

杂多酸催化果糖脱水合成 5-羟甲基糠醛的研究

李嘉梁, 段克立, 杨嘉轩, 李朋飞, 邢婷婷, 王伟*, 李志洲, 邵先钊, 季晓晖
(陕西省催化基础与应用重点实验室, 陕西理工大学化学与环境科学学院, 陕西 汉中 723000)

摘要:以果糖为原料脱水合成 5-羟甲基糠醛, 考察了磷钨酸、硅钨酸、磷钨酸铬、磷钨酸和氧化铌催化剂对 5-羟甲基糠醛收率的影响; 并对催化剂用量、溶剂种类、反应温度、反应时间等条件进行了优化; 利用 X 射线衍射、红外光谱对催化剂进行了表征。结果表明, 最佳工艺条件为: 0.550 0 g 果糖、0.050 0 g 磷钨酸、5 mL 二甲基亚砜、110℃ 反应 3 h, 5-羟甲基糠醛的收率达 95.31%。

关键词:果糖; 5-羟甲基糠醛; 杂多酸

中图分类号: O629; O643

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)S-0269-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.S.054

Synthesis of 5-hydroxymethyl furfural from dehydration of fructose catalyzed by heteropoly acid

LI Jia-liang, DUAN Ke-li, YANG Jia-xuan, LI Peng-fei, XING Ting-ting, WANG Wei*,
LI Zhi-zhou, SHAO Xian-zhao, JI Xiao-hui

(Shaanxi Key Laboratory for Fundamentals and Applications of Catalysis, College of Chemistry and Environmental Science, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China)

Abstract: 5-Hydroxymethyl furfural (5-HMF) is synthesized from fructose by dehydration. The effects of phosphotungstic acid, silicotungstic acid, chromium phosphotungstate, phosphomolybdic acid and niobium oxide catalysts on the yield of 5-HMF are respectively investigated. Reaction conditions, such as catalyst dosage, solvent type, reaction temperature and reaction time, are optimized. The catalysts are characterized by X-ray diffraction and infrared spectroscopy. It is indicated that the yield of 5-HMF reaches 95.31% under the optimal conditions of 0.550 0 g fructose, 0.050 0 g phosphotungstic acid and 5 mL dimethyl sulfoxide at 110℃ for 3 h.

Key words: fructose; 5-hydroxymethyl furfural; heteropoly acid

人类的发展和进步离不开物质资源, 回顾 20 世纪化学工业的发展历程, 能源大部分来自于化石资源, 但化石资源并不能作为长久依赖的理想资源, 必将会开采完毕。5-羟甲基糠醛(5-HMF)是一种重要的生物质平台化合物, 可以通过氧化、氢化、脱氢、酯化、卤化、聚合和缩合等反应制备多种有价值的产品, 包括医药、树脂、柴油添加剂等, 都是重要的精细化工原料。5-HMF 的合成以麦芽糖、蔗糖、葡萄糖、果糖、纤维素等碳水化合物为原料, 经水解、脱水生成 5-HMF。

王永贵等^[1]以生物质资源麦芽糖为原料、水为溶剂, 考察磷酸、硫酸、乙酸锌和氢氧化钠为催化剂制备 5-HMF。氢氧化钠表现出最高的活性, 5-HMF

的产率可达 61.13%。邱果等^[2]报道了含有铌、锡、铬、钨的金属磷钨酸盐催化剂, 催化蔗糖转化成 5-HMF。80℃、反应 90 min、0.1 MPa 氮气条件下, 蔗糖 29 mmol/L、50 mg 磷钨酸铌、5 mL DMSO, 5-HMF 的产率达 62.54%。

发现通过改变铌的添加量可以调节 SBA-15 催化剂的酸度。Nb-SBA-15-40 在 SBA-15 二氧化硅骨架中具有更多的铌物种和单核四面体 NbO₄。考查了反应条件对碳水化合物转化率和 5-HMF 产率的影响^[3]。在聚苯胺固体催化剂存在下可实现从碳水化合物有效生产 5-HMF^[4]。Yu 等^[5]设计了高性能的催化剂-溶剂系统, 需要提高生物质转化率、5-HMF 的产率和选择性。含有适当比例和强度的

