

文章编号: 1672-6987(2013)02-0130-06

# 热解法制备石墨烯的工艺条件优化

赵 丽, 刘加强, 程俊梅, 胡海青\*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

**摘要:** 探讨热解还原法制备石墨烯的工艺条件对石墨烯性能的影响。通过 FT-IR、XRD 对不同热解时间及不同水洗条件下制备的石墨烯进行了表征, 利用四探针测试系统研究了不同石墨烯的电性能。结果表明: 随着热解时间的延长, 石墨烯的导电性增加, 热解时间为 40 min 时制备的石墨烯有很高的导电性, 电阻率为  $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ ; 热解时间较短的石墨烯带有一部分极性基团, 在二甲基甲酰胺(DMF)中有很好的分散性。水洗条件对热解法制石墨烯性能影响不大, 因此可以省略水洗步骤, 提高石墨烯制备效率。

**关键词:** 石墨烯; 热解时间; 电阻率; 氧化石墨

**中图分类号:** O 613.71 **文献标志码:** A

## Processing Optimization of Graphene Prepared by Thermal Reduction

ZHAO Li, LIU Jia-qiang, CHENG Jun-mei, HU Hai-qing

(Key Laboratory of Rubber-plastics, Ministry of Education,

Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, 266042, China)

**Abstract:** The pyrolysis reduction process of graphene was discussed in this article. The structure of graphene prepared with different pyrolysis times and washing conditions were characterized by FTIR spectrum and X-ray diffraction (XRD). Four Point Probe Measuring System was used to measure the electrical properties of graphene. The results showed that: Graphene prepared with pyrolysis time of 30 s and 5 min dispersed well in dimethylformamide (DMF). The conductivity of graphene increased with pyrolysis time, however, the dispersity decreased. The resistivity of graphene reached  $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$  when thermally post-treated for 40 min. Whether or not GO was washed with deionized water had little effect on the structure and electric properties of graphene.

**Key words:** graphene; pyrolysis time; resistivity; graphite oxide

石墨烯是由碳原子以  $sp^2$  杂化键合而成的单层二维碳质材料, 其基本结构单元为有机材料中最稳定的苯六元环<sup>[1-2]</sup>。石墨烯这种独特的结构使其具有许多优异的性质, 石墨烯有很高的杨氏模量和热导率, 分别约为  $1\ 060 \text{ GPa}$  和  $3\ 000 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1[2]}$ ; 优异的的电性能, 其载流子迁移率

达  $200\ 000 \text{ cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1[3]}$ 。由于石墨烯性能优异、成本低廉, 且功能化以后的石墨烯处理方法简便, 因此非常适用于开发各种高性能聚合物复合材料<sup>[2, 4-6]</sup>。由于电子在石墨烯中的传导速度优异, 因此可能将取代硅作为未来的计算机芯片材料<sup>[7]</sup>; 石墨烯具有单原子层结构, 其比表面积很

收稿日期: 2012-05-03

基金项目: 国家自然科学基金项目(20944004); 山东省自然科学基金项目(ZR2012EMM003); 青岛市科学基础研究项目(12-1-4-3-(7)-jch); 国家质检总局公益性项目(201010009); 北京分子科学国家实验室开放课题项目(2010-2012)。

作者简介: 赵 丽(1987—), 女, 硕士研究生。 \* 通信联系人。

大,非常适合用作药物载体<sup>[8]</sup>,此外石墨烯还可以做电池<sup>[9]</sup>、超电容和储氢<sup>[10]</sup>等材料,因此自发现以来便成为了各学科研究的热点。

随着石墨烯被广泛地应用于实际领域,石墨烯需求量必然增加,所以高效的制备方法非常重要。Geim 和 Novoselov<sup>[1]</sup>首先通过微机械剥离法<sup>[10]</sup>直接将石墨烯薄片从较大的晶体上剥离下来,获得了稳定存在的石墨烯片,并因此获得诺贝尔物理学奖。但此法是利用摩擦石墨表面获得的薄片来筛选出单层的石墨烯薄片,其尺寸不易控制,而且效率极低。取向附生法<sup>[11]</sup>则是利用生长基质的原子结构长出石墨烯,但采用这种方法生产的石墨烯薄片往往厚度不均匀,且石墨烯和基质之间的粘合会影响碳层的特性。

