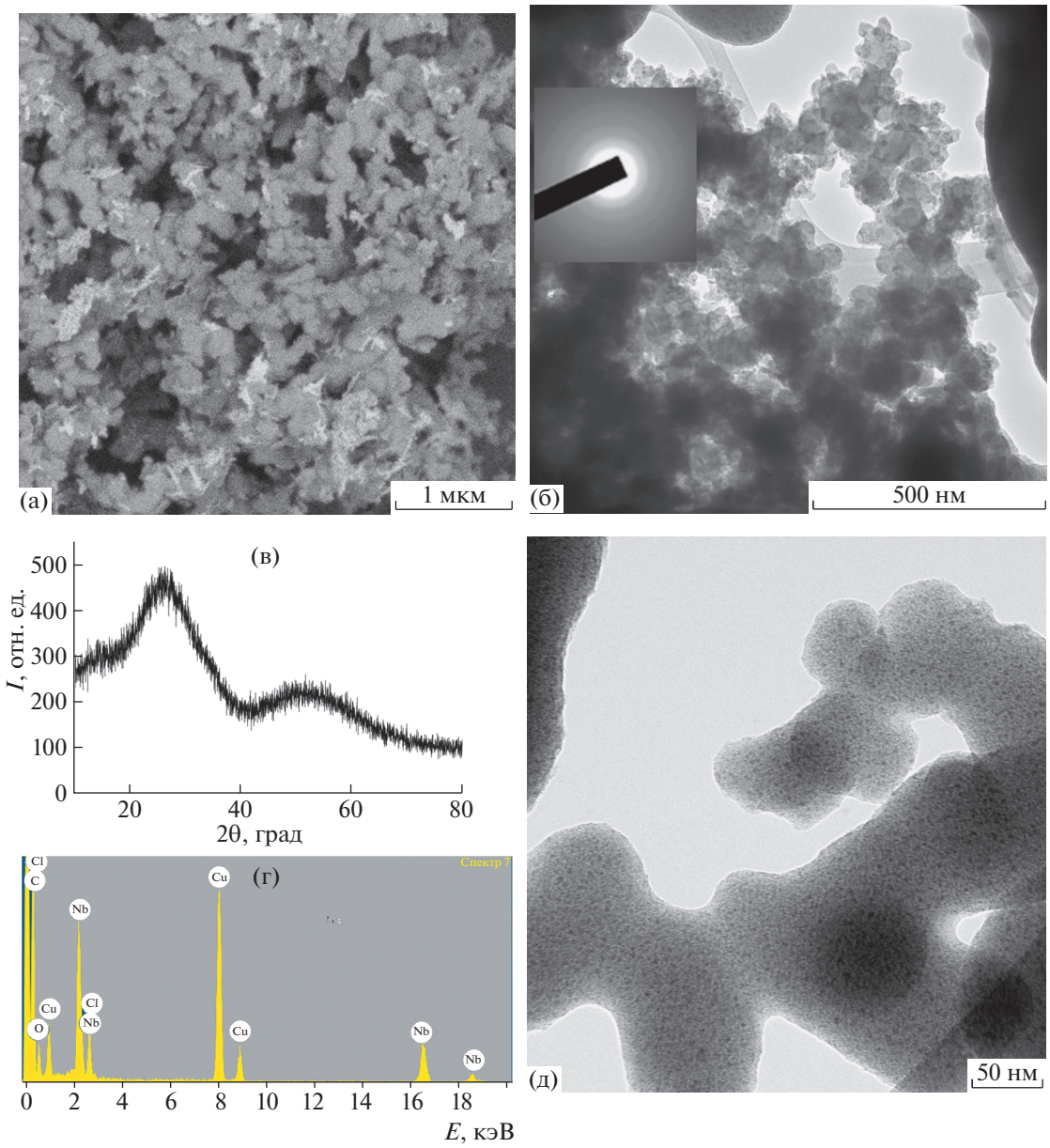

Рис. 1. Изображения СЭМ (а), ПЭМ (б, д); рентгенограмма (в), рентгеновский эмиссионный спектр (г) исходного нанокомпозита (присутствие линий меди обусловлено тем, что образец помещен на медную сеточку).

На рентгеновских эмиссионных спектрах (рис. 1г) кроме линий Nb, Cl и C присутствует линия кислорода, количество которого на разных участках образца варьируется от 3 до 9 ат. %.

На ПЭМ-снимке (рис. 1д) темные частицы размером до 3 нм мы отнесли к каталитически-активным металлорганическим комплексам ниобия [16, 19], равномерно распределенным в светлой углеводородной матрице.

Процесс термического разложения исходного продукта. При нагревании прекурсора до 200°C давление в системе не изменялось и, следовательно, газообразные продукты не выделялись (рис. 2).

