

油脂加工

母乳脂替代品的分子蒸馏脱酸工艺研究

杨文婧¹, 周洋¹, 操丽丽^{1,2}, 杜彦鹏¹, 庞敏^{1,2}, 姜绍通^{1,2}

(1. 合肥工业大学食品科学与工程学院, 合肥 230009; 2. 安徽省农产品精深加工重点实验室, 合肥 230009)

摘要:采用分子蒸馏技术对由脂肪酶 Lipozyme RM IM 催化猪板油和油茶籽油脂肪酸甲酯制备的母乳脂替代品(HMFS)粗产物进行了脱酸工艺研究。在单因素试验的基础上,通过 Box - Behnken 响应面法对工艺条件进行优化。结果表明,最优工艺条件为温度 209 °C、刮膜转速 180 r/min、进料速度 2 mL/min,在此条件下,重相分离所得 HMFS 酸值(KOH)为 0.036 mg/g,得率可达 49.19%。HMFS 的主要熔融峰在 4.68 °C, HMFS 甘油三酯脂肪酸组成中的 C16:0 有 69.98% 分布在 Sn - 2 位上。

关键词:母乳脂替代品;分子蒸馏;脱酸

中图分类号:TS224.6;TS252.5 文献标识码:A 文章编号:1003 - 7969(2018)04 - 0011 - 05

Molecular distillation deacidification of human milk fat substitutesYANG Wenjing¹, ZHOU Yang¹, CAO Lili^{1,2}, DU Yanpeng¹,
PANG Min^{1,2}, JIANG Shaotong^{1,2}

(1. School of Food Science and Food Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Key Laboratory for Agricultural Products Processing of Anhui Province, Hefei 230009, China)

Abstract: The deacidification of the crude products of human milk fat substitutes (HMFS) which were prepared by lard and oil - tea camellia seed oil fatty acid methyl esters catalyzed by Lipozyme RM IM was carried out by molecular distillation. Based on the single factor experiment, the Box - Behnken response surface experiment was used to optimize the process conditions. The optimal operation conditions were obtained as follows: temperature 209 °C, rotation speed 180 r/min and feed speed 2 mL/min. Under these conditions, the acid value of the heavy phase was 0.036 mgKOH/g, and the yield of HMFS was 49.19%. The main melting peak of HMFS was 4.68 °C. The relative content of C16:0 at Sn - 2 position of HMFS reached 69.98%.

Key words: human milk fat substitutes; molecular distillation; deacidification

母乳是满足婴儿对各种营养素需求的最好食物,对婴儿的健康成长至关重要,婴儿配方奶粉的乳脂应尽可能模拟母乳脂的组成与结构。在对母乳脂脂肪酸分析中发现,含量最高的是油酸,其次是棕榈酸、亚油酸、硬脂酸和亚麻酸等,对母乳脂甘油三酯的结

构分析表明,脂肪酸组成中 C16:0 有约 70% 分布在 Sn - 2 位上, C18:1、C18:2、C18:3 则主要分布在 Sn - 1,3 位上,母乳脂甘油三酯的这种结构位置分布能够极大地促进婴儿对脂肪、矿物质的吸收和利用^[1-3]。母乳脂替代品(HMFS)是脂肪酸组成和位置分布都和母乳脂相类似的一种甘油三酯混合物,可作为一种重要的脂肪配料添加到婴儿配方奶粉中^[4]。目前, HMFS 的合成方法主要有物理调和法、化学合成法和酶催化合成法等。其中,酶催化合成法以其特有的底物选择性、位点专一性及绿色催化等特点,近年来在 HMFS 合成方向得到广泛应用。酶法催化反应体系得到的粗产物中除了目标产物,还有游离脂肪酸及少量的脂肪酸甲酯和甘油二酯、甘油一酯,所以粗产物