近年来较为广泛采用的石墨烯制备研究方法是,首先通过化学方法制备氧化石墨烯(GO),以氧化石墨烯作为制备石墨烯的起点,然后还原得到石墨烯<sup>[6]</sup>;化学分散法<sup>[12]</sup>就是在氧化石墨烯和水的胶状悬浮液中采用还原剂进行还原制得石墨烯薄片,但此法中过多的还原剂可能污染制备的石墨烯,且有些是高毒性的;热解还原法<sup>[13]</sup>也是在氧化石墨烯的基础上,将氧化石墨烯迅速加热约至 1 050 °C,氧化石墨烯片层表面的羟基和环氧基团分解生成 CO<sub>2</sub> 和水蒸气,当气体的生成速率大于其释放速率时,产生的层间压力大于片层间的范德华力,从而使得氧化石墨烯膨胀剥离得到石墨烯。Schniepp<sup>[5]</sup>等首先阐述了热解还原法制备石墨烯的过程,随后 McAllister 等<sup>[6]</sup>研究热解机理,他们得出热解温度必须超过 550 °C 才能使得氧化石墨烯进行剥离。Steurer 等<sup>[14]</sup>发现当热解温度从 700 °C 到 1 000 °C 时,石墨烯的电阻率降低(1 600~50 Ω·cm)。

采用热解还原法制备石墨烯,对设备要求不高、制备周期短且样品处理简单,能够大量、高效的制备,因而有巨大的应用潜力<sup>[5-6]</sup>。本工作对于工艺条件对石墨烯性能的影响进行了研究,通过 SEM、FT-IR 和 XRD 表征氧化石墨烯以及石墨烯的结构和特征,为用热解法制备高产量石墨烯提供了理论依据。另外在制备氧化石墨烯研究中<sup>[15-18]</sup>较多采用的方法是 Hummers 法<sup>[19]</sup>,首先通过硫酸和高锰酸钾对石墨进行氧化,然后用稀酸溶液和去离子水进行洗涤,最后进行干燥。由于氧化石墨烯表面存在较多的含氧基团,极易溶于去离子水中,因此水洗过滤以及干燥所需时间

较长(10 d 左右)。所以本研究对水洗条件进行了探索,以提高制备效率。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

天然鳞片石墨(粒径 40 μm),青岛瑞盛石墨有限公司。

管式电阻炉,SK<sub>2</sub>4-10 型,龙口电炉制造厂;四探针测试系统,MODEL SZT-2000 型,广州半导体材料研究所;傅立叶变换红外光谱仪,VERTEX70 BRUKER 型,德国 Bruker 公司;X 射线衍射仪,D/MAX-2500/PC 型,日本理学公司;原子力显微镜,CSPM3000 型,中科院本原纳米仪器公司。

### 1.2 氧化石墨烯的制备

采用 Hummers<sup>[19]</sup>法制备氧化石墨烯,但对文献中氧化剂的用量以及氧化时间进行了调整。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaNO<sub>3</sub>和 KMnO<sub>4</sub>的用量分别调整为 230 mL、3.75 g 和 15 g。将 5 g 天然石墨(粒径 40 μm)和 3.75 g NaNO<sub>3</sub>放入烧瓶中,在冰水浴下将 230 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>加到烧瓶中,添加 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>同时不停地搅拌约 30 min。然后将 15 g KMnO<sub>4</sub>缓慢加入到烧瓶中,持续搅拌 2 h,再在室温下搅拌 5 d。将 500 mL 质量分数 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>稀溶液缓慢加入到烧瓶中,用时大约 1.5 h,温度控制在 98 °C 以内,加完后 98 °C 保温 2 h。将温度降至 60 °C,添加 15 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,冷却至室温,搅拌 2 h。