В диапазоне температур 200–500°C вакуум резко падал, что указывало на выделение газообразных продуктов термической деструкции. При нагревании в интервале 500–700°C давление почти не изменялось, что свидетельствовало о продолжении выделения летучих продуктов. Выше 800°C вакуум возрастал, что указывало на замедление и завершение процесса термического разложения.

Методом РФА проведен анализ продуктов, образующихся в ходе процесса термического разло-

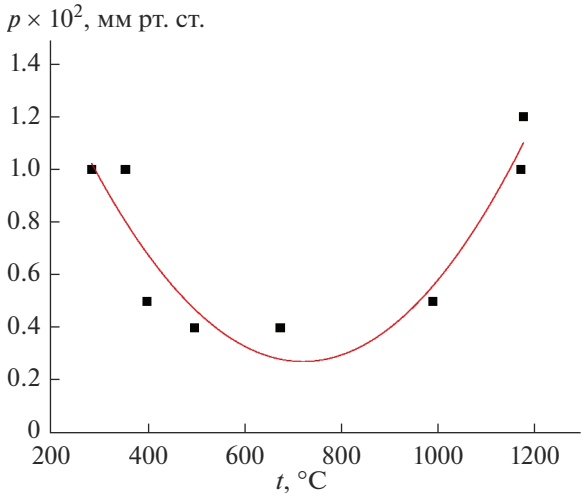

Рис. 2. Кривая изменения давления в системе в процессе нагревания исходного нанокомпозита в вакууме 1.33 Па (10^{-2} мм рт. ст.).

жения нескольких исходных образцов при 500, 600, 700, 800, 900 и 1000°C. Результаты для образца *1* приведены на рис. 3.

Можно видеть, что до 500°C образец остается рентгеноаморфным. При 600°C начинается образование кристаллического Nb_2O_5, т.е. наряду с карбонизацией частично протекает гидролиз вследствие попадания следов влаги воздуха на стадиях синтеза и выделения продукта. Образец при 700°C содержит в качестве кристаллической фазы ромбическую модификацию Nb_2O_5 с уточненными параметрами элементарной ячейки, равными: a = = 6.166(4) Å, b = 29.28(2) Å, c = 3.920(3) Å (пр. гр. *Pbam*), и является нанопорошком с размерами кристаллитов 28(1) нм.

Повышение температуры до 800°C приводит к почти полной карбидизации Nb_2O_5 с образованием кубического NbC с параметром элементарной ячейки a = 4.449(4) Å. Размеры кристаллитов NbC в порошке составляют 4(1) нм. Промежуточной фазой образования NbC из Nb_2O_5 является NbO_2 (рис. 3).

При 900°C остаются лишь следовые количества NbO_2. Полученный при 1000°C образец представляет собой однофазный нанокристаллический NbC с уточненным параметром кубической ячейки a = = 4.467 (2) Å в смеси с аморфной углеродной фа-

