第37卷第1期
2021年1月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.37 No.1
39-46

溶胶-凝胶法制备Fe掺杂MgF_2催化剂及其催化1,1-二氟乙烷(R152a)脱HF反应的性能

张 蕾 李雨臻 李利春 韩文锋 李 瑛 唐浩东*
(浙江工业大学,化学工程学院,杭州 310014)

摘要: 通过助剂掺杂的方法解决MgF_2催化剂高温失活的问题。采用溶胶-凝胶法制备了一系列Fe^{3+}掺杂的高比表面MgF_2催化剂,并通过N_2吸附-脱附测试、X射线衍射(XRD)、能量色散X射线光谱(EDS)和NH_3程序升温脱附技术(NH_3-TPD)、电子自旋共振(ESR)、X射线光电子能谱(XPS)等对FeF_3/MgF_2催化剂的物化性质进行了表征。结果表明,一定量(物质的量分数小于20%)的Fe^{3+}掺杂可以有效地减少MgF_2晶粒度,且随着Fe^{3+}掺杂量的增加,催化剂的比表面积、酸性及1,1-二氟乙烷(R152a,$C_2H_4F_2$)脱HF反应的催化活性均呈现增加趋势,但当Fe^{3+}掺杂量超过20%时,催化剂明显失活。

关键词: 溶胶-凝胶法; MgF_2; Lewis酸; Fe^{3+}掺杂; 脱氟化氢
中图分类号: TQ174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2021)01-0039-08
DOI: 10.11862/CJIC.2021.021

Fe-Doped MgF_2 Catalyst: Preparation by Sol-Gel Method and Performance in Dehydrogenation of 1,1-Difluoroalkane (R152a)

ZHANG Lei LI Yu-Zhen LI Li-Chun HAN Wen-Feng LI Ying TANG Hao-Dong*
(*Zhejiang University of Technology, College of Chemical Engineering, Hangzhou* 310014, *China*)

Abstract: Herein, the deactivation problem of the MgF_2 catalyst was solved via doping of Fe^{3+} into the catalyst. A series of Fe^{3+} doped MgF_2 catalysts with different dopant concentrations were prepared via sol-gel method. The physio-chemical properties of the FeF_3/MgF_2 catalyst were examined by means of N_2 gas adsorption-desorption, X-ray diffraction (XRD), energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) and NH_3-temperature programmed desorption (NH_3-TPD). Results show that small amount (molar fraction was less than 20%) of Fe^{3+} doping into MgF_2 catalyst can effectively reduce the crystalline size of the catalyst. With concentration of Fe^{3+} below 20%, the specific surface area, surface acidity and catalytic activity towards the dehydrofluorination reaction of 1,1-difluoroethane (R152a, $C_2H_4F_2$) increased with the increasing of dopant concentration. In contrast, FeF_3/MgF_2 catalyst deactivation occurred when dopant concentration was greater than 20%.

Keywords: sol-gel method; MgF_2; Lewis acid; Fe^{3+} doping; dehydrofluorination

0 引 言

纳米金属氟化物是一种多相酸催化剂,由于其具有独特的表面性质,有路易斯酸性[1-8]及很好的耐腐蚀性,尤其是能在HF酸体系中稳定存在,在氟氯交换、脱HF、氟氯烃的歧化、异构化等领域得到广泛的应用。固体金属氟化物的制备通常需经历高温煅烧以除去表面的结合水,以获得配位不饱和的金属位点,即路易斯酸位点。然而,这种由于高晶格能[9]引起的热处理结晶容易导致金属氟化物仅具有

收稿日期:2020-06-03。收修改稿日期:2020-11-18。
浙江省自然科学基金(No.LY19B060009)资助。
*通信联系人。E-mail:tanghd@zjut.edu.cn

10~60 $m^2 \cdot g^{-1}$的比表面积，使其具有较低的催化活性。

过去的几十年里，溶胶-凝胶(sol-gel)工艺已经被开发并应用于制备高比表面积催化剂。如在溶胶-凝胶方法制备金属氟化物的过程中，金属醇盐通常用作前驱体，在合适的有机溶剂中与无水HF反应，以合成金属氟化物[10-16]。Murthy等[17]利用溶胶-凝胶氟化的工艺成功地合成了具有150~350 $m^2 \cdot g^{-1}$的高比表面积的无定形氟化镁(MgF_2)。Wuttke等[15]研究了溶胶-凝胶合成参数对MgF_2比表面积和结构的影响，证明溶胶-凝胶合成过程非常稳定，大多数操作参数的变化对它没有显著影响。由溶胶-凝胶法合成的高比表面积氟化镁(HS-MgF_2)由于其表面具有大量不饱和配位的Mg^{2+}而表现出中等强度的路易斯酸性，然而，HS-MgF_2作为路易斯酸催化剂在应用时受到2个主要方面的限制：首先，HS-MgF_2在240 ℃加热时会发生结构坍塌，导致比表面急剧下降，酸度明显下降，最终导致催化剂失活[17]。其次，HS-MgF_2的路易斯酸度相对氟化铝的路易斯酸度仍太弱，因此不能提供足够的催化活性。为了克服这些问题，掺杂有催化活性的金属三氟化物(MF_3)[18]最近引起了极大的关注。当客体阳离子(即掺杂金属)的物质的量分数小于30%时，若2种阳离子具有相当的尺寸，则客体阳离子可以掺杂到主体的晶格中[19-20]。与未掺杂物质相比，其通常伴随着增强的路易斯酸度和催化活性[19]。据报道，Fe^{3+}、Ga^{3+}、V^{3+}、In^{3+}和Cr^{3+}常作为MF_3/MgF_2的客体阳离子[7,9,21]。