将得到的混合液先用配制的质量分数 3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和 0.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混合稀溶液洗 7 次,接着用质量分数 3% HCl 稀溶液洗 3 次,再用质量分数 0.6% HCl 稀溶液洗 3 次,最后用去离子水冲洗(时间较长),以此来去除氧化剂离子和其它的无机杂质。将得到的氧化石墨烯 GO 干燥备用。

### 1.3 石墨烯的制备

将干燥的 GO 放入 1 100 mm 石英管内。首先进行抽真空处理,然后在通氮气的条件下将石英管插入管式电阻炉中,热解一定的时间。最后将石英管取出冷却至室温,将样品取出称量。

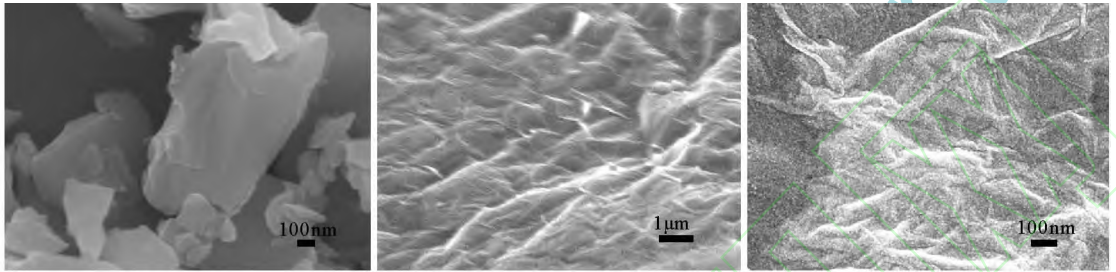
## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化石墨烯(GO)的形貌

在不同氧化条件下制备的氧化石墨烯见图 1。从图 1(a)中可以看出,经氧化后,石墨片没有完全剥离开,呈块状,表面较光滑。对比图 1(a)

和(b)可以看出,氧化剂用量和氧化时间加倍后,石墨烯表面出现了褶皱或扭曲,说明氧化剂用量加倍促进了石墨表面的含氧基团增加,对石墨烯的氧化程度增加。图 1(c)是图 1(b)的放大,从图 1(c)中可以清楚的看到氧化石墨烯仍然保留类似于石墨的片层结构,表面呈现的是一种褶皱状态,

这是由于经氧化后,在石墨片层上引入了大量的氧化基团,破坏了石墨由原来平面的  $sp^2$  杂化结构,形成了非平面的  $sp^3$  杂化结构,石墨原有共轭结构遭到破坏,表面产生晶格缺陷,片层产生褶皱或扭曲,正是这种褶皱的存在,使氧化石墨烯片层不易重新堆叠。



(a) 氧化试剂用量和氧化时间如实验部分 1.2 (b) 氧化试剂用量和氧化时间加倍 (c) 图(b)的放大

图 1 氧化石墨烯的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of graphite oxide

## 2.2 石墨烯的形貌

图 2 是高温热解石墨烯的 TEM 照片。从 TEM 照片中可以看出,经过高温还原后得到的石墨烯表面变的平整,褶皱结构几乎消失,这是由于氧化石墨烯在还原过程中,表面的含氧基团减少, $sp^3$  杂化结构受到破坏, $sp^2$  杂化结构部分重建,使得石墨烯表面变得相对 GO 平整一些。图 3 是石墨烯的 AFM 照片,图 4 为图 3 中黑色三角所标记的高度谱。由图 3 和图 4 可知,石墨烯边缘厚度约为 1.4 nm。石墨中石墨烯片层间距为 0.34 nm,并且底层石墨烯与硅片之间的存在约为 0.5~0.8 nm 的空隙<sup>[20]</sup>,由此可以推断,该区域应该是单层石墨烯片或者是双层石墨烯片。说明采用采用高温热解制备的石墨烯,是以单层或者少数层的石墨烯片组成。