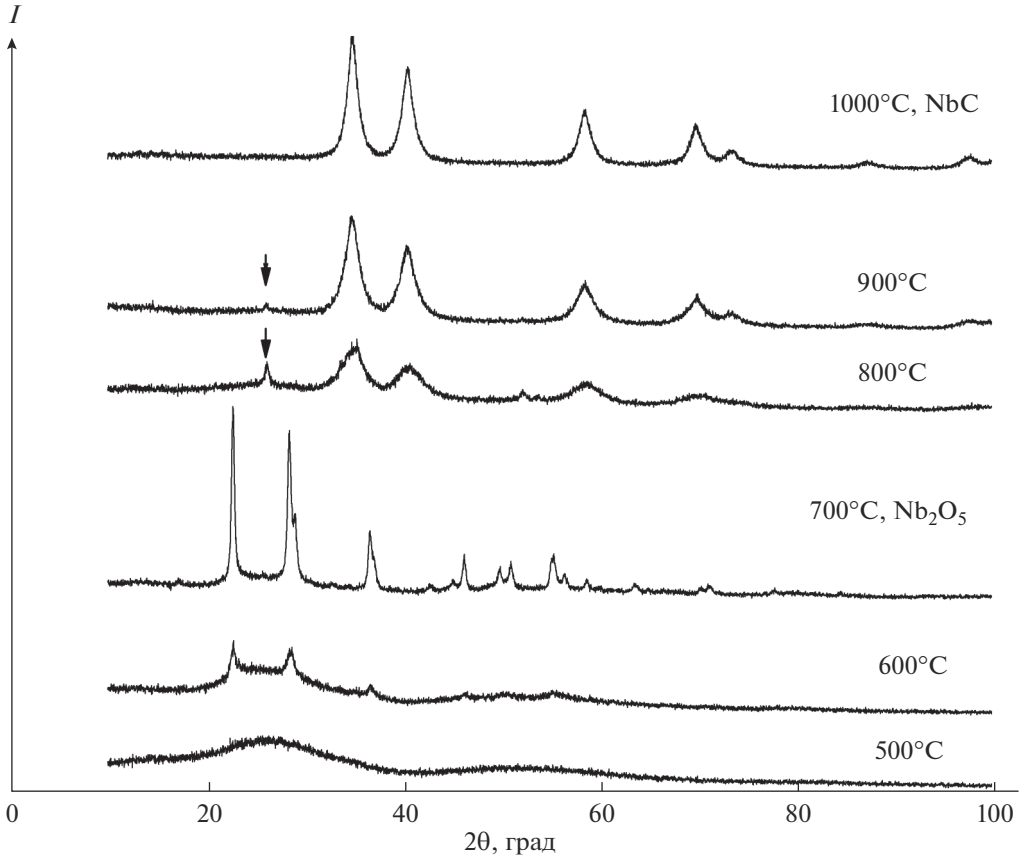

Рис. 3. Рентгенограммы твердых продуктов термического разложения исходного нанокомпозита при отжиге от 500 до 1000°C (стрелкой помечена линия NbO_2).

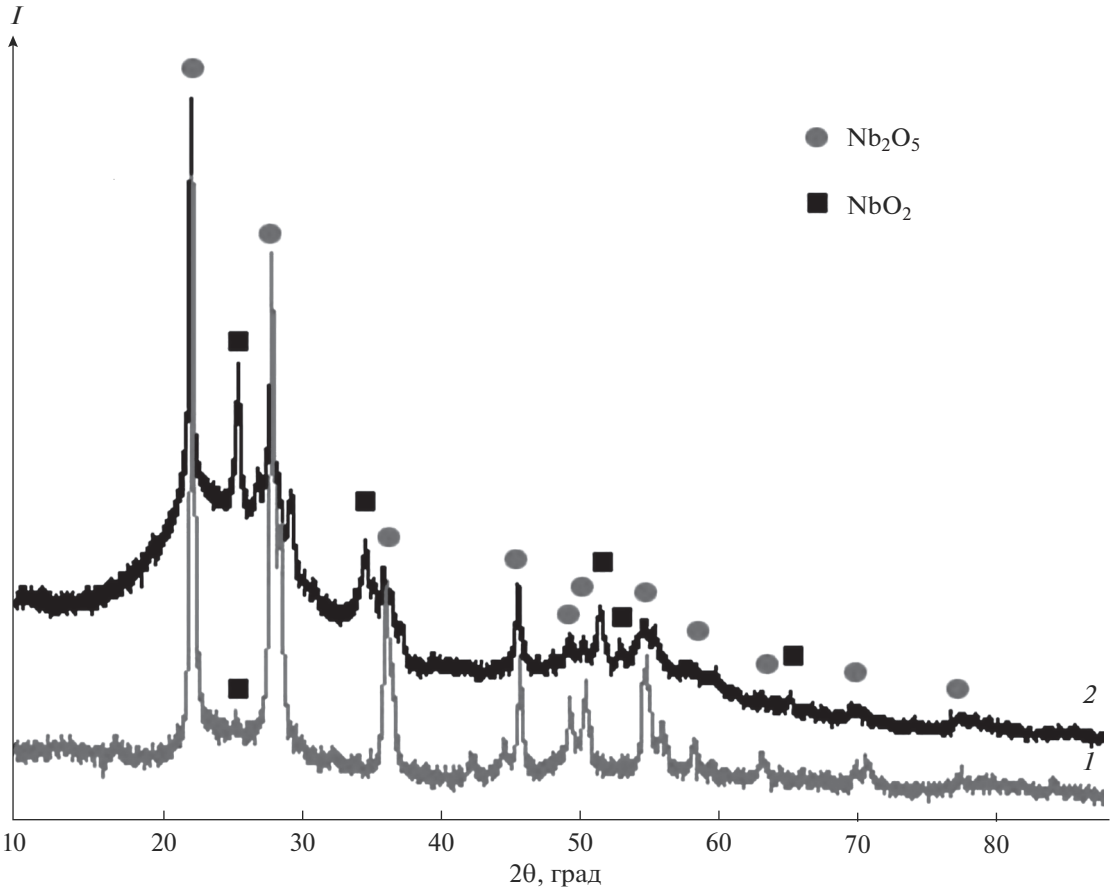

Рис. 4. Сравнение дифрактограмм промежуточных продуктов термического разложения образцов *1* и *2* при 700°C.