催化脱HF反应是在路易斯酸催化剂的催化作用下，卤代烃按照E1消去机理[22-23]脱去HF，反应中C-F键在催化剂的路易斯酸酸性位上进行活化异裂[24]，生成C^+中间体。中等强度或较强的路易斯酸中心和F原子相互作用引发反应。我们采用溶胶-凝胶法，选择Fe作为掺杂金属，使用溶解在甲醇中的镁醇盐和溶解在乙醇中的$Fe(OH)_x(NO_3)_{3-x}$作为金属离子的金属源，用质量分数为40%的HF溶液作为氟源制备Fe掺杂的具有高比表面积的FeF_3/MgF_2催化剂，并通过1，1-二氟乙烷(R152a，$C_2H_4F_2$)的脱HF催化活性来评价其活性和稳定性。

1 实验部分

1.1 Fe掺杂MgF_2的制备

将$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$置入65 ℃的减压烘箱中预处理2 h，制得$Fe(OH)_x(NO_3)_{3-x}$备用。将Mg条置于体积分数为1%的稀盐酸中处理至银白色，用无水甲醇洗净表面残留的HCl后，干燥，称量4.86 g Mg条溶于200 mL的无水甲醇中，反应生成甲醇镁溶液。称量3.13 g的$Fe(OH)_x(NO_3)_{3-x}$加入到无水乙醇中搅拌使之溶解。将2种溶液混合，搅拌0.5 h至混合均匀。在混合溶液中加入15 mL的40%HF水溶液氟化，直至溶液变为无色胶体溶液。反应结束后将胶体溶液老化14~16 h，然后在60 ℃的真空干燥箱中干燥过夜，得Fe-MgF_2干胶。然后将干凝胶置于300 ℃的马弗炉中空气气氛下焙烧4 h，得$Fe_{0.06}Mg_{0.94}F_2$。按Fe含量的不同，称取相应质量的$Fe(OH)_x(NO_3)_{3-x}$和Mg条，采用相同方法制备$Fe_xMg_yF_2$样品，其中x=0、0.06、0.15、0.20，相应的y=1、0.94、0.85、0.80。

1.2 催化剂的表征

在-196 ℃下使用Micromeritics ASAP 2000仪器上的N_2物理吸附测定催化剂的比表面积。在测量之前将样品在120 ℃下脱气6 h。选择吸附数据并使用Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法计算比表面积。使用非局部密度泛函理论方法从吸附分支获得孔径分布。在相对压力p/p_0为0.99时估算孔体积。XRD测试在X′pert PRO衍射仪上进行，Cu $K\alpha$辐射(λ=0.154 056 nm)，扫描范围10°~80°，电压40 kV，电流100 mA。NH_3程序升温脱附(NH_3-TPD)用于确定酸位点的强度及分布。首先将样品(约0.15 g)在300 ℃氩气中加热30 min进行脱气。冷却至室温后，将催化剂暴露于NH_3和He体积比为1∶9的气体混合物中30 min。然后用N_2在100 ℃下冲洗过量的NH_3直至基线达到稳定状态，开始TPD程序(以10 ℃·min^{-1}的速率升至850 ℃)。通过在线质谱连续监测解吸NH_3的量。样品形貌测试在ZEISS扫描电镜(SEM)上进行，加速电压5 kV。能量散射X射线谱(EDS)测试在HITACHI 7700显微镜上进行，加速电压为100 kV。电子自旋共振(ESR)表征在室温下进行。X射线光电子能谱(XPS)表征在Kratos Axis Ultra仪器上进行。采用O_2程序升温氧化(O_2-TPO)测定反应前后的积碳，首先将约0.05 g样品在300 ℃氩气下吹扫1 h，冷却至室温后，将催化剂暴露于含有体积分数为5% O_2和95% Ar的混合气中以10 ℃·min^{-1}的升温速率升至700 ℃。通过TCD连续监测O_2的信号。

