

文章编号: 1006-4710(2013)04-0444-06

# 红光 OLED 空穴注入层 2-TNATA 工艺及其性能研究

袁进, 安涛, 夏艳峰

(西安理工大学 自动化与信息工程学院, 陕西 西安 710048)

**摘要:** 采用真空热蒸镀的方法在高精度膜厚控制仪的监控下, 对多层红光 OLED 空穴注入层 2-TNATA 有机薄膜蒸镀工艺的条件及厚度对器件的发光性能进行实验研究。实验表明制备理想的 2-TNATA 薄膜工艺条件为, 基板与蒸发源距离为 24 cm, 束源炉蒸发孔径为 1.5 mm, 基片温度为 50℃, 蒸镀温度为 230℃, 具有空穴注入层器件较无此层器件的发光性能得到显著提高, 其空穴注入层最佳厚度为 20 nm。该器件在 12 V 电压下亮度从 1800 cd/m<sup>2</sup> 提高到 7600 cd/m<sup>2</sup>, 提高了 4 倍, 发光效率从 1.8 cd/A 提高到 2.6 cd/A, 提高了 1.4 倍, 光谱峰值为 618 nm。

**关键词:** 红光 OLED; 空穴注入层; 2-TNATA; 工艺

中图分类号: TN383 文献标志码: A

## Technology and Performance Research of Red OLED Hole Injection Layer 2-TNATA

YUAN Jin, AN Tao, XIA Yanfeng

(Faculty of Automation and Information Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

**Abstract:** This paper adopts vacuum thermal evaporation method, under the monitoring of highly accurate film thickness controller, the multi-layer red light OLED hole injection layer 2-TNATA organic thin film deposition process conditions and the thickness on the luminous performance to carry out the experimental research. The results of experiments show that: the distance between the substrate and the evaporation source is 24 cm; beam source furnace evaporation diameter is 1.5 mm; substrate temperature is 50℃; and the evaporation temperature is 230℃ for the preparation of the ideal 2-TNATA thin film process conditions; Device with hole injection layer than those without this layer luminescence performance is significantly improved; its best hole injection layer thickness is 20 nm. This device brightness under the 12 V voltage increased from 1800 cd/m<sup>2</sup> to 7600 cd/m<sup>2</sup>, raised by four times; the luminous efficiency from 1.8 cd/A up to 2.6 cd/A, increased by 1.4 times, and the spectral peak is at 618 nm.

**Key words:** red OLED; hole injection layer; 2-TNATA; technology

有机电致发光器件的相关研究初始于 19 世纪 60 年代, 直到 80 年代末 OLED 才蓬勃发展起来<sup>[1]</sup>。OLED 具有全固态、低压驱动、主动发光、响应快速、宽视角、发光面积大、发光波长覆盖整个可见光区以及色彩丰富等优点<sup>[2-5]</sup>, 在实现全色大面积显示领域具有很大的优势, 成为极具前景的平板显示器件。有机电致发光器件的发光亮度正比于空穴和电子的浓度及激子的复合概率的乘积, 想要获得较高的发光效率, 不仅需要空穴和电子能够有效注入、传输及

复合且要求空穴和电子注入达到平衡<sup>[6]</sup>。因此, 在有机电致发光器件中, 有机层之间及有机层与两电极的能带匹配对器件复合发光非常重要。

常用的空穴注入层材料为 CuPc、星状的 arylamines 如 TNATA 和 polyaniline、高分子材料 PEDT: PSS。由于 CuPc 容易与空穴传输材料分相, 如制作的 CuPc (10 nm)/TPD 或 NPB (50 nm) 的薄膜经 80℃ 热处理后生成树枝状结晶。目前广泛使用的空穴材料为星状的 arylamines。

收稿日期: 2013-08-26

基金项目: 陕西省教育厅专项科研计划基金资助项目(08JK374)。

作者简介: 袁进, 男, 硕士生, 研究方向为新型半导体 OLED 平板显示技术与照明。E-mail: dhyyj1314@163.com。安涛, 男, 副教授, 研究方向为新型功率半导体器件、新型半导体 OLED 平板显示技术与照明。E-mail: antao@xaut.edu.cn。