зой. Параметры элементарной ячейки образцов, полученных при 900 и 1000°°C, равны в пределах трехкратной погрешности, размеры кристаллитов – 6(1) и 8(1) нм соответственно.

Сравнение результатов РФА промежуточных продуктов разложения трех исходных образцов показало, что они имеют при тепловой обработке одинаковый состав промежуточных фаз. Различия наблюдались лишь в относительном содержании NbO_2 при 700 и 800°C (рис. 4), зависящем от степени гидролиза исходного продукта.

Во всех экспериментах при температуре 1000°C был получен нанокомпозит, содержащий только карбид ниобия и углерод – NbC/C. Частичное образование Nb_2O_5 при термическом разложении не затрудняет процесс карбонизации прекурсора, поскольку карбонизация Nb_2O_5 практически завершается при 900°C.

Изучение нанокомпозита NbC/C методами СЭМ, ПЭМ, РФА и рамановской спектроскопии. На рис. 5а, 5б представлены СЭМ-снимки конечного продукта термического разложения при нагревании до 1000°C и выдержке в течение часа. Видно, что образец является гомогенным и состоит из агломератов сфероидальных наночастиц среднего диаметра ~70 нм (рис. 5б), в которых равномерно распределены нанокристаллические частицы с размерами до 10 нм (рис. 5в). Встречались отдельные более крупные нанокристаллические частицы размером до 50 нм. Межплоскостные расстояния, проявляющиеся на электронограмме (рис. 5г), доказывают, что это NbC.

Согласно результатам химического анализа, полученный нанокомпозит NbC/C содержит 51.5(±1) мас. % стехиометрического карбида ниобия NbC, а содержание свободного углерода составляет 48.5(±1)%. Для сравнения, в полученном при нагреве до 1500°C нановолокнистом композите NbC/C содержание свободного углерода составляет 20(±1) мас. % [7].

Таким образом, по данным РФА (рис. 6), конечный продукт термического разложения содержит карбид ниобия NbC, кристаллы которого принадлежат к кубической сингонии (пр. гр. *F*23) $Z = 4$.

Уточненные параметры элементарных ячеек NbC и средний размер кристаллитов, оцененные по данным РФА, для трех опытов термического разложения исходного нанокомпозита, приведе-