收稿日期: 2021-03-02; 修回日期: 2021-06-19

基金项目: 陕西省教育厅 2020 年度重点科学研究计划(20JS013); 陕西省催化基础与应用重点实验室开放基金(SLGPT2019KF01-24); 陕西省大学生创新实验项目(S202010720056)

作者简介: 李嘉梁(2001-), 男, 本科生, 研究方向为生物质资源化利用, 1736497061@qq.com; 王伟(1980-), 男, 副教授, 博士, 研究方向为生物质资源化利用, 通讯联系人, wangwei@snut.edu.cn。

Brønsted 酸和 Lewis 酸的双功能催化剂可选择性地促进所需反应的动力学。通过玉米秸秆的水热碳化然后磺化制备碳质固体酸,得到含有 A-SO₃H、A-COOH 和酚 A-OH 基团的碳质固体酸催化剂。制备的玉米秸秆衍生催化剂在离子液体[BMIM][Cl]中将粗玉米秸秆转化为 5-HMF, 150℃、反应 30 min, 玉米秸秆转化率高达 100%, 5-HMF 产率 44.1%^[6]。固有的碱硫酸盐功能导致在 K-卡拉胶的主链上产生具有催化活性的酸性位点,经过二甲基亚砜(DMSO)催化与非催化反应的比较研究,5-HMF 的收率分别为 43%和 41%^[7]。

以 THF 和 DMF 为溶剂,杂多酸催化纤维素转化为 5-HMF^[8],在亚临界水-二氧化碳二元体系中分解纤维素以生产 5-HMF^[9]。由 THF 和 NaCl 组成的双相系统,在 InCl₃ 存在下将纤维素有效转化为 5-HMF, 200℃ 下反应 2 h, 5-HMF 产率为 39.7%^[10]。以葡萄糖为原料,分别以自制固体酸^[11]、酸性官能化离子液体(FILs)和[SMIM][FeCl₄]^[12]、Cu-Cr/ZSM-5 分子筛^[13]、磷钨酸负载的 SiO₂ 涂覆的磁性 Fe₃O₄^[14] 为催化剂,采用氢氧化钾熔融法以不同无机酸处理合成钨酸,并对其进行表征^[15]和铬交换的膨润土-Cr^[16]等催化葡萄糖脱水制取 5-HMF。

选择不同种类模板剂合成 SAPO-34 催化剂,并用于果糖脱水制取 5-HMF。以 DMSO 为溶剂,反应温度为 150℃,反应时间为 90 min, 5-HMF 收率达 57%^[17]。在较温和的反应条件和非水溶剂体系中,在双相条件下使用介孔 Al-SBA-15 催化剂催化果糖脱水合成 5-HMF^[18]。以可再生资源为原料制备 5-HMF 等平台化学品需要可持续的工艺和高效的多相酸催化剂。在甲基异丁基酮(MIBK)水体系中,考察了其催化果糖转化为 5-HMF 的性能。用质量分数 10%的 H₃PO₄ 改性的 H-USY 催化剂,5-HMF 产率可达 65%^[19]。李黎峰等^[20]以三聚氰胺甲醛树脂为前驱体,将其碳化和磺化,制备获得一种比表面积较大的磺化碳基材料催化剂,并将其应用于催化果糖脱水制备 5-HMF, 5-HMF 收率可达 79.8%。刘思乐等^[21]报道了固载化的磷钨酸催化果糖制 5-HMF, 5-HMF 的产率为 77.62%。综合上述文献,存在 5-HMF 的产率偏低的问题。为此,本研究以磷钨酸、磷钼酸、硅钨酸、氧化铈和磷钨酸铬为催化剂,催化果糖脱水制取 5-HMF。通过 X 射线衍射、红外光谱对催化剂进行表征,并对 5-HMF 产率的影响因素进行优化。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