收稿日期:2017 - 08 - 31;修回日期:2018 - 01 - 21

基金项目:国家自然科学基金项目(31371729);安徽省科技攻关项目(1604a0702012);合肥工业大学博士专项科研资助资金(JZ2015HGBZ0489)

作者简介:杨文婧(1991),女,硕士研究生,研究方向为油脂营养与健康(E-mail)1281273341@qq.com。

通信作者:操丽丽,讲师(E-mail)lilycao504@hfut.edu.cn。

的脱酸纯化处理是十分必要的。

分子蒸馏是一种效率高、对环境友好,且应用于高沸点、热敏性的液体物质的分离技术。分子蒸馏的工作原理是依据液体分子受热从液面逸出后,在气相中的运动自由程因液体种类的不同而不同这一性质来实现的^[5-8]。分子蒸馏广泛地应用于油脂的脱酸工艺,具有受热时间短、对脂肪酸和原料油破坏小以及分离出的脂肪酸纯度、收率高等优点^[9-12]。分子蒸馏在对酸解产物进行分离时,可使目标产物如 MLM 型结构脂得以纯化及维持油脂的高品质^[13]。操丽丽等^[14]采用分子蒸馏法提纯甘油一酯,最终得到甘油一酯纯度为 90.76%;覃小丽^[15]利用分子蒸馏分离提纯 OPO 型 HMFS,最终得到 OPO 型 HMFS 纯度为 91.35%。

本文的 HMFS 粗产物是由一定比例的 Sn-2 位富含 C16:0 的猪板油和油茶籽油脂脂肪酸甲酯在 Sn-1,3 专一性脂肪酶 Lipozyme RM IM 的催化下进行酯交换得到的,其中除了目标产物,还有大量的游离脂肪酸及少量的脂肪酸甲酯和甘油二酯、甘油一酯。用分子蒸馏法对其进行脱酸纯化工艺研究,可为母乳脂替代品的脱酸纯化技术提供一定参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

母乳脂替代品粗产物由脂肪酶 Lipozyme RM IM 催化猪板油和油茶籽油脂脂肪酸甲酯制备得到,其酸值(KOH)为 27.89 mg/g。

甲酸、无水乙醚、95%乙醇、氢氧化钾、丙酮、正己烷皆为分析纯;正己烷为色谱纯;10 g/L 酚酞指示剂溶液(由 95%乙醇配制);液氮;蒸馏水。

7890A 气相色谱仪,美国安捷伦科技有限公司;Pope2#分子蒸馏仪,美国 Pope 公司;Q2000 差示扫描量热仪,美国 TA 仪器公司。

1.2 试验方法

1.2.1 母乳脂替代品分子蒸馏脱酸

母乳脂替代品的分子蒸馏法脱酸纯化工艺的操作步骤如下:①打开总电源后,装丙酮和液氮于冷却罐中。②检查分子蒸馏装置气密性:把放空阀关闭,真空泵打开。然后将压力显示器打开,使其读数降到 10 Pa 左右,即表明气密性合格。反之,需要关闭真空泵,然后检查各个可能漏气的接口是否漏气。③将加热和冷凝系统电源打开并设定温度,等温度达到设定温度后,即可准备进料。④关闭进料阀门,将母乳脂替代品粗产物放入 45℃ 水浴使其成为液体并摇匀,然后将其加入进料瓶中,为了使物料保持液态,进料瓶的温度需为 45℃。⑤对物料进行脱