1.3　$C_2H_4F_2$脱HF评价反应

由于$C_2H_4F_2$在路易斯酸催化剂存在下会转化为氟乙烯($CH_2{=}CHF$),使用其脱氢氟化物作为探针反应来测试FeF_3/MgF_2催化剂的催化活性。所涉及的反应如方程式(**1**)所示。

$$CH_3CHF_2 \rightarrow CH_2{=}CHF+HF \qquad (1)$$

实验中选用铬镍铁合金(直径9 mm)作为反应管,使用固定床反应装置。催化剂装填量为2 mL,反应前在N_2气氛下300 ℃预处理4 h。然后通$C_2H_4F_2$和N_2的混合气,流量控制在45 mL·min^{-1},而$C_2H_4F_2$占总流量的55.56%,反应温度为300 ℃,在标准大气压的条件下发生$C_2H_4F_2$的裂解反应。尾气通过色谱(捷岛GC1690,填充柱,TCD检测)分析。

2　结果与讨论

2.1　Fe对MgF_2结构的影响

表1是不同Fe掺杂量制备的$Fe_xMg_yF_2$催化剂的晶体结构与孔结构数据。由表1可知,以溶胶-凝胶法制备的MgF_2材料在300 ℃焙烧后比表面积小于50 m^2·g^{-1}。掺杂Fe后,$Fe_xMg_yF_2$的比表面积明显增加,并随着Fe掺杂量的增加而增加,当掺杂量为20%时,其比表面积最大,达到251 m^2·g^{-1}。孔径分布也呈现相同的趋势:未掺杂样品的孔径较大,达12 nm,掺杂Fe后,样品孔径明显减小,并随掺杂量增加而变小。图1是不同Fe掺杂量制备的$Fe_xMg_yF_2$的N_2吸附-脱附等温线。由图1可知,溶胶-凝胶法制备的样品都具有典型的Ⅳ型等温线和H1滞后环,表明它们均具有中孔结构。

根据谢乐公式对$Fe_xMg_yF_2$的晶粒度进行计算,结果如表1所示,发现随着Fe掺杂量的增加,MgF_2的晶粒度大幅度减小,由原来的7.7 nm减小到2.6 nm。该现象可以用溶胶-凝胶法中Tanabe模型[25]中的2个前提来解释:(1) 主体相以及客体相在形成金属氟化物固体后,依然各自保留其原有的配位数不变。(2) 主体相不改变其原有的晶相。正如模型所预期的一样,实验证明Fe掺杂没有改变MgF_2原有的晶相,但是Fe元素的存在抑制了MgF_2晶粒的长大,且由于Fe^{3+}离子半径及价态与Mg^{2+}的差异,使MgF_2产生晶格畸变,晶胞结构被破坏,晶粒度减小。

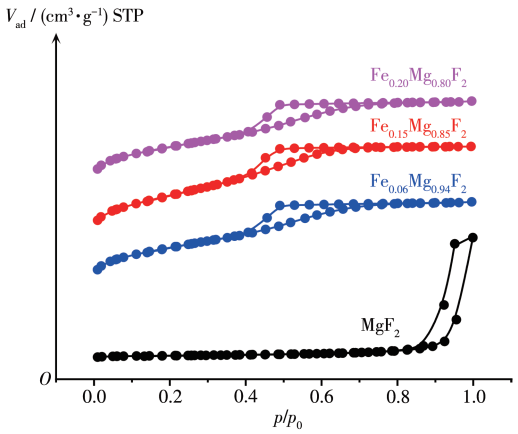


图1　$Fe_xMg_yF_2$的N_2吸附-脱附等温线

Fig.1　N_2 adsorption-desorption isotherms for $Fe_xMg_yF_2$

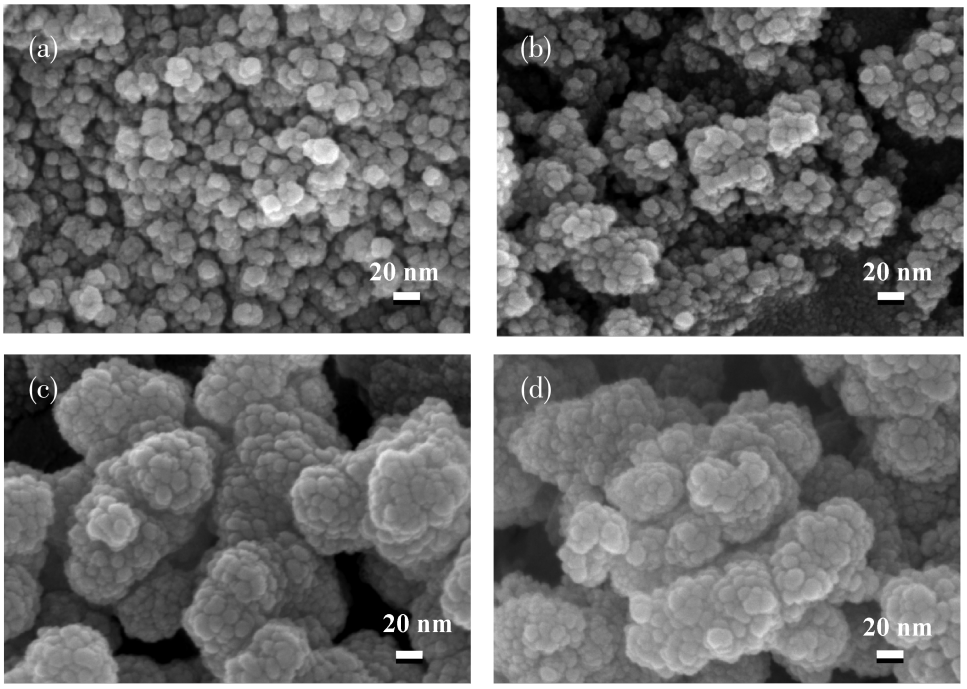
由图2中$Fe_xMg_yF_2$的SEM图可知,溶胶-凝胶法制备的MgF_2为比较均匀的球状颗粒。随着Fe掺杂量的增加,次级粒子的粒径从18 nm增加到21 nm。与表1中吸附数据结合可知,随着Fe掺杂量的增加,MgF_2的比表面积增加,这可能是晶粒度减小导致,与XRD的结果一致,即晶粒尺寸随Fe掺杂量增加而变小。