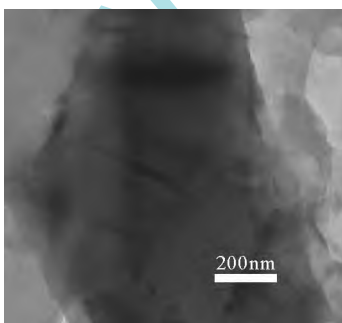


图 2 石墨烯的 TEM 照片

Fig. 2 TEM image of graphene

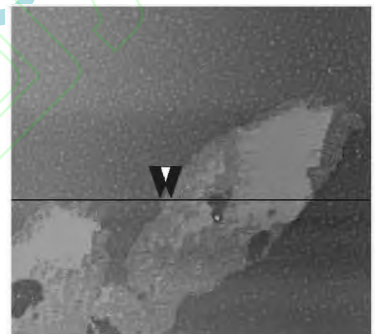


图 3 石墨烯的 AFM 照片

Fig. 3 AFM image of graphene

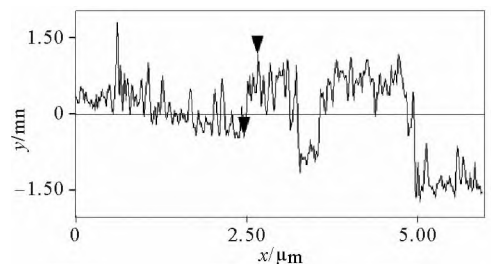


图 4 图 3 中黑色标记位置的高度谱

Fig. 4 Height of the position marked by the black triangles

## 2.3 不同热解时间对石墨烯结构的影响

通过红外谱图用来表示热解还原后石墨的表面氧化基团去除的程度。图 5 为热解时间分别为 0.5, 5, 20, 40 min 的石墨烯和氧化石墨烯的红外光谱对比图。

图 5 氧化石墨烯的红外谱图中 1 732 和 1 065  $\text{cm}^{-1}$  红外峰较为突出, 1 732 和 1 065  $\text{cm}^{-1}$  分别是归属于 C=O 和 C—O—C 的振动峰, 这就表明石墨已经得到了很好的氧化。经过热解还原后, 1 065 和 1 732  $\text{cm}^{-1}$  吸收带消失, 并且只留下石墨烯的振动峰 ( $\sim 1\ 385$ ,  $\sim 1\ 446$ ,  $\sim 1\ 635$   $\text{cm}^{-1}$ )。经过不同热解时间 0.5, 5, 20, 40 min 制备的石墨烯, 在红外谱图中没有表现出很大的差别。

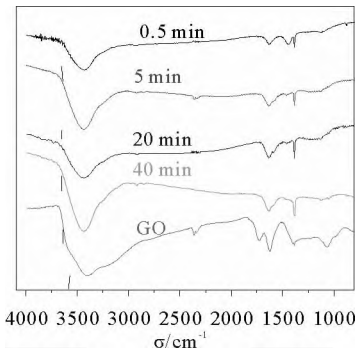


图 5 不同热解时间的石墨烯和氧化石墨烯的傅里叶红外谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of graphite oxide and graphene with different pyrolysis times

### 2.4 不同热解时间对石墨烯结构的影响

通过 XRD 测试来表征不同热解时间对石墨烯结构的影响。图 6 为热解时间分别为 0.5, 5, 20, 40 min 的石墨烯的 XRD 图。从图 6 可以看出经不同热解时间制备的石墨烯都在 25° 左右出现弥散峰。这说明氧化石墨烯经过热解后, 原石墨的 26.6° 峰偏移到 25°, 且其半峰宽变大。0.5, 5, 20, 40 min 对应曲线的半峰宽分别约为 4.75, 6.57, 5.55, 5.86。这说明氧化石墨烯经过热分解之后, 其层间距变大, 且其层状结构部分被破坏, 导致(002)的衍射峰偏移到低衍射角, 峰变宽。另外, 热解时间为 5 min 制备的石墨烯显示半峰宽最大, 说明氧化石墨烯被打开的程度更大, 而 20 min 和 40 min 半峰宽相对于 5 min 变小, 很可能的原因是随着时间的增长, 部分片层之间又有部分堆叠。