气:打开真空泵和阀门使其压力在 20 Pa 左右,即可进行脱气处理。脱气完后,当压力稳定地下降到 10 Pa 以下时,开启刮膜装置并设置刮膜转速。⑥将进料阀门慢慢打开并控制一定的进料速度,对母乳脂替代品粗产物进行分子蒸馏,收集重相并保存于 -20℃,参照 GB/T 5530—2005 测定重相的酸值并计算得率^[16]。母乳脂替代品得率按下式计算:

$$\text{得率} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \times 100\%$$

式中: m_1 为重相的质量,g; m_2 为轻相的质量,g。

1.2.2 DSC 熔化曲线测定

采用差示扫描量热仪(DSC)测定分子蒸馏后得到重相(HMFS)的熔点范围,称取 3~5 mg 样品于坩埚内,平铺并压紧,将密封后的坩埚放入量热池内,样品池再按照同样的步骤,放 1 个没有样品的铝坩埚作为空白对照^[17]。将样品温度从室温升至 80℃并持续 10 min,消除晶体记忆,以 5℃/min 降到 -60℃维持 10 min;以 5℃/min 升到 80℃,绘制熔化曲线。

1.2.3 总脂肪酸组成和 Sn-2 位脂肪酸组成测定

总脂肪酸组成测定^[18]:取分子蒸馏得到的重相产物 30 mg,用 3 mL 色谱纯正己烷溶解,加入 500 μ L 1 mol/L KOH-CH₃OH 溶液,剧烈振荡 2 min,加入 3 mL 蒸馏水静置,待两相分层后,用无水 Na₂SO₄ 干燥上清液,进行 GC 分析。GC 测定条件:DB-WAX 毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m);载气 N₂;载气流量 0.8 mL/min;分流比 10:1;进样量 1 μ L;进样口温度 230℃;检测器温度 300℃;柱温 100℃维持 1 min,以 20℃/min 升至 200℃,保留时间 1 min^[17]。

Sn-2 位脂肪酸组成测定:用硅胶 G 薄层色谱法对油脂样品各组分进行分离,展开剂为甲酸-无水乙醚-正己烷(体积比 1:30:70),用碘蒸气显色确定甘油三酯组分后,将相应的谱带刮下,甲酯化后用气相色谱测定甘油三酯的 Sn-2 位脂肪酸组成,具体方法参照总脂肪酸组成的测定。某脂肪酸在 Sn-2 位的相对含量按下式计算:

$$\text{某脂肪酸在 Sn-2 位的相对含量} = \frac{w_1}{3 \times w_2} \times 100\%$$

式中: w_1 为 Sn-2 位脂肪酸含量; w_2 为总脂肪酸含量。

2 结果与分析

2.1 单因素试验

2.1.1 分子蒸馏温度的影响

在刮膜转速 225 r/min、进料速度 3.5 mL/min 和压力 5.5~7.6 Pa 时,考察温度对酸值的影响,结果见图 1。

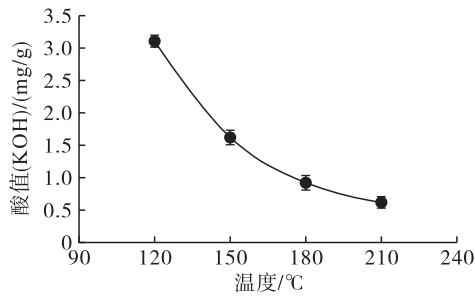


图1 温度对酸值的影响

由图1可知,在温度低于180℃时,温度升高时,母乳脂替代品的酸值降低非常快,主要原因可能是当温度升高时,母乳脂替代品中游离脂肪酸的蒸发速度会随之上升,所以其蒸发量也会随之增加。然而当温度高于180℃时,酸值随温度降低的趋势开始变缓。综合考虑随着温度的继续升高,母乳脂替代品的品质(色泽、稠度、 V_E 含量等)也会随之下降^[19-20],所以最终选取130~210℃作为后续响应面优化试验的考察水平。