图3为$Fe_xMg_yF_2$样品的XRD图。无论是否掺杂Fe,$Fe_xMg_yF_2$样品在300 ℃焙烧后,仅出现MgF_2的衍射峰,没有形成固溶体的峰和Fe的特征峰,且随着Fe含量的增加XRD峰逐渐减弱。结果表明,当Fe掺杂量小于20%时,溶胶-凝胶法制备的$Fe_xMg_yF_2$中Fe^{3+}遵循Tanabe模型,以晶格掺杂为主[26]。Fe^{3+}金属掺杂不改变主体MgF_2,只掺杂在MgF_2的晶格中,其引起的晶格畸变使MgF_2配位数减小从而使MgF_2晶粒度减小。图2、图3与表1的结果相互印证,皆符

表1　Fe掺杂量对$Fe_xMg_yF_2$的结构影响及催化剂反应前后晶粒度的变化

Table 1　Influences of the doping quantity of Fe on the structure of $Fe_xMg_yF_2$ and on the grain size of the catalyst before and after reaction

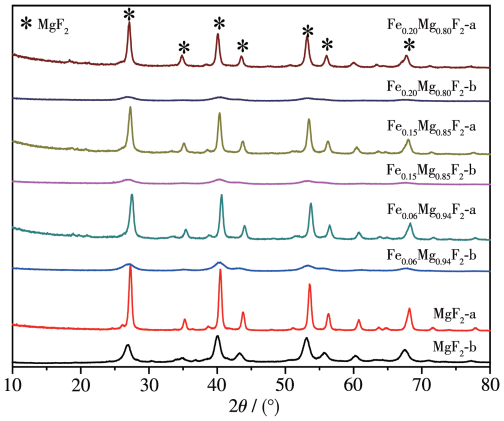
Sample	Surface area / (m^2·g^{-1})	Pore volume / (cm^3·g^{-1})	Pore size / nm	Crystal size / nm	
				Fresh	After reaction
MgF_2	46	0.14	12	7.7	18.1
$Fe_{0.06}Mg_{0.94}F_2$	192	0.16	3.3	4.7	13.04
$Fe_{0.15}Mg_{0.85}F_2$	213	0.17	3.0	2.9	14.88
$Fe_{0.20}Mg_{0.80}F_2$	251	0.19	2.5	2.6	14.46



(a) MgF_2, (b) $Fe_{0.06}Mg_{0.94}F_2$, (c) $Fe_{0.15}Mg_{0.85}F_2$ and (d) $Fe_{0.20}Mg_{0.80}F_2$

图2 $Fe_xMg_yF_2$的SEM图

Fig.2 SEM images of $Fe_xMg_yF_2$



$Fe_xMg_yF_2$-b represents fresh catalysts, $Fe_xMg_yF_2$-a represents catalysts after used in R152a dehydrofluorination reaction at 300 ℃ for 30 h

图3 $Fe_xMg_yF_2$的XRD图

Fig.3 XRD patterns of $Fe_xMg_yF_2$

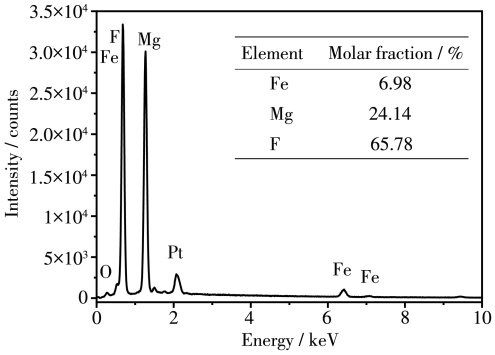


图4 $Fe_{0.20}Mg_{0.80}F_2$样品的EDS谱图

Fig.4 EDS spectra of $Fe_{0.20}Mg_{0.80}F_2$

合Tanabe模型的2个前提。

为了进一步明确样品中Fe的含量及分布，对$Fe_{0.20}Mg_{0.80}F_2$样品进行EDS和元素分布面扫描分析。由图4可知，Fe和Mg的物质的量之比约1∶3.5，与实际配比1∶4基本相符，表明催化剂表面和内部的Fe和Mg物质的量之比基本相同，说明Fe元素大部分掺杂到MgF_2晶格中。由图5可知，在$Fe_{0.20}Mg_{0.80}F_2$样品中，主体元素Fe、Mg、F均匀分布，说明Fe掺杂得较均匀。