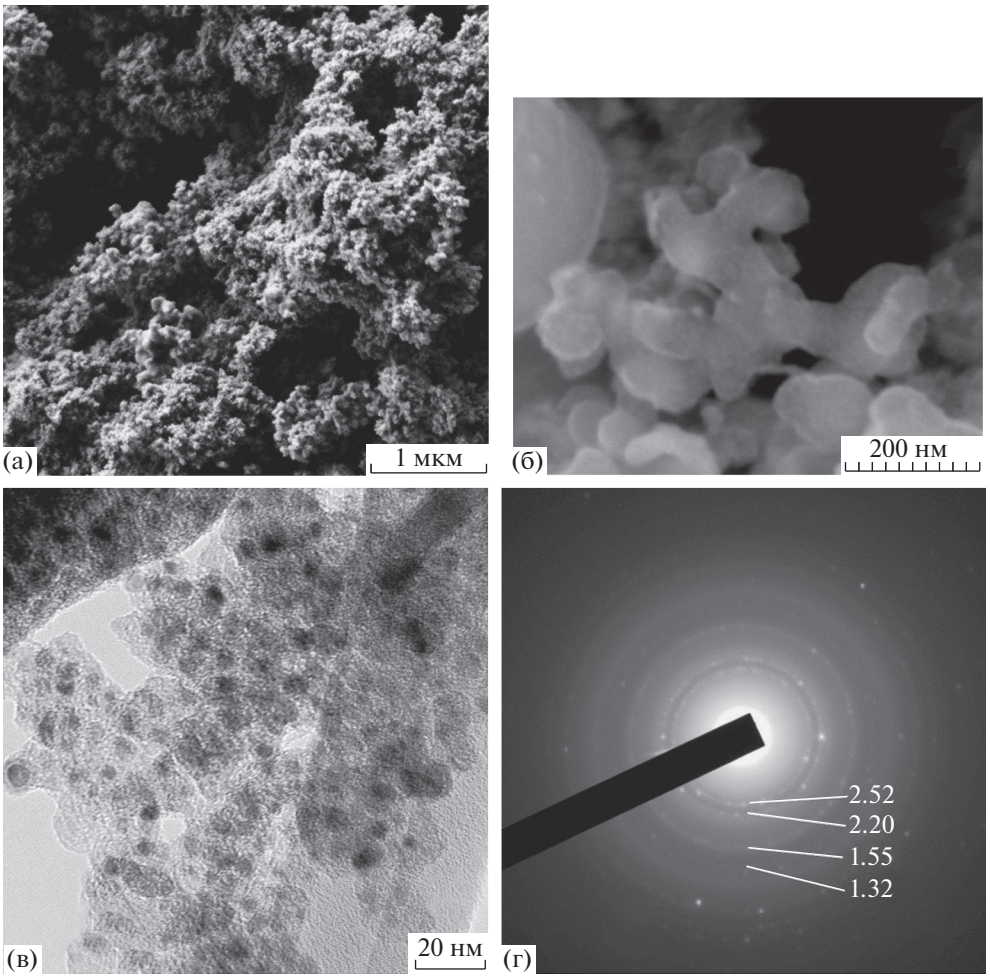

Рис. 5. СЭМ- (а, б) и ПЭМ- (в) снимки поверхности нанокомпозита NbC/C; г – электронограмма нанокристалла NbC.

ны в табл. 1. Величины размеров кристаллитов NbC рассчитаны по уравнению Шеррера.

В рамановском спектре полученного нанокомпозита NbC/C (рис. 7) наблюдались четыре интенсивных линии. Две ярко выраженные полосы в интервалах 150–240 и 560–670 см$^{-1}$ отнесены к акустической (стоксовской) и оптической (антистоксовской) частям фононного спектра [20]. Две перекрывающиеся линии с максимумами при 1380 и 1580 см$^{-1}$ отвечают аморфному углероду – *D*-фазе и графитизированному – *G*-фазе соответственно. *D*-полоса связана с кристаллическим беспорядком и структурными дефектами графита [21], а *G*-полоса соответствует валентным колебаниям углерод-углеродных связей в базисной плоскости графита [22]. Соотношение интенсивности линий $I_D/I_G = 1.7$ показывает, что относительное содержание аморфной фазы выше, чем кристаллической. Таким образом, на основании данных РФА и рамановской спектроскопии можно заключить, что продукт, полученный в результате термического разложения нового прекурсора, является композитом наноразмерного

Таблица 1. Рентгенометрические характеристики нанокристаллов NbC в образцах NbC/C

Образец	Температура термообработки, °C	*a*, Å	Размер кристаллитов, нм
1	1000	4.470(2)	8(1)
2	1000	4.440(1)	15(1)
3	1000	4.4534(4)	17(1)
1	900	4.461(1)	6(1)
2	900	4.432(2)	14(1)