D-果糖、磷钨酸、氧化铈、硅钨酸、磷钼酸,AR, 西亚试剂;异丙醇,AR,天津市红岩化学试剂厂;丙酮,AR,利安隆博华医药有限公司;DMSO,AR,阿拉丁;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),AR,北京化工厂;九水合硝酸铬,AR,国药集团化学试剂有限公司;甲醇,AR,天津市天力化学试剂有限公司;五羟甲基糠醛,纯度 99%,北京百灵威化学技术有限公司;去离子水,实验室自制。

高效液相色谱仪,LC-2030,日本岛津;X-射线衍射仪(D8AVANCE)、红外光谱仪(VERTEX70),德国布鲁克;马弗炉,KSL-110 型,合肥科晶材料技术有限公司;低速多管离心机,DL-5-B,上海安亭科学仪器厂;电子天平,FA2004A,上海精天电子仪器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱,DHG-9070A,上海齐欣科学仪器有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器,DF-101S,巩义市予华仪器有限责任公司;水热反应釜,KH-50,北京华更创新贸易有限公司。

1.2 催化剂制备

用水热法制备磷钨酸铬。将 2.000 0 g 磷钨酸溶解在 6.9 mL 去离子水中,配制浓度为 0.100 0 mol/L 的溶液并搅拌 2 h;再称取 0.280 0 g 九水合硝酸铬于该溶液中,并用移液管向该溶液滴加 10 mL 去离子水,搅拌 12 h,然后将所得到的溶液置于 120℃ 的电热恒温鼓风干燥箱干燥 12 h,最后置于 300℃ 的马弗炉中煅烧 3 h,制得磷钨酸铬催化剂。

1.3 实验方法

本实验在含有磁子的 50 mL 水热反应釜中进行。称取 0.550 0 g 果糖,再加入 0.050 0 g 催化剂和 5 mL 反应溶剂后密封,然后将反应釜置于设定温度的恒温油浴磁力搅拌器中反应一定时间。反应结束后,将反应釜转移至冰水中冷却至室温,再用 70% 甲醇溶液稀释。取样离心分离,取上清液进行高效液相色谱分析。

1.4 产物检测

采用高效液相色谱仪测定 5-HMF 含量。检测方法为外标法,流动相为 70% 甲醇-水溶液,流速为 1 mL/min。色谱柱为 Waters sunfire C₁₈(3.5 μm, 4.6 mm×150 mm)、柱温 35℃,紫外检测波长为 280 nm。根据 5-HMF 标准产品的峰面积-浓度作标准曲线,然后利用实际产品的峰面积,计算 5-

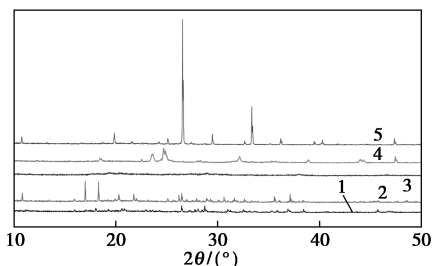
HMF 含量,5-HMF 产率计算公式如下:

$$5\text{-HMF 产率} = (5\text{-HMF 测定质量} / 5\text{-HMF 理论量}) \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

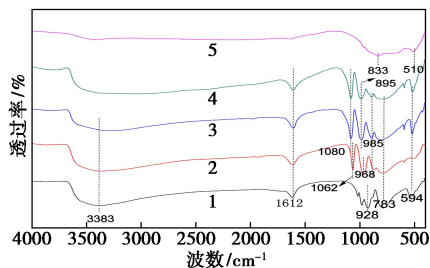
如图1所示为催化剂的X射线衍射图。磷钨酸在 $7^\circ \sim 10^\circ$ 、 $16^\circ \sim 22^\circ$ 、 $25^\circ \sim 30^\circ$ 、 $33^\circ \sim 36^\circ$ 有 Keggin 结构的特征衍射峰。硅钨酸在 $25^\circ \sim 30^\circ$ 、 $35^\circ \sim 40^\circ$ 有特征衍射峰。氧化铌在 $22^\circ \sim 27^\circ$ 、 $30^\circ \sim 35^\circ$ 处有特征衍射峰。磷钼酸在 $18^\circ \sim 22^\circ$ 、 $25^\circ \sim 30^\circ$ 、 $33^\circ \sim 36^\circ$ 有特征衍射峰。从XRD图中可以看出磷钨酸铬的部分特征峰强度改变,说明磷钨酸的二级结构未被破坏。