图6是MgF_2和$Fe_{0.15}Mg_{0.85}F_2$的ESR图，从图中可以看到MgF_2没有电子共振信号峰，掺杂Fe后的$Fe_{0.15}Mg_{0.85}F_2$有2组明显的信号峰，在g_1=4.229处的峰是Fe^{3+}的峰[27]，而g_2=2.005处的峰是F中心[28]的峰。Fe^{3+}的掺杂使得MgF_2的晶格缺陷明显增加，形成了F中心，这与图3中XRD观察到的Fe掺杂后MgF_2的峰变矮、结晶度变差相结合进一步说明Fe^{3+}成功掺杂到MgF_2的晶格中。

图7是$Fe_{0.15}Mg_{0.85}F_2$反应前后Fe2*p*的XPS图，由图可知，Fe2$p_{3/2}$在707.9和711.8 eV处各有一个分裂峰，分别归属为Fe^{3+}峰和Fe_2O_3的特征峰[29]。因此Fe

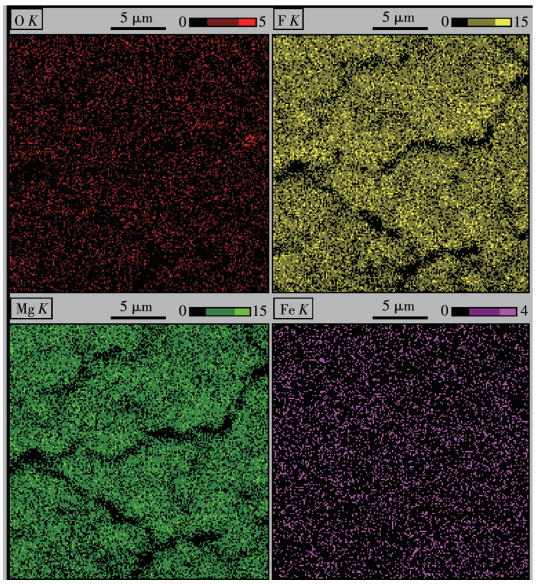


图5　$Fe_{0.20}Mg_{0.80}F_2$样品的元素分布面扫描图

Fig.5　Surface scans of the elemental distribution of $Fe_{0.20}Mg_{0.80}F_2$

在MgF_2晶格中以Fe^{3+}的形式存在,并且反应后也是以Fe^{3+}形式存在,XPS结果与图6中ESR结果也相符。

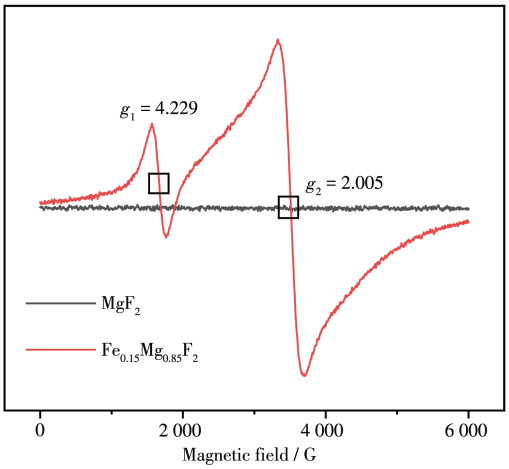
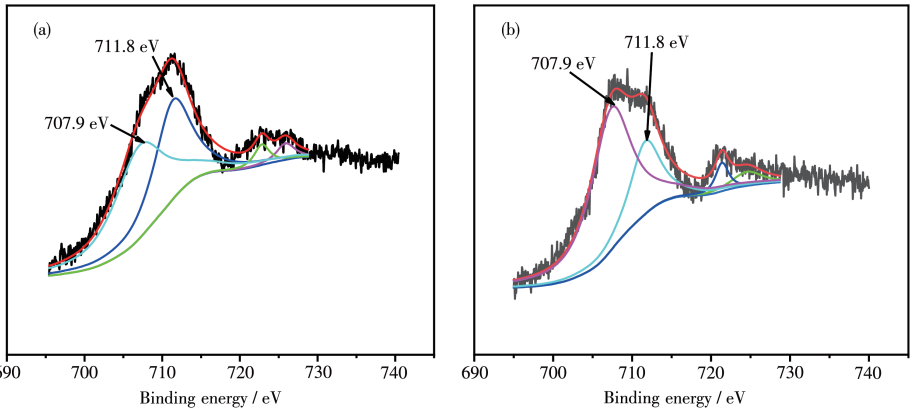