空穴注入层是连接空穴传输层与阳极 ITO 的桥梁,合理的选择空穴注入层材料及工艺参数可以帮助改善器件性能。本研究主要研究空穴注入层 2-TNATA 蒸镀工艺及其厚度对多层红光 OLED 发光性能的影响,通过实验对器件发光特性进行测试与分析,最终得到其最佳工艺参数和理想薄膜厚度。

## 1 实验

实验使用科特真空机电设备厂生产的高真空有机/金属热蒸发镀膜设备,利用高精度石英晶体膜厚

控制仪严格控制有机薄膜厚度以及有机材料蒸镀速率以实现 OLED 器件制备。为研究红光 OLED 空穴注入层 2-TNATA 蒸镀工艺及其性能,实验采用典型 ITO/2-TNATA (X nm)/NPB (30 nm)/Alq<sub>3</sub>:DCJTb (50 nm,3 %)/Alq<sub>3</sub> (30 nm)/LiF (0.8 nm)/Al (100 nm) 的多层红光 OLED 器件结构,其器件结构和能级结构如图 1 所示。实验对不同空穴注入层 2-TNATA 膜厚的器件进行了制备及发光性能测试,分析研究不同空穴注入层 2-TNATA 膜厚对器件光电性能的影响。

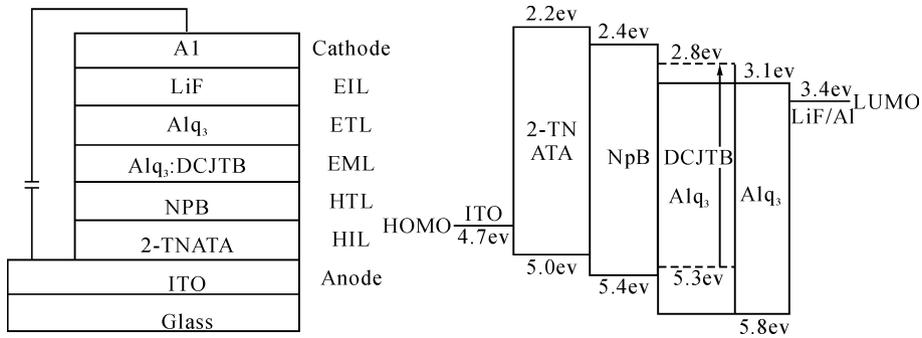


图 1 红光 OLED 器件结构及能级结构

Fig. 1 Red OLED device structure and level structure

### 1.1 器件的制备

实验样品面积为 20 mm × 20 mm,方块电阻为 25Ω/口平整的 ITO 玻璃作为阳极基片。为了保证真空蒸镀有机膜品质,首先用丙酮将 ITO 玻璃表面进行清洗、进行掩膜和 ITO 图形刻蚀、对 ITO 玻璃依次进行去离子水、无水乙醇、丙酮超声清洗各 10 ~ 20 min、最后进行高温烘干以备待用,真空蒸镀装片前用高纯 N<sub>2</sub> 对 ITO 玻璃进行吹洗。

在 OLED 器件样品实验制备过程中,基板与蒸

发源垂直距离为 24 cm,衬底温度为 50 °C,蒸镀腔体真空度保持在  $5 \times 10^{-5}$  Pa 左右,并分别将有机材料放在可由温度单独控制的蒸发源(石英舟)中,按照如表 1 所示的真空蒸镀工艺参数及条件进行有机层的蒸镀<sup>[7-9]</sup>。其中,掺杂采用束源炉双源共同蒸镀技术,将所用的材料分别放在两个不同的石英坩埚中,通过单独控制每个蒸发源的温度控制材料的蒸镀速率,最终获得所需的掺杂浓度,按设计的器件结构分别生长不同的功能层。