2.1.2 刮膜转速的影响

在温度170℃、进料速度3.5 mL/min和压力5.5~7.6 Pa时,考察刮膜转速对酸值的影响,结果见图2。

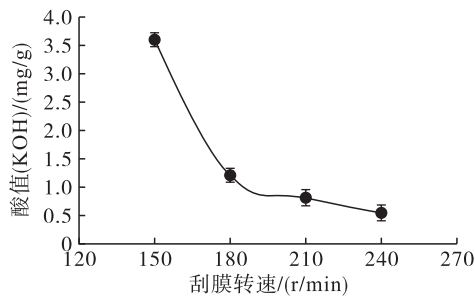


图2 刮膜转速对酸值的影响

由图2可知,HMFS的酸值与刮膜转速总体上是呈负相关的。当刮膜转速小于180 r/min,酸值随其升高而降低得特别快,主要原因可能是,当刮膜转速越快时蒸发表面上形成液膜越薄,传质传热效率越高,当刮膜转速大于180 r/min,酸值随其升高而降低得越来越缓慢。主要原因可能是蒸发表面上的液膜厚度已经小到最大限度。最终选取180~270 r/min作为后续响应面优化试验的考察水平。

2.1.3 进料速度的影响

在温度170℃、刮膜转速225 r/min和压力5.5~7.6 Pa时,考察进料速度对酸值的影响,结果见图3。由图3可知,酸值与进料速度总体上呈正相关,主要原因可能是当进料速度越快时,物料在蒸发面停留的时间越短,分布越不均匀,因此蒸发速度会随之快速下降,游离脂肪酸的蒸发量也会随之降低,酸

值也会随之升高。反之当进料速度降低时,物料在蒸发面上停留的时间就会延长,受热时间也会延长,酸值也会随之降低。在进料速度小于4 mL/min时酸值的增加趋势较陡,在进料速度大于4 mL/min时酸值增加的趋势趋于平缓。最终选取2~5 mL/min作为后续响应面优化试验的考察水平。

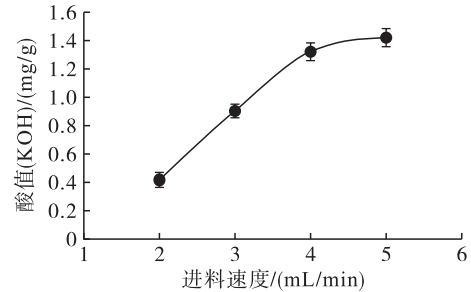


图3 进料速度对酸值的影响

2.2 响应面优化试验

结合单因素试验结果,采取Box-Behnken响应面试验设计,采用Design-Expert 7.0统计软件对其进行显著性检验,以重相分离产物HMFS的酸值为响应值,研究温度(x_1)、刮膜转速(x_2)和进料速度(x_3)对其酸值的影响。Box-Behnken试验因素水平见表1,Box-Behnken试验设计与结果见表2,方差分析见表3。

表1 Box-Behnken试验因素水平

水平	$x_1/^\circ\text{C}$	$x_2/(\text{r}/\text{min})$	$x_3/(\text{mL}/\text{min})$
-1	130	180	2.0
0	170	225	3.5
1	210	270	5.0

表2 Box-Behnken试验设计与结果

试验号	x_1	x_2	x_3	酸值(KOH)/(mg/g)
1	-1	-1	0	2.99
2	1	-1	0	0.79
3	-1	1	0	0.93
4	1	1	0	0.54
5	-1	0	-1	0.91
6	1	0	-1	0.49
7	-1	0	1	2.65
8	1	0	1	0.77
9	0	-1	-1	0.81
10	0	1	-1	0.62
11	0	-1	1	2.69
12	0	1	1	0.89
13	0	0	0	1.61
14	0	0	0	1.64
15	0	0	0	1.59
16	0	0	0	1.62
17	0	0	0	1.66

采用 Design - Expert7.0 统计软件对表 2 试验数据进行回归拟合,求得 Y (HMFS 的酸值)的响应函数为: $Y = 1.61 - 0.58x_1 - 0.50x_2 + 0.52x_3 + 0.38x_1x_2 - 0.37x_1x_3 - 0.40x_2x_3 - 0.21x_1^2 - 0.61x_2^2 - 0.20x_3^2$ 。