图6　MgF_2和$Fe_{0.15}Mg_{0.85}F_2$的ESR图

Fig.6　ESR curves of MgF_2 and $Fe_{0.15}Mg_{0.85}F_2$

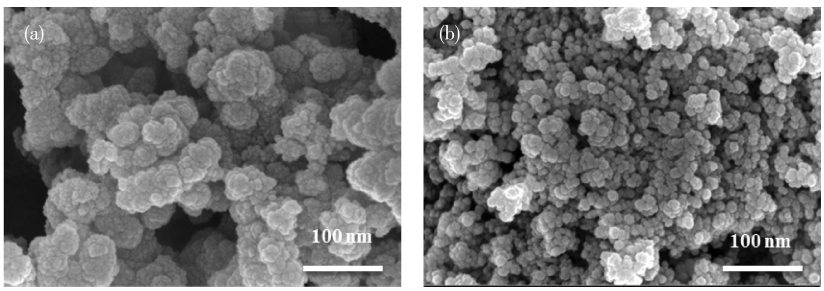
图8为$Fe_{0.20}Mg_{0.80}F_2$样品反应前后的SEM图。反应后$Fe_{0.20}Mg_{0.80}F_2$的团聚变少,但有更大的初级粒子产生,这与表1中显示的反应前后晶粒大小的变化相符合,说明反应后晶粒的确变大。



(a) Before and (b) after reaction

图7　$Fe_{0.15}Mg_{0.85}F_2$的Fe2*p* XPS谱图

Fig.7　XPS spectra of Fe2*p* for $Fe_{0.15}Mg_{0.85}F_2$



(a) Before and (b) after reaction

图8　$Fe_{0.20}Mg_{0.80}F_2$样品的SEM图

Fig.8　SEM images of $Fe_{0.20}Mg_{0.80}F_2$

2.2 Fe对MgF_2酸性的影响

图9是$Fe_xMg_yF_2$的NH_3-TPD结果，对其进行分峰拟合得到表2中$Fe_xMg_yF_2$催化剂的酸强度及酸量数据。结合图9和表2数据可知，随着Fe含量的增加，样品在250 ℃左右的NH_3脱附峰对应的中等强度酸性的酸中心酸量减小，由1.09减小至几乎为0，而300 ℃以上对应较强酸性酸中心的NH_3脱附峰，其强度随着Fe含量的增加而增加，由2.79增至19.80，脱附温度也随之向高温迁移，说明随着Fe掺杂量的增加使催化剂酸性增强且酸量增大。因此Fe掺杂可以增强MgF_2酸性，增加MgF_2酸量。

图10是$Fe_{0.20}Mg_{0.80}F_2$的O_2-TPO图。反应前在300 ℃的峰是催化剂本身碳的峰；而反应后在330 ℃左右对应的强峰是反应后产物氟乙烯发生聚合积

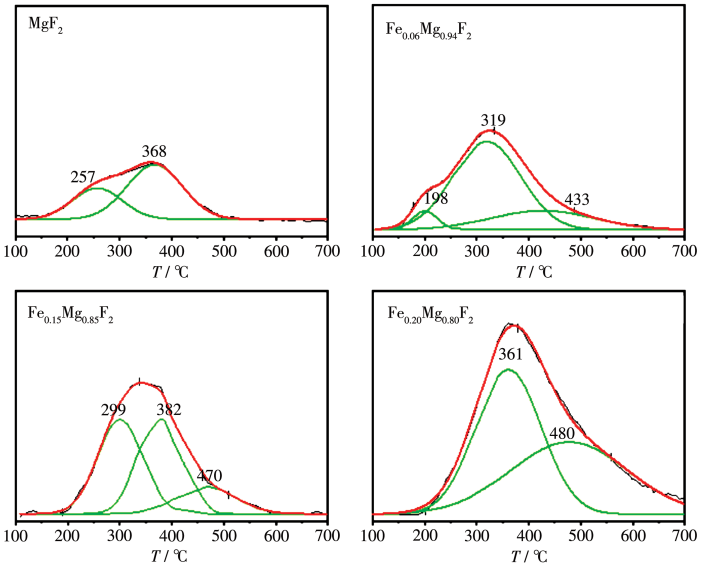


图9 $Fe_xMg_yF_2$样品的NH_3-TPD图

Fig.9 NH_3-TPD curves of $Fe_xMg_yF_2$

表2 $Fe_xMg_yF_2$的酸强度及酸量

Table 2 Acid strength and acid amount of $Fe_xMg_yF_2$

Sample	Acid strength			Acid amount / %	
	Total acid	Medium acid	Strong acid	Medium acid	Strong acid
MgF_2	3.88	1.09	2.79	28	72
$Fe_{0.06}Mg_{0.94}F_2$	9.05	0.5	8.55	6	94
$Fe_{0.15}Mg_{0.85}F_2$	9.46	0	9.46	0	100
$Fe_{0.20}Mg_{0.80}F_2$	19.80	0	19.80	0	100