表 1 真空热蒸镀条件及工艺参数

Tab. 1 Vacuum deposition process parameters and conditions

有机材料	NPB	Alq <sub>3</sub> :DCJTb	Alq <sub>3</sub>	材料	LiF	Al
束源炉孔径/mm	1.5	2.0:1.0	2.0	电流/A	40	50
束源炉温度/°C	110	135:110	135	电压/V	0.55	0.90
有机层膜厚/nm	30	50	30	膜厚/nm	0.8	100
蒸镀速率/(nm/s)	0.13	0.25:0.013	0.25	蒸镀速率/(nm/s)	0.08	0.155

### 1.2 空穴注入层 2-TNATA 的工艺

空穴注入层的引入可以降低空穴注入势垒高度,有效改善载流子注入效果,降低器件启亮电压,提高器件发光性能。本研究针对空穴注入材料 2-TNATA 有机薄膜的蒸镀工艺条件对蒸镀速率的影响进行实验分析研究。最后得到满足红光 OLED 器

件空穴注入层 2-TNATA 有机薄膜制备温度、基板温度、蒸发源与基板距离、束源炉的蒸镀孔径等工艺条件。在基板与蒸发源垂直距离为 24 cm、基片温度为 50 °C、束源炉蒸发孔径为 1.5 mm、蒸镀腔体真空度为  $5 \times 10^{-4}$  Pa 条件下,2-TNATA 有机薄膜蒸镀速率随温度变化如图 2 所示。

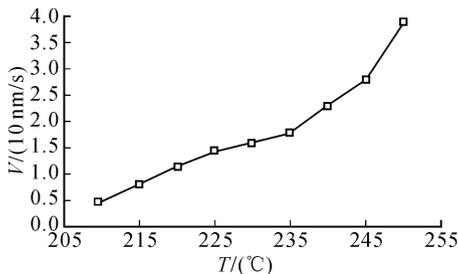


图2 空穴注入材料 2-TNATA 的蒸镀速率随温度变化  
Fig.2 The hole injection material 2-TNATA deposition rate varies with temperature

有机电致发光二极管,有机薄膜的蒸镀速率(蒸发温度)是决定薄膜质量和厚度的重要参数,所以有效控制有机材料蒸镀速率不仅可提高成膜质量得到高性能器件,还可精准控制厚度以利于获得合适的器件特性参数。因此,一般有机半导体材料的蒸镀速率要控制在 $0.01 \sim 0.5 \text{ nm/s}$ ,生长的有机薄膜才能满足器件的要求<sup>[10-13]</sup>。从图2可以看出,空穴注入材料 2-TNATA 的蒸镀速率随温度增加迅速增大,温度 $210 \text{ }^\circ\text{C} \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ 时蒸镀速率从 $0.043 \text{ nm/s}$ 增加到 $0.39 \text{ nm/s}$ 。温度为 $210 \text{ }^\circ\text{C} \sim 235 \text{ }^\circ\text{C}$ 较低部分,蒸镀速率随温度变化较小,其变化率仅为 $5.48 \times 10^{-3} \text{ nm/s}$ 。温度 $235 \text{ }^\circ\text{C} \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ 较高部分蒸镀速率变化率为 $0.014 \text{ nm/s}$ 。在蒸镀有机薄膜时蒸镀温度选取太低,虽然生长的有机薄膜厚度易于控制、膜致密,但是蒸镀时间较长,不利于器件的工业制备生产。蒸镀温度选取过高,生长的有机薄膜厚度难以控制、膜质量差,不利于提高器件的光电性能。所以一般 2-TNATA 的蒸镀温度为 $225 \text{ }^\circ\text{C} \sim 235 \text{ }^\circ\text{C}$ 较为合适,其蒸镀速率为 $0.15 \sim 0.2 \text{ nm/s}$ ,并且速率变化随温度变化比较平缓,此时束源炉温度的细微变化不会引起沉积速率的大幅度改变,可以认为在该温度下的有机薄膜是