表 3 方差分析

差异来源	平方和	自由度	均方	F	P
模型	9.13	9	1.01	1 948.77	<0.000 1**
x_1	2.66	1	2.66	5 101.67	<0.000 1**
x_2	2.02	1	2.02	3 879.38	<0.000 1**
x_3	2.17	1	2.17	4 174.29	<0.000 1**
x_1x_2	0.59	1	0.59	1 123.89	<0.000 1**
x_1x_3	0.53	1	0.53	1 023.40	<0.000 1**
x_2x_3	0.65	1	0.65	1 244.49	<0.000 1**
x_1^2	0.18	1	0.18	354.90	<0.000 1**
x_2^2	0.11	1	0.11	212.21	<0.000 1**
x_3^2	0.17	1	0.17	321.83	<0.000 1**
残差	3.64×10^{-3}	7	5.21×10^{-4}		
失拟项	2.34×10^{-3}	3	7.75×10^{-4}	2.35	0.213 8
误差项	1.32×10^{-3}	4	3.30×10^{-4}		
总和	8.18	16			

注:** 差异极显著 $P < 0.01$; * 差异显著 $P < 0.05$ 。

由表 3 可知,模型 $P < 0.000 1$,即模型极显著,失拟项 $P > 0.05$,不显著,即此模型可以接受,试验数据有意义;决定系数 $R^2 = 0.999 6$,即此模型的拟合度好,可以很好地反映响应值 Y 与各因素的变化关系;精密性 $R_{SN} = 127.489$ 远大于 4 和 $R_{Adj}^2 = 0.999 1$,更进一步表明了回归方程高度的拟合度和可信度,99.91% 的试验数据的变异性都能够解释;各因素对酸值大小的影响依次是温度(x_1)>进料速度(x_3)>刮膜转速(x_2); $x_1, x_2, x_3, x_1x_2, x_1x_3, x_2x_3, x_1^2, x_2^2, x_3^2$ 对响应值的影响都极显著,其中对 HMFS 酸值影响最为显著的是温度($F = 5 101.67$);且各单因素与响应值之间不是简单的线性关系,各因素的交互作用对 HMFS 酸值影响的大小为: $x_2x_3 > x_1x_2 > x_1x_3$ 。

由回归方程可得最优工艺参数为温度 209℃、刮膜转速 180 r/min、进料速度 2 mL/min,此条件下,预测酸值(KOH)为 0.035 mg/g,实际得到 HMFS 的酸值(KOH)为 0.036 mg/g,与理论预测值相比,其相对误差为 2.86%,得率为 49.19%。表明此模型拟合非常好,可用于实际生产中母乳脂替代品的脱酸纯化。

2.3 母乳脂替代品的 DSC 融化曲线(见图 4)

由图 4 可知,母乳脂替代品的熔点范围在 -5.03 ~ 36.08℃,其主要融熔峰在 4.68℃,所制备

的 HMFS 平均熔点较低,可以作为婴儿配方奶粉中的油脂基料。

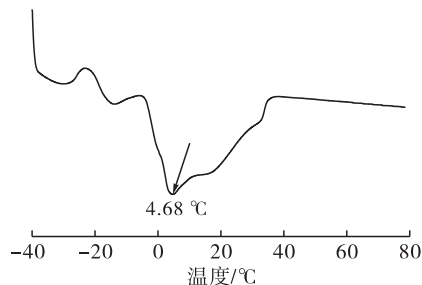


图 4 母乳脂替代品的 DSC 融化曲线

2.4 母乳脂替代品的总脂肪酸组成和 Sn-2 位脂肪酸组成分析(见表 4)