1—硅钨酸;2—磷钨酸;3—磷钨酸铬;4—氧化铌;5—磷钼酸

图1 催化剂的X射线衍射分析

催化剂的红外光谱如图2所示。磷钨酸和磷钨酸铬: 1080 cm^{-1} 处的特征峰为P—O键; 985 cm^{-1} 处特征峰为W=O端氧键; 895 和 796 cm^{-1} 处特征峰为W—O—W桥氧键;在 594 cm^{-1} 处的特征峰归属于P—O键的弯曲振动峰。磷钼酸: 594 cm^{-1} 处特征峰为P—O键。氧化铌: 838 cm^{-1} 处的特征峰为Nb—O键。硅钨酸: 982 cm^{-1} 处特征峰为W=O端氧键; 926 cm^{-1} 处特征峰为Si—O键; 782 cm^{-1} 处特征峰为W—O—W桥氧键。磷钨酸盐的特征峰的形状与磷钨酸的红外光谱峰相似,峰位变化少,说明制备出的催化剂依然保持了磷钨酸特有的结构。



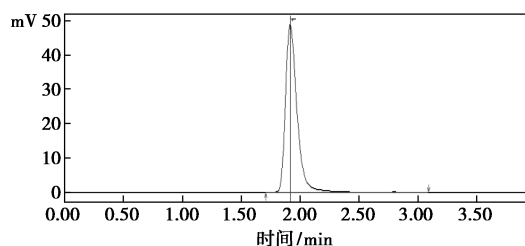
1—硅钨酸;2—磷钨酸;3—磷钨酸;4—磷钨酸铬;5—氧化铌

图2 催化剂的红外光谱图

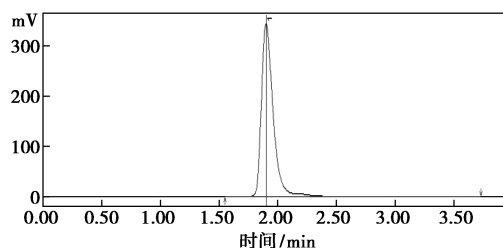
2.2 催化剂活性实验

2.2.1 产品表征

根据1.4色谱条件检测5-HMF标准品和果糖脱水反应生成5-HMF的反应液,如图3所示。图3(b)中主要组分的色谱保留时间与5-HMF标准品的色谱保留时间完全一致,表明目标产物有很好的选择性。



(a) 标准品



(b) 反应液

图3 5-HMF的高效液相色谱图

2.2.2 催化剂种类对5-HMF产率的影响

考察氧化铌、磷钼酸、磷钨酸铬、硅钨酸和磷钨酸催化剂对果糖合成5-HMF产率的影响,实验结果如表1所示。从表1可知,磷钨酸做催化剂产率为95.31%,硅钨酸做催化剂时产率为89.54%,磷钨酸铬为催化剂时产率为72.90%,磷钼酸做催化剂时产率为60.43%,故选用磷钨酸做催化剂。主要原因可能是磷钨酸包含更多的强酸位点,催化剂活性高,提高了果糖的脱水反应速度,从而使得到的5-HMF收率较高^[10]。

表1 催化剂和溶剂对5-HMF产率的影响

催化剂	溶剂	5-HMF 产率/%
氧化铌	DMSO	57.44
磷钼酸	DMSO	60.43
磷钨酸铬	DMSO	72.90
硅钨酸	DMSO	89.54
磷钨酸	DMSO	95.31
磷钨酸	V(DMSO)/V(H ₂ O) = 9:1	46.43
磷钨酸	丙酮	42.98
磷钨酸	异丙醇	16.37
磷钨酸	DMF	1.80