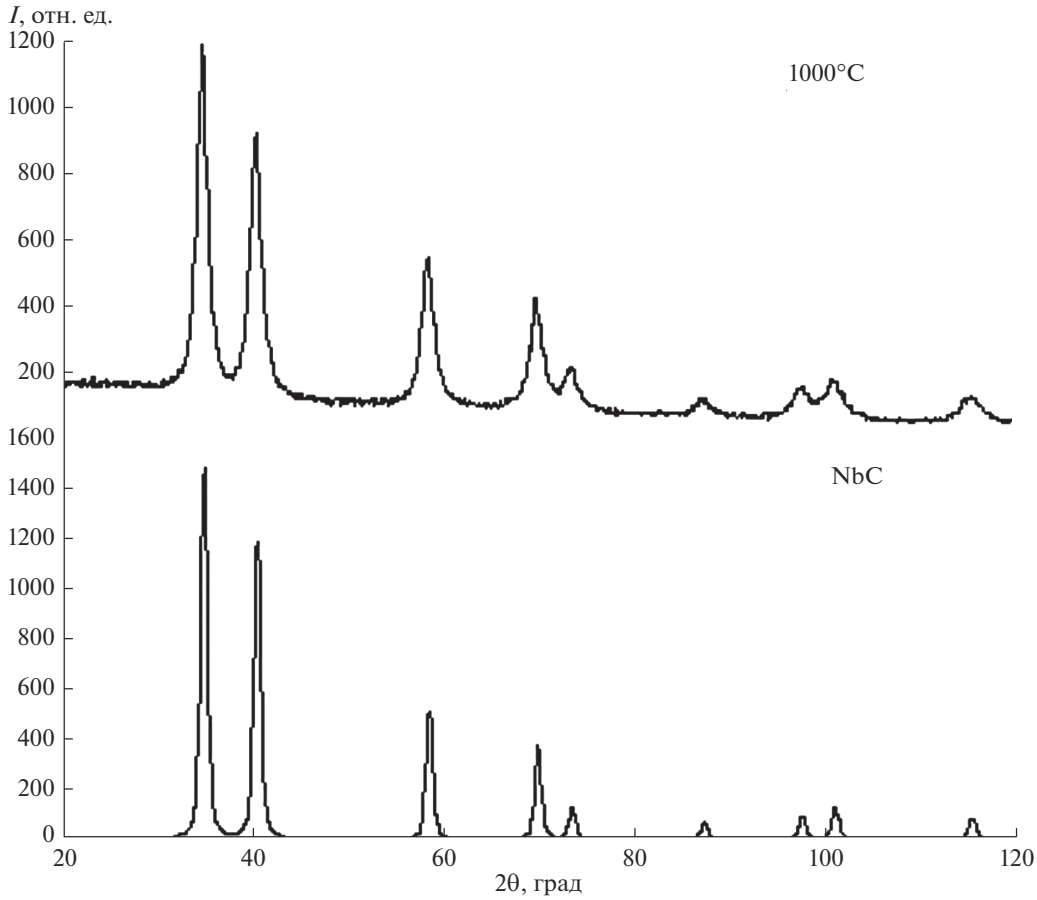

Рис. 6. Дифрактограммы продукта термического разложения после нагревания в вакууме до 1000°C и выдержке в течение 1 ч и эталонного образца NbC (PDF, Card 38-1364).

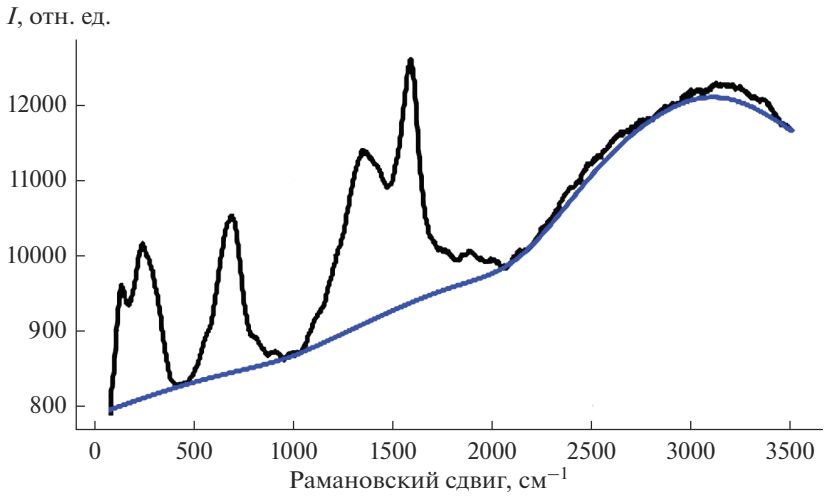

Рис. 7. Рамановский спектр продукта термического разложения, полученного при нагревании в вакууме до 1000°C и выдержке в течение 1 ч.

карбида ниобия в матрице мелкодисперсного углерода NbC/C.

Пористость и удельная поверхность нанокомпозита NbC/C. Изотерма адсорбции/десорбции азота полученного NbC/C (рис. 8а) имеет характерный тип изотерм IVa [23].

Согласно классификации IUPAC, тип петли гистерезиса H_3, поскольку на кривой нет выра-

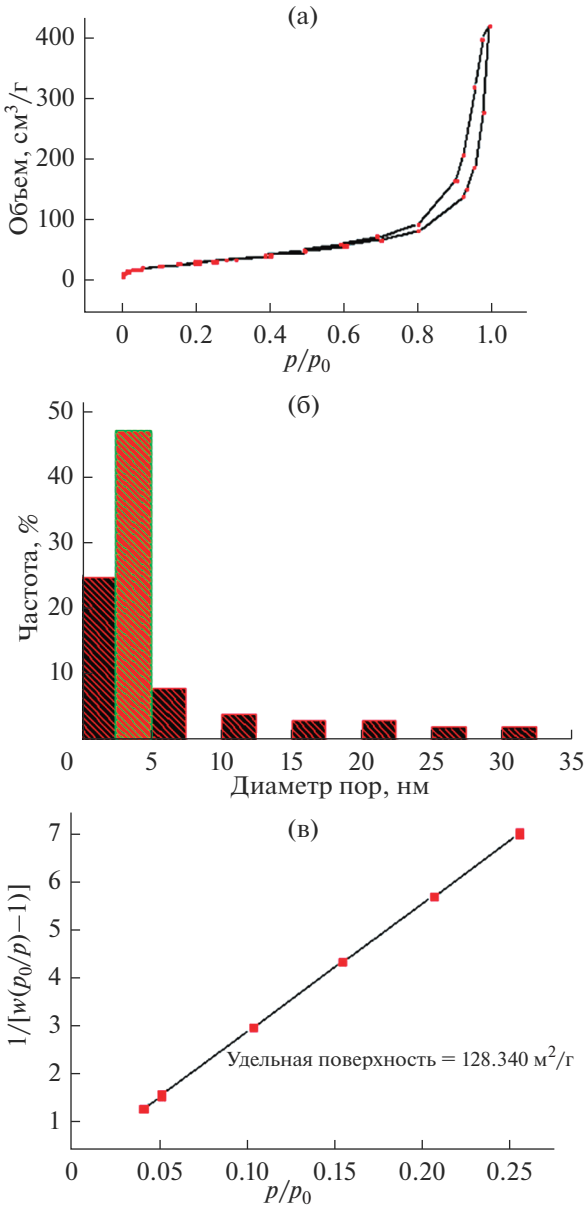

Рис. 8. Изотерма адсорбции/десорбции азота при 77 K (а); гистограмма распределения пор по размерам (б); график расчета удельной поверхности полученного нанокомпозита NbC/C (в).