表 4 母乳脂替代品的总脂肪酸组成和 Sn-2 位脂肪酸组成 %

脂肪酸	总量	Sn-2 位含量	Sn-2 位相对含量
C14:0	1.96 ± 0.34	1.58 ± 0.25	26.88 ± 0.09
C16:0	24.79 ± 0.14	52.05 ± 0.34	69.98 ± 0.95
C18:0	8.08 ± 0.11	6.25 ± 0.91	25.78 ± 1.21
C18:1	39.87 ± 0.15	20.12 ± 0.45	16.82 ± 0.75
C18:2	13.19 ± 0.62	8.15 ± 0.32	20.60 ± 0.89

由表 4 可知,经过分子蒸馏脱酸纯化得到的母乳脂替代品,总脂肪酸组成中 C16:0 含量为 24.79%,其中有 69.98% 分布在 Sn-2 上,C18:1 在总脂肪酸组成中含量高达 39.87%,其中只有 16.82% 分布在 Sn-2 位上,与母乳脂脂肪酸组成和分布极相似,且其 C14:0、C18:0、C18:2 等主要脂肪酸的含量与分布都符合母乳脂标准。

3 结论

研究优化了分子蒸馏法对母乳脂替代品粗产物的脱酸工艺条件。依据单因素试验结果设计响应面试验,对影响酸值的主要因素:温度、刮膜转速、进料速度进行了优化。得到如下结论:在温度 209℃、刮膜转速 180 r/min、进料速度 2 mL/min 的条件下,重相分离所得 HMFS 的酸值(KOH)为 0.036 mg/g,得率为 49.19%,HMFS 主要融熔峰在 4.68℃,总脂肪酸组成中 C16:0 含量为 24.79%,其中有 69.98% 分布在 Sn-2 位,与母乳脂十分相似。该研究为母乳脂替代品脱酸纯化提供了参考依据。

参考文献:

- [1] 杜芳芳, 李建平, 郑晓辉, 等. 母乳及婴幼儿配方奶粉中脂肪酸的组成及分布特点 [J]. 食品科学, 2015, 36(11): 245-250.
- [2] 常芳, 王兴国. 我国母乳脂肪和婴儿配方奶粉油脂研究现状 [J]. 中国油脂, 2010, 35(4): 1-6.
- [3] QIN X L, YANG B, WANG Y H. Study on composition of