2.2.3 溶剂对 5-HMF 产率的影响

考察不同溶剂 DMF、异丙醇、丙酮、 $V(\text{DMSO}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 9:1$ 和 DMSO 对果糖脱水合成 5-HMF 收率的影响。由表 1 可知, DMSO 作为溶剂产率为 95.31%, 其次是 $V(\text{DMSO}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 9:1$ 做溶剂时产率为 46.43%, 丙酮做溶剂时产率为 42.98%, 异丙醇做溶剂时产率为 16.37%, 故最佳溶剂为 DMSO。

主要原因可能是 DMSO 这种极性非质子溶剂能够有效抑制副反应的发生, 并且具有较强的溶解反应物的能力, 使其成为良好的介质。然而在丙酮、异丙醇等质子溶剂中 5-HMF 收率较低, 是因为反应过程中产生大量的副产物。有机溶剂和水-有机溶剂混合溶剂体系 5-HMF 产率适中, 且由于有机溶剂普遍沸点高, 使得 5-HMF 的分离提纯困难并需消耗大量的能量。

2.2.4 催化剂用量对 5-HMF 产率的影响

考察催化剂磷钨酸的用量对果糖脱水合成 5-HMF 收率的影响。由图 4 可知, 当磷钨酸的量为 0.010 0 g 时产率为 62.88%, 0.030 0 g 时产率为 81.39%, 0.050 0 g 时产率为 95.31%, 0.070 0 g 时产率为 88.20%, 0.090 0 g 时产率为 79.67%, 故催化剂的最佳用量为 0.050 0 g。

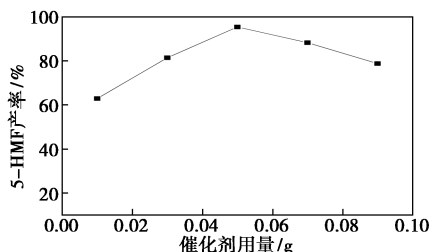


图 4 催化剂用量对 5-HMF 产率的影响

在反应溶液中, 初期随着催化剂用量的增加 5-HMF 的产率增加, 此时反应活性位点的量增加, 从而提高了催化剂的活性。但当进一步增加用量时发现 5-HMF 的收率降低, 主要是因为发生了聚合的副反应, 从而导致产率降低。因此为得到高产率的 5-HMF, 催化剂用量必须控制在适当的范围内, 从而既能为催化剂提供足够的活性位点, 又不使 5-HMF 发生聚合反应。

2.2.5 反应温度对 5-HMF 产率的影响

考察反应温度对果糖脱水合成 5-HMF 收率的影响。由图 5 可以看出, 开始随着反应温度的升高, 5-HMF 收率不断提高, 当到达峰值后, 继续升高温度, 收率却反而下降。在 80℃ 时产率为 43.34%,

90℃ 时产率 62.82%, 100℃ 时产率为 80.42%, 110℃ 时产率为 95.31%, 120℃ 时产率为 83.20%, 130℃ 时产率为 82.42%, 故最佳反应温度为 110℃。

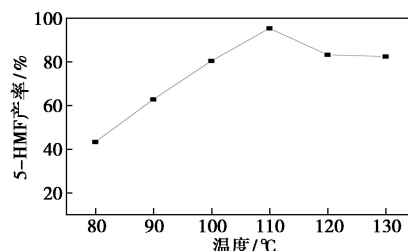


图 5 温度对 5-HMF 产率的影响

主要原因是, 果糖脱水是吸热反应, 提高温度有利于反应向生成物方向进行。反应温度过高, 产物 5-HMF 收率降低, 因为反应温度过高导致 5-HMF 发生聚合和水解等副反应, 从而降低了产物的收率。