женного плато при высоких значениях p/p_0, что может быть обусловлено нежесткой природой адсорбента и дестабилизацией конденсата при значении p/p_0, близком к единице [24]. Это указывает на полимолекулярную адсорбцию пористого адсорбента с преимущественным преобладанием мезопор (рис. 8б) со средним размером 3.8 нм. Средний объем пор 0.54 см^3/г, удельная поверхность $S_{БЭТ}$ составляет 128 м^2/г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан новый малостадийный метод синтеза нанокомпозита NbC/C с использованием в качестве прекурсора продуктов реакции $NbCl_5$ с C_2H_2 в бензоле или другом органическом растворителе. Способ исключает многостадийные процессы золь–гель-синтеза промежуточного оксида ниобия, ступенчатого высушивания, дополнительного введения источников углерода – органических полимеров или фенолформальдегидных смол, он менее энергоемкий благодаря снижению температуры пиролиза до 1000°C. Содержание NbC в полученном нанокомпозите NbC/C – 51.5(±1) мас. %, свободного углерода – 48.5(±1)%. Размер кристаллитов NbC составляет 8(±1) нм. Углеродная матрица композита содержит аморфную и кристаллическую фазы в соотношении I_D/I_G = 1.7. Средний объем пор нанокомпозита составляет 0.54 см^3/г с преимущественным преобладанием микро- (25%) и мезопор (46%), средний размер пор 3.8 нм, удельная поверхность составляет 128 м^2/г.

Характеристики полученного композита NbC/C предполагают возможность его использования как компонента высокопористых теплостойких керамических материалов и покрытий, тонких пленок при создании сенсоров, в катализе и синтезе высоконанопористого углерода для высокомощных суперконденсаторов путем удаления ниобия методом высокотемпературного хлорирования.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 18-29-11083 и частично в рамках Государственного задания Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН.

Авторы благодарят за поддержку Российский фонд фундаментальных исследований и Министерство науки и высшего образования России.

Авторы благодарят В.И. Корепанова (Институт технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН) за съемку рамановских спектров и Е.Н. Кабачкову (Институт проблем химической физики РАН) за измерения низкотемпературной адсорбции/десорбции азота.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л., Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Никитина А.В., Дробот Д.В., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.* Получение высокопористой керамики $Nb_xTa_{1-x}C$ из полимерных композиционных материалов на основе фенолформальдегидного связующего и маловодного гидроксида ниобия-тантала // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 10. С. 1148–1154. https://doi.org/10.7868/S0002337X15100140
2. *Qin Y., Chen P., Duan J., Han J., Lou H., Zheng X., Hong H.* Carbon Nanofibers Supported Molybdenum

Carbide Catalysts for Hydrodeoxygenation of Vegetable Oils // RSC Adv. 2013. V. 3. P. 17485–17491. https://doi.org/10.1039/C3RA42434K

3. *Hou Y., Wang J., Liu L., Liu Y., Chou S., Shi D., Liu H., Wu Y., Zhang W., Chen J.* Mo_2C/CNT: An Efficient Catalyst for Rechargeable Li-CO_2 Batteries // Adv. Funct. Mater. 2017. V. 27. P. 1700564(1–8). https://doi.org/10.1002/adfm.201700564

4. *Simonenko E.P., Simonenko N.P., Nagornov I.A. et al.* Dependence of the Reactivity of the Finely Divided System Ta_2O_5–HfO_2–C on the Xerogel Carbonization Temperature // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 5. P. 747–754. https://doi.org/10.1134/S003602362105020X

5. *Tolosa A., Kruner B., Fleischman S., Jackel N., Zeiger M., Aslan M., Grobelsek I., Presser V.* Niobium Carbide Nanofibers as a Versatile Precursor for High Power Supercapacitor and High Energy Battery Electrodes // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. № 41. P. 16003–16016. https://doi.org/10.1039/c6ta06224e

6. *Zhang H.M., Liu J., Tian Z.F., Ye Y.X., Cai Y.Y., Liang C.H., Terabe K.A.* General Strategy Toward Transition Metal Carbide/Carbon Core/Shell Nanospheres and Their Application for Supercapacitor Electrode // Carbon. 2016. V. 100. P. 590–599. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.01.047