- fatty acid and distribution of sn-2 fatty acid in colostrum human milk [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2010, 31(5): 81-83.
- [4] 袁向华, 李琳, 李冰, 等. 婴儿配方奶粉中的油脂配料 [J]. *中国乳品工业*, 2009, 37(1): 50-53.
- [5] 梁峥, 胡雪芳, 赵航, 等. 分子蒸馏纯化姜精油工艺的响应面法优化 [J]. *食品科学*, 2010, 31(20): 67-71.
- [6] 杨颖, 施迎春. 分子蒸馏精制对葡萄柚精油理化性质及赋香性能的影响 [J]. *中国食品学报*, 2013, 13(3): 208-213.
- [7] 刘雷, 陈星, 吴琼, 等. 分子蒸馏法提取南瓜籽油脚中 V_E [J]. *食品科学*, 2012, 33(12): 24-27.
- [8] 乔国平, 王兴国. 分子蒸馏技术及其在油脂工业中应用 [J]. *粮食与油脂*, 2002(5): 25-27.
- [9] LIU N, WANG Y, ZHAO Q, et al. Production of palm oil-based diacylglycerol using Lecitase Ultra-catalyzed glycerolysis and molecular distillation [J]. *Food Sci Biotechnol*, 2014, 23(2): 365-371.
- [10] XIONG Y, ZHAO Z, ZHU L, et al. Removal of three kinds of phthalates from sweet orange oil by molecular distillation [J]. *LWT - Food Sci Technol*, 2013, 53(2): 487-491.
- [11] FREGOLENTE L V, FREGOLENTE P B L, CHICUTA A M, et al. Effect of operating conditions on the concentration of monoglycerides using molecular distillation [J]. *Chem Eng Res Design*, 2007, 85(11): 1524-1528.
- [12] ZHENG P, XU Y, WANG W, et al. Production of diacylglycerol - mixture of regioisomers with high purity by two-step enzymatic reactions combined with molecular distillation [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2014, 91(2): 251-259.
- [13] FREGOLENTE P B L, PINTO G M F, WOLF-MACIEL M R, et al. Monoglyceride and diglyceride production through lipase-catalyzed glycerolysis and molecular distillation [J]. *Appl Biochem Biotechnol*, 2010, 160(7): 1879-1887.
- [14] 操丽丽, 姜绍通, 寿佳菲, 等. 两步酶法合成 MLM 型结构脂质中醇解反应研究 [J]. *食品科学*, 2012, 33(20): 65-68.
- [15] 覃小丽. 人乳脂替代品的制备及质量评价的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [16] 胡伟, 李湘洲, 吴志平. 分子蒸馏法分离油茶籽油油酸乙酯工艺研究 [J]. *中国油脂*, 2011, 36(8): 49-52.
- [17] ZOU X Q, JIN Q Z, GUO Z, et al. Preparation of human milk fat substitutes from basa catfish oil: combination of enzymatic acidolysis and modeled blending [J]. *Eur J Lipid Sci Technol*, 2016, 118(11): 1702-1711.
- [18] 熊志琴. 母乳脂替代品的酶法制备及性质研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2017.
- [19] 姜绍通, 牛春详, 庞敏, 等. 稻米油分子蒸馏脱酸工艺优化 [J]. *食品科学*, 2012, 33(18): 1-5.
- [20] LI D M, WANG W F, LI X H, et al. Preparation of highly pure *n-3* PUFA-enriched triacylglycerols by two-step enzymatic reactions combined with molecular distillation [J]. *J Am Oil Chem Soc*, 2016, 94(2): 1-9.
- (上接第 10 页)
- [4] 陈晓婷, 吴靖娜, 路海霞, 等. 蓝圆鲹肌肉中营养成分分析与评价 [J]. *渔业现代化*, 2016(1): 56-61.
- [5] 谢燕, 章超桦, 刘书成, 等. 南海 8 种低值小杂鱼脂肪含量和脂肪酸组成分析 [J]. *南方水产*, 2007(3): 47-52.
- [6] 罗世华. 大宗低值海产品蛋白提取工艺及海鲜精产品的研发 [J]. *食品安全导刊*, 2016(15): 117-118.
- [7] SAHENA F, ZAIDUL I S M, JINAP S, et al. Extraction of fish oil from the skin of Indian mackerel using supercritical fluids [J]. *J Food Eng*, 2010, 99(1): 63-69.
- [8] RUBIO-RODRÍGUEZ N, DE DIEGO S M, BELTRÁN S, et al. Supercritical fluid extraction of fish oil from fish by-products: a comparison with other extraction methods [J]. *J Food Eng*, 2012, 109(2): 238-248.
- [9] 杨小斌, 周爱梅, 王爽, 等. 低温连续相变萃取蓝圆鲹鱼油及其脂肪酸组成分析 [J]. *食品工业科技*, 2016(23): 291-297.
- [10] 郑亚军, 陈华, 李艳, 等. 超临界流体萃取技术及其在油脂加工中的应用 [J]. *现代农业科技*, 2008(1): 227-229.
- [11] 王亚男, 季晓敏, 黄健, 等. CO_2 超临界萃取技术对金枪鱼油挥发性成分的分析 [J]. *中国粮油学报*, 2015, 30(6): 74-78.
- [12] 许艳萍, 梁鹏, 陈丽娇, 等. 超临界萃取鱼卵鱼油及其脂肪酸组成的研究 [J]. *食品科技*, 2015(10): 270-274.
- [13] HAO S X, HUI H, LI L H, et al. Extraction of fish oil from the muscle of sturgeon using supercritical fluids [J]. *Adv Mater Res*, 2013, 656-657: 1975-1981.