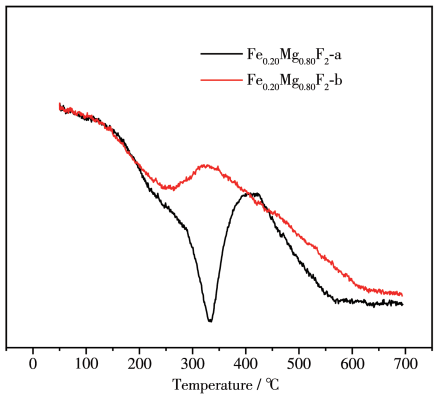


图10 $Fe_{0.20}Mg_{0.80}F_2$的O_2-TPO曲线

Fig.10 O_2-TPO curves of $Fe_{0.20}Mg_{0.80}F_2$

碳的峰,说明Fe掺杂量为20%时催化剂在反应后发生了比较明显的积碳。

2.3　$Fe_xMg_yF_2$催化$C_2H_4F_2$脱HF反应性能

图11是溶胶-凝胶法制备的MgF_2及$Fe_xMg_yF_2$样品在300 ℃下催化$C_2H_4F_2$脱HF反应性能图。随着Fe掺杂量的增加,$C_2H_4F_2$的初始转化率随之提高,但当Fe掺杂量为20%时,催化剂失活明显。表1表明,在反应前后,MgF_2催化剂的晶粒度从7.7 nm增长至18.1 nm,增长了135%。$Fe_xMg_yF_2$晶粒度变化很大,随着Fe掺杂量的增加,$Fe_{0.06}Mg_{0.94}F_2$、$Fe_{0.15}Mg_{0.85}F_2$和$Fe_{0.20}Mg_{0.80}F_2$催化剂在反应前后晶粒度分别增长了177%、411%和454%,Fe掺杂量越高,反应后晶粒度的增长率越高,但与不掺Fe^{3+}的MgF_2晶粒度相比,掺Fe^{3+}的MgF_2反应后晶粒度均小于不掺Fe^{3+}的MgF_2,与前期实验室研究的结果[30]相符,由此可得Fe掺杂量小于20%时,晶粒长大是催化剂失活主要原因。但在$Fe_xMg_yF_2$催化剂中,Fe掺杂量为20%时,催化剂的酸量最大,且全部为强酸酸性位的酸量,据文献报道[31],这些强酸活性中心在催化$C_2H_4F_2$脱HF反应的同时也是积碳活性中心,酸性越强的催化剂越容易在脱HF的反应中产生积碳。结合O_2-TPO数据,当Fe掺杂量为20%时,催化剂有明显的积碳,而且催化剂活性明显下降,可能当Fe掺杂量过大时,并不是所有的Fe能以掺杂形式进入MgF_2晶格,部分Fe可能富集在催化剂表面,从而导致催化剂酸性增加,积碳明显,最终导致催化剂失活。故当Fe掺杂量小于20%时,晶粒长大是催化剂失活主要原因,但当Fe掺杂量为20%时,积碳最终导致催化剂失活。对于$Fe_xMg_yF_2$而言,在$C_2H_4F_2$的空速为750 h^{-1}下的原料转化率可以达到60%,而有文献报道的

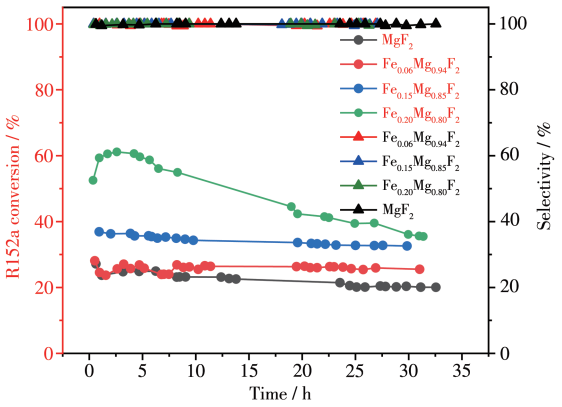


图11　$Fe_xMg_yF_2$在$C_2H_4F_2$脱HF反应中的活性和选择性

Fig.11　Activity and selectivity of $Fe_xMg_yF_2$ in the dehydrofluorination of $C_2H_4F_2$

AlF_3/SiC催化R152a脱HF转化率在相同空速下只有27%[32],掺Fe的MgF_2催化剂活性较之有较大提高。而由$Fe_xMg_yF_2$在催化$C_2H_4F_2$脱HF反应中的选择性曲线可知,$Fe_xMg_yF_2$的选择性均高于99%,几乎达到100%。

3　结　论

采用溶胶-凝胶法成功制备了一系列Fe掺杂的$Fe_xMg_yF_2$催化剂,随着Fe掺杂量的增加,催化剂的比表面积、酸量和酸强度增加,晶粒度减小,催化$C_2H_4F_2$脱HF活性也显著增加。当Fe掺杂为20%时,催化剂明显失活,晶粒的长大和积碳可能是催化剂失活的主要原因。