图 6 中插图为氧化石墨烯(GO)的 XRD 图。从图中观察到衍射峰出现在 11.13°, 该衍射峰归属于氧化石墨片层之间的距离, 其间距为 0.794 nm。而石墨的衍射峰(002)在 26.6°, 层和层之

间的距离为 0.335 nm<sup>[21]</sup>。相比之下, 氧化石墨的层间距要远大于石墨的层间距, 这是由于氧化之后, 增大了石墨层和层之间的距离。

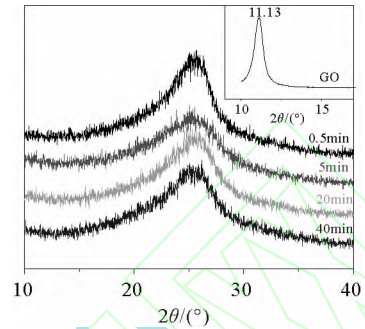


图 6 不同热解时间的石墨烯的 XRD 图(插图为 GO 的 XRD 图)

Fig. 6 XRD spectra of graphene with different pyrolysis times (Insert is XRD spectra of GO)

### 2.5 水洗对石墨烯结构的影响

在制备氧化石墨烯的过程中, 石墨氧化后, 要经过酸洗和水洗, 然后干燥得氧化石墨烯。而氧化石墨烯由于携带较多的氧化基团, 和去离子水有很好的亲和性, 因而水洗时间较长。为了简化实验过程, 通过 XRD 和红外测试来研究水洗和未水洗对制备的石墨烯的影响。

不同水洗条件制备的石墨烯的红外谱图见图 7。图 7 中  $\sim 1\ 385$ ,  $\sim 1\ 446$ ,  $\sim 1\ 635$   $\text{cm}^{-1}$  是石墨烯的振动峰, 未经水处理的石墨烯环氧基团吸收峰和 C=O 吸收峰同样得到了去除。未经水洗的样品和经水洗的样品一样能达到制备石墨烯的结果。因此可以只经过酸洗干燥, 就可以进行热解还原。图 8 是不同水洗条件制备的石墨烯的 XRD 图。图 8 中可以看出, 经水洗处理和未经水洗处理的 XRD 谱图几乎相同, 没有很明显的区别。

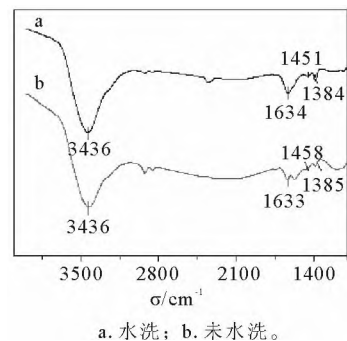


图 7 不同水洗条件制备的石墨烯的红外谱图  
Fig. 7 FT-IR spectra of graphene preparing with different washing conditions

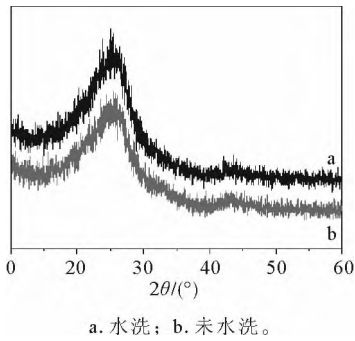


图 8 不同水洗条件制备的石墨烯的 XRD 图  
Fig. 8 XRD spectra of graphene preparing with different washing conditions

## 2.6 热解时间对石墨烯分散性能的影响

为了研究热解时间对石墨烯的分散液的稳定性影响,将石墨烯以  $0.5 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$  分散于二甲基甲酰胺(DMF)中,功率为 300 W 下超声 30 min,静置观察,结果见图 9。



从左至右热解时间依次为 0.5, 5, 20, 40 min 制备的石墨烯,经超声分散于二甲基甲酰胺(DMF)中放置 1 个月。

图 9 热解时间对石墨烯的分散液稳定性的影响  
Fig. 9 Dispersions of thermally reduced graphene samples suspended in DMF