7. *Nabil Y., Cavaliere S., Harkness I.A., Sharman J.D.B., Jones I.J., Roziere J.* Novel Niobium Carbide/Carbon Porous Nanotube Electrocatalyst Supports for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Cathodes // J. Power Sources. 2017. V. 363. P. 20–26. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.058

8. *Gupta A., Mittal M., Singh M.K., Suib S.L., Pandey O.P.* Low Temperature Synthesis of NbC/C Nano-Composites as Visible Light Photoactive Catalyst // Sci. Rep. 2018. V. 8. № 1. P. 13597(1–17). https://doi.org/10.1038/s41598-018-31989-z

9. *Gupta A., Pandey O.P.* NbC/C Heterojunction for Efficient Photodegradation of Methylene Blue Under Visible Irradiation // Solar Energy. 2019. V. 183. P. 398–409. https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.03.040

10. *Atchison J., Zeiger M., Tolosa A., Funke L.M., Jaeckel N., Presser V.* Electrospinning of Ultrafine Metal Oxide/Carbon and Metal Carbide/Carbon Nanocomposite Fibers // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 35683–35692. https://doi.org/10.1039/c5ra05409e

11. *Won H.I., Hayk N., Won C.W., Lee H.H.* Simple Synthesis of Nano-Sized Refractory Metal Carbides by Combustion Process // J. Mater. Sci. 2011. V. 46. P. 6000–6006. https://doi.org/10.1007/s10853-011-5562-0

12. *Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Буряк А.К., Кочубей Д.И., Дробот Д.В., Нефёдов В.И.* Наноразмерные кластеры хлоридов молибдена – активные центры в каталитических процессах олигомеризации ацетилена // Докл. РАН. 2009. Т. 427. № 5. С. 641–645.

13. *Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Исхакова Л.Д., Буряк А.К., Джавад Оглы А.А.* Термическая стабильность и продукты разложения композита $MoCl_{1.9 \pm 0.1}(C_{30 \pm 1}H_{30 \pm 1})$ // Неорган. материалы. 2014. Т. 51. № 6. С. 681–685. https://doi.org/10.7868/S0002337X14060086

14. *Lachmann G., Plessis J.A.K., Toit C.J.* The Role of Niobium(V) Chloride in the Catalytic Cyclotrimerization of Phenylacetylene // J. Mol. Catal. 1987. V. 42. P. 151–159. https://doi.org/10.1016/0304-5102(87)85021-6

15. *Dandliker G.* Katalytische Cyclisierung von Acetylen und Substituiertem Acetylen zu Aromatischen Kohlenwasserstoffen // Helv. Chim. Acta. 1969. V. 52. № 6. P. 1482–1487. https://doi.org/10.1002/hlca.19690520608

16. *Ильин Е.Г., Паршаков А.С., Тетерин А.Ю., Маслаков К.И., Тетерин Ю.А.* Исследование катализатора циклотримеризации ацетилена $NbCl_2(C_nH_n)$ (n = 10–12) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 11. С. 1871–1876.

17. *Ильин Е.Г., Яржемский В.Г., Паршаков А.С., Буряк А.К.* Оксохлориды ниобия в газовой фазе. Квантово-химические расчеты структурных параметров и относительной устойчивости изомеров // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 1. С. 41–48. https://doi.org/10.7868/S0044457X1301008X

18. *Гибало И.М.* Аналитическая химия ниобия и тантала. М.: Наука, 1967. С. 51.

19. *Cotton F.A., Hall W.T.* Reactions of Niobium(III) and Tantalum(III) Compounds with Acetylenes. 4. Polymerization of Internal Acetylenes // Macromolecules. 1981. V. 14. № 2. P. 233–236. https://doi.org/10.1021/ma50003a001

20. *Spengler W., Kaiser R.* First and Second Order Raman Scattering in Transition Metal Compounds // Solid State Commun. 1976. V. 18. P. 881–884. https://doi.org/10.1016/0038-1098(76)90228-3

21. *Knight D.S., White W.B.* Characterization of Diamond Films by Raman Spectroscopy // J. Mater. Res. 1989. V. 4. P. 385–393. https://doi.org/10.1557/JMR.1989.0385

22. *Nemanich R.J., Solin S.A.* First- and Second-Order Raman Scattering from Finite-Size Crystals of Graphite // Phys. Rev. B. 1979. V. 20. № 2. P. 392–401. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.20.392

23. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W.* Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. P. 9–10. https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117

24. *Sing K.S.W., Williams R.T.* Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials // Adsorpt. Sci. Technol. 2004. V. 22. P. 773–782. https://doi.org/10.1260/0263617053499032