2.2.6 反应时间对 5-HMF 产率的影响

考察反应时间对果糖脱水合成 5-HMF 产率的影响。由图 6 可知, 反应 1 h 时产率为 63.79%, 2 h 时产率为 81.67%, 3 h 时产率为 95.31%, 4 h 时产率为 80.36%, 5 h 时产率为 76.75%。当反应时间为 3 h 时 5-HMF 的产率最大, 故最佳反应时间为 3 h。主要原因可能是因为随着脱水反应时间的延长, 反应物含量降低, 产物含量逐渐增多, 反应一段时间后, 反应生成的副产物增多, 故产率下降。依据葡萄糖模拟体系中 5-HMF 形成动力学分析, 在较高的温度下, 5-HMF 生成量最大值会随温度升高, 其反应时间前移, 加热时间太短或太长均不利于提高 5-HMF 收率。

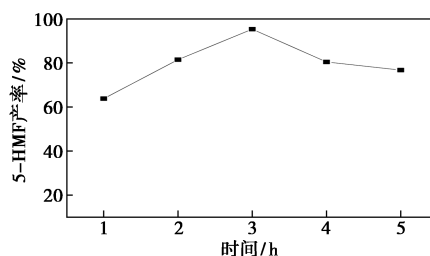


图 6 反应时间对 5-HMF 产率的影响

研究表明, 磷钨酸催化剂对于果糖脱水合成 5-HMF 的反应具有很好的催化作用。而以 DMSO 作溶剂对于果糖脱水合成 5-HMF 的反应作用明显, 实验获得的最佳反应条件为温度 110℃、反应时间 3 h、催化剂添加量 0.050 0 g。

3 结论

以果糖为原料脱水合成 5-HMF, 考察了杂多酸

(磷钨酸、硅钨酸、磷钨酸铬、磷钼酸)和氧化铈催化剂、催化剂用量、溶剂种类、反应温度、反应时间对 5-HMF 收率的影响。并通过 X 射线衍射、红外光谱对催化剂结构进行了表征。结果表明,果糖脱水合成 5-HMF 的最佳反应条件:果糖用量 0.550 0 g、催化剂磷钨酸 0.050 0 g、溶剂 DMSO 5 mL、反应温度 110℃、反应时间 3 h,5-HMF 的收率可达 95.31%。