从图 9 中可以看到,经 0.5 和 5 min 热解制备的石墨烯在 DMF 中分散得很好,而经 20 min 和 40 min 热解制备的石墨烯则沉淀下来。这是由于石墨烯经长时间还原后,随着热解时间的增长,极性基团减少。另一方面,可能是随着热解时间的增长,石墨烯中部分片层重新堆叠。因此热解时间过长,不利于石墨烯的分散,保留一部分极性基团,可以使石墨烯的稳定性增加,同时这些极性基团也可以成为其功能化的基础。

## 2.7 石墨烯的导电性分析

为了测得石墨烯的电性能,将石墨烯压制成

直径为 1 mm 的圆片,厚度约为 0.5 mm,压力 12 MPa,通过四探针测试系统来测量石墨烯的电阻率。经测量后 0.5, 5, 20 和 40 min 的电阻率分别为 2.5, 0.9, 0.1 和  $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ , 5 min 未水洗的的石墨烯为  $3.4 \Omega \cdot \text{cm}$ 。近年来通过高温热解制备的石墨烯电阻率范围在  $0.04 \sim 0.1 \Omega \cdot \text{cm}$ <sup>[5,14,22-23]</sup>,而本研究制备的石墨烯具有很高的导电性。随着热解时间增长,石墨烯电阻率逐渐降低。此外,经过水洗和未经过水洗处理制备的石墨烯电性能差别不大,因此可以省去水洗过程,提高了制备石墨烯的效率。

## 3 结论

热解时间为 30 s 和 5 min 制备的石墨烯在二甲基甲酰胺(DMF)中有良好的分散性,而经 20 min 和 40 min 制备的石墨烯分散性却很差,但是石墨烯的导电性能随着热解时间的延长而增加,这是因为随着热解时间的增长,石墨烯中的极性基团减少,石墨烯又形成了以  $\text{sp}^2$  杂化为主的共轭结构。综合看来,热解时间越长制备的石墨烯电性能越好,40 min 时制备的石墨烯有很低的电阻率,可达  $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ 。热解时间短,石墨烯中保留部分极性基团,有利于其与聚合物复合或者制备功能化石墨烯。因此可以根据应用目的来调控热解时间。是否经过去离子水洗,对石墨烯的形态结构影响不大,因此可以省略水洗步骤,提高制备石墨烯的效率。

## 参 考 文 献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306: 666-669.
- [2] Sasha S, Dmitriy A, D, Geoffrey H B D, et al. Graphene-based composite materials[J]. Nature, 2006, 442: 282-286.
- [3] Bolotin K I, Sikes K J, Jiang Z, et al. Ultra high electron mobility in suspended graphene[J]. Solid State Commun, 2008, 146: 351-355.
- [4] Park S, Ruoff R S. chemical methods for the production of graphenes[J]. Nature Nanotechnology, 2009, 4: 217-224.
- [5] Schniepp H C, Li J L, McAllister M J, et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide [J]. Phys Chem B, 2006, 110 (17): 8535-8539.
- [6] McAllister M J, Li J L, Adamson D H, et al. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite[J]. Chem Mater, 2007, 19: 4396-4404.
- [7] Viculis L M, Mack J J, Mayerm O M, et al. Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets[J]. Nature Nano-