参考文献:

[1] Lan G J, Qiu Y Y, Fan J T, Wang X L, Tang H D, Han W F, Liu H Z, Liu H Y, Song S, Li Y. *Chem. Commun.*, **2019**,**55**:1430-1433

[2] Chen L X, Liu H, Liu L H, Zheng Y F, Tang H D, Liu Z J. *Crystals*, **2018**,**8**(11):397-411

[3] Wang Z K, Han W F, Tang H D, Li Y, Liu H Z. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2019**,**275**:200-206

[4] Shen H J, Gracia-Espino E, Ma J Y, Tang H D, Mamat X, Wagberg T, Hu G Z, Guo S J. *Nano Energy*, **2017**,**35**:9-16

[5] Tang H D, Dang M M, Zhang F R, Xu B, Zhang Q, Li L C, Song W Y, Han W F, Li Y, Liu Z J. *Chem. Commun.*, **2020**,**56**:12001-12004

[6] Han W F, Zhang C P, Wang H L, Zhou S L, Tang H D, Yang L T, Wang Z K. *Catal. Sci. Technol.*, **2017**,**7**(24):6000-6012

[7] Murthy J K, Gross U, Rüdiger S, Ünveren E, Kemnitz E. *J. Fluorine Chem.*, **2004**,**125**(6): 937-949

[8] Kemnitz E. *Catal. Sci. Technol.*, **2015**,**5**(2):786-806

[9] Murthy J K, Gross U, Stephan R, Ünveren E, Unger W, Kemnitz E. *Appl. Catal. A*, **2005**,**282**(1/2):85-91

[10]Scholz G. *Sol-Gel Synthesis of Metal Fluorides. Amsterdam*: *Elsevier*, **2017**:609-649

[11]Wuttke S, Coman S M, Krohnert J, Jentoft F C, Kemnitz E. *Catal. Today*, **2010**,**152**(1/2/3/4):2-10

[12]Rüdiger S, Gross U, Kemnitz E. *J. Fluorine Chem.*, **2007**,**128**(4):353-368

[13]Skapin T, Tavčar G, Bencan A, Mazej Z. *J. Fluorine Chem.*, **2009**, **130**(12):1086-1092

[14]Kemnitz E, Wuttke S, Coman S M. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**,**2011**(31):4773-4794

[15]Wuttke S, Scholz G, Rüdiger S, Kemnitz E. *J. Mater. Chem.*, **2007**,**17**(47):4980-4988

[16]Noack J, Emmerling F, Kirmse H, Kemnitz E. *J. Fluorine Chem.*, **2011**,**21**(38):15015-15021

[17]Tang H D, Dang M M, Li Y Z, Li L C, Han W F, Liu Z J, Li Y. *RSC Adv.*, **2019**,**9**(41):23744-23751

[18]Murthy J K, Groß U, Rüdiger S. *J. Solid State Chem.*, **2006**,**179**(3):739-746

[19]Kemnitz E, Zhu Y, Adamczyk B. *J. Fluorine Chem.*, **2002**,**114**(2):163-170

[20]Zieliński M, Pietrowski M, Kiderys A. *J. Fluorine Chem.*, **2017**,**195**:18-25

[21]Murthy J K, Gross U, Rüdiger S, Kemnitz E. *Appl. Catal. A*, **2004**, **278**(1):133-138

[22]Tavoularis G, Keane M A. *J. Mol. Catal. A*, **1999**,**142**(2):187-199

[23]Mcgrady J E, Gracia J. *J. Organomet. Chem.*, **2005**,**690**:5206-5214

[24]Teinz K, Wuttke S, Börno F, Eicher J, Kemnitz E. *J. Catal.*, **2011**, **282**:175-182

[25]Kemnitz E, Zhu Y, Adamczyk B. *J. Fluorine Chem.*, **2002**,**114**(2):163-170

[26]Christoph F J, Coulston G W, Rao V N M. *US Patent*, 6034289. 2000-03-07.

[27]Kucherov A V, Doronkin D E, Stakheev A Y, Kustov A L, Grill M. *J. Mol. Catal. A*, **2010**,**325**(1):73-78

[28]Silva-Carrera N B, Cano N F, Rao G T K, Jorge S A A, Watanabe S. *J. Lumin.*, **2017**,**57**(4):472-477

[29]Lochel B, Strehblow H H. *Electrochim. Acta*, **1983**,**28**(4):565-571

[30]Tang H D, Zou C Y, Hu T, Zhou N, Li Y Z, Li L C, Han W F, Li Y. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2019**,**92**(1):200-207

[31]Johannes N, Carsten F, Clemens F, Felix H, Hans-jurgen G, Olaf K, Christian D, Monika B, Erhard k. *Dalton Trans.*, **2013**,**42**(16):5706-5710

[32]Lu J Q, Han W F, Yu W, Liu Y N, Yang H, Liu B, Tang H D, Li Y. *Catal. Commun.*, **2020**,**142**:106033-106038