参考文献

- [1] 王永贵,任淑芝,耿庆保,等.响应面法优化麦芽糖水解制备 5-羟甲基糠醛[J].生物质化学工程,2018,52(6):57-61.
- [2] 邱果,王新承,黄崇品,等.磷钨酸盐催化蔗糖制备 5-羟甲基糠醛[J].有机化学,2018,38(4):940-948.
- [3] Peng K H, Li X C, Liu X H, *et al.* Hydrothermally stable Nb-SBA-15 catalysts applied in carbohydrate conversion to 5-hydroxymethyl furfural[J].Molecular Catalysis, 2017, 441:72-80.
- [4] Nie G X, Tong X L, Zhang Y Y, *et al.* Selective transformation of carbohydrates to hydroxymethyl furfural with polyaniline-based catalysts[J].Research on Chemical Intermediates, 2016, 42:8305-8319.
- [5] Yu I K M, Tsang D C W. Conversion of biomass to 5-hydroxymethyl-furfural: A review of catalytic systems and underlying mechanisms [J].Bioresource Technology, 2017, 238:716-732.
- [6] Yan L L, Liu N. Production of 5-hydroxymethylfurfural from corn stalk catalyzed by corn stalk-derived carbonaceous solid acid catalyst[J].Bioresource Technology, 2014, 173:462-466.
- [7] Wagh A S, Ukarde T M, Pandey P H, *et al.* Self-catalyzed deconstruction of acid modified k-carrageenan for production of 5-hydroxymethyl furfural[J].ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 16(7):13932-13940.
- [8] Fan G Z, Wang Y X. Synthesis of 5-hydroxymethyl furfural from cellulose via a two-step process in polar aprotic solvent [J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 200:529-535.
- [9] Lü H S, Li X K, Zhang M H. Decomposition of cellulose to produce 5-hydroxymethyl furfuraldehyde in subcritical water[J].Transactions of Tianjin University, 2008, 14(3):198-201.
- [10] Shen Y, Sun J K. InCl₃-catalyzed conversion of carbohydrates into 5-hydroxy methylfurfural in biphasic system[J].Bioresource Technology, 2014, 172:457-460.
- [11] 罗应,李彦青,柏文俊,等.葡萄糖制备 5-羟甲基糠醛工艺研究[J].应用化工,2018,47(9):1884-1891.
- [12] Ramli N A S, Amin N A S. A new functionalized ionic liquid for efficient glucose conversion to 5-hydroxymethyl furfural and levulinic acid[J].Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2015, 407:113-121.
- [13] Chung N H, Oanh V T, Thoa L K, *et al.* Catalytic conversion of glucose into 5-hydroxymethyl furfural over Cu-Cr/ZSM-5 zeolite[J].Catalysis Letters, 2020, 150:170-177.
- [14] Wang Y X, Hu Z X, Fan G Z, *et al.* Catalytic conversion of glucose to 5-(hydroxymethyl) furfural over phosphotungstic acid supported on SiO₂-coated Fe₃O₄ [J].Waste and Biomass Valorization, 2019, 10(8):2263-2271.
- [15] 程月红,姜恒,宫红,等.钨酸的合成与表征[J].工业催化,2011,19(1):50-52.
- [16] Zhou J X, Tang Z, Jiang X P, *et al.* Catalytic conversion of glucose into 5-hydroxymethyl furfural over chromium-exchanged bentonite in ionic liquid-dimethyl sulfoxide mixtures[J].Waste and Biomass Valorization, 2016, 7(6):1357-1368.
- [17] 高赛男,刘中海,秦冬玲,等.SAPO-34 分子筛的合成及催化果糖制 5-羟甲基糠醛的应用[J].现代化工,2018,38(7):136-140.
- [18] Lucas N, Kokate G, Nagpure A. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethyl furfural over ordered Al-SBA-15 catalysts[J].Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 181:38-46.
- [19] Pande A, Niphadkar P, Pandare K, *et al.* Acid modified H-USY zeolite for efficient catalytic transformation of fructose to 5-hydroxymethyl furfural (Biofuel Precursor) in methylisobutyl ketone-water biphasic system[J].Energy & Fuels, 2018, 32(3):3783-3791.
- [20] 李黎峰,沈忠权,厉岑怡,等.新型磺化碳基材料催化果糖制备 5-羟甲基糠醛[J].高校化学工程学报,2016,30(6):1341-1347.
- [21] 刘思乐,何鑫,尚东梅,等.磷钨酸负载分子筛催化果糖制 5-羟甲基糠醛的研究[J].现代化工,2020,40(9):159-162. ■
- [22] Tokumaru K, Tsumori F, Kudo K, *et al.* Development of multilayer imprint process for solid oxide fuel cells [J].Japanese Journal of Applied Physics, 2017, 56(6S1):6.
- [23] Cebollero J A, Lahoz R, Laguna-Bercero M A, *et al.* Tailoring the electrode-electrolyte interface of solid oxide fuel cells (SOFC) by laser micro-patterning to improve their electrochemical performance [J].Journal of Power Sources, 2017, 360:336-344.
- [24] Ryu S, Yu W, Chang I, *et al.* Three dimensional YSZ interface engineering layer for enhancement of oxygen reduction reactions of low temperature solid oxide fuel cells[J].Ceramics International, 2020, 46(8):12648-12655.
- [25] 毛宗强,等.燃料电池[M].北京:化学工业出版社,2005. ■

(上接第 268 页)

- [19] Xu Y, Tsumori F, Hashimoto S, *et al.* Improvement of solid oxide fuel cell by imprinted patterns on electrolyte [C].The 8th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, 2013:887-890.
- [20] Xu Y, Tsumori F, Osada T, *et al.* Improvement of solid oxide fuel cell by imprinted micropatterns on electrolyte [J].Micro & Nano Letters, 2013, 8(10):571-574.
- [21] Tsumori F, Xu Y, Tanaka Y, *et al.* Micrometer-scale imprinting process for ceramic sheet from powder compound material [J].Procedia Engineering, 2014, 81:1433-1438.