- technology, 2006, 12:45-48.
- [8] Liu Z, Robinson J T, Sun X M, et al. PEGylated nanographene oxide for delivery of water-insoluble cancer drugs[J]. J Am Chem Soc, 2008, 1(30): 10876-10877
- [9] Takamura T, Endo K, Fu L, et al. Identification of nano-sized holes by TEM in the graphene layer of graphite and the high rate discharge capability of Li-ion battery anodes[J]. Electrochim Acta, 2007, 53:1055-1061.
- [10] Novoselov K S, Jiang D, Booth T, et al. Two-dimensional atomic crystals[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2005, 102(30): 10451-10453.
- [11] Sutter P W, Flege J I, Sutter E A. Epitaxial graphene on ruthenium[J]. Nature Materials, 2008, 5(7): 406-407.
- [12] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, et al. Synthesis of Graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. Carbon, 2007, 4(5): 1558-1565
- [13] Kim H, Miura Y, Macosko C W. Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity[J]. Chem Mater, 2010, 11(22): 3441-3450.
- [14] Steurer P, Wissert R, Thomann R, et al. Functionalized graphenes and thermoplastic nanocomposites based upon expanded graphite oxide[J]. Macromol Rapid Commun, 2009, 30:316-327.
- [15] Becerril H A, Mao J, Liu Z, et al. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors[J]. ACSnano, 2008, 2(3): 463-470.
- [16] Li D, Muller M B, Je S G, et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets[J]. Nature Nanotechnology, 2008, 3:101-105.
- [17] Shen J F, Hu Y Z, Li C, et al. Synthesis of amphiphilic graphene nanoplatelets[J]. Small, 2009, 5(1): 82-85.
- [18] Dong X C, Su C Y, Zhang W J, et al. Ultra-large single-layer graphene obtained from solution chemical reduction and its electrical properties[J]. Phys Chem, 2010, 12:2164-2169.
- [19] Hummers W S, Offerman R E. Preparation of graphite oxide [J]. J Am Chem Soc, 1958, 80:1339.
- [20] 冯颖, 黄世华, 康凯, 等. 石墨烯片的制备与表征[J]. 新型碳材料, 2011, 26(1): 26-30.
- [21] Guo H L, Wang X F, Qian Q Y, et al. A green approach to the synthesis of graphene nanosheets[J]. ACS Nano, 2009, 3(9): 2653-2659.
- [22] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, et al. The chemistry of graphene oxide[J]. Chem Soc Rev, 2010, 39: 228-240.
- [23] Verdejo R, Bernal M M, Romasanta L J, et al. Graphene filled polymer nanocomposites[J]. J Mater Chem, 2011; 21, 3301-3310.

(责任编辑 林 琳)

## (上接第 129 页)

- [5] Potter L R, Yoder A R, Flora D R, et al. Natriuretic peptides: Their structure, receptors, physiologic functions and therapeutic applications [J]. Handb Exp Pharmacol, 2009, 191(191): 341-366.
- [6] 陈贯虹, 迟建国, 邱维忠, 等. 多肽药物的研究进展 [J]. 山东科学, 2008, 21(3): 42-48.
- [7] 李永振, 贺继东, 彭政, 等. 多肽的合成与应用进展 [J]. 化学与生物工程, 2010, 27(4): 9-14.
- [8] Kimmenade R, Januzzi J. The evolution of the natriuretic peptides-current applications in human and animal medicine [J]. J Veterin Cardiol, 2009, 11: 9-21.
- [9] Julian A. The proteasome: A suitable antineoplastic target [J]. Cancer, 2004, 4(5): 349-360.
- [10] 方宏清. 多肽类药物制剂研究现状 [J]. 药学发展, 1998, 22(1): 16-20.
- [11] 牟科, 付翌秋, 徐萍. 蛋白酶体抑制剂的的研究进展 [J]. 国际药学研究杂志, 2009, 36(5): 348-354.
- [12] 杨大成, 范莉, 钟裕国. 全保护 RGD 三肽的合成方法研究 [J]. 有机化学, 2003, 23(5): 493-498.
- [13] 张宇, 乌恩, 王国成. 肽合成 [J]. 天津药学, 2011, 23(5): 54-58.
- [14] Miyoshi K, Otaka A, Kaneko M, et al. A new practical strategy for the synthesis of long-chain phosphopeptide [J]. Chem Pharm Bull, 2000, 48(8): 1230-1233.
- [15] 张倩, 张明智, 张成海, 等. RGD 三肽液相合成的研究 [J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2001, 33(6): 78-81.
- [16] 王蓓. 混合酸酐法合成 L-脯氨酸-L-亮氨酸-甘氨酸胺 (PLG) 三肽 [D]. 杭州: 浙江大学, 2009: 14-32.

(责任编辑 林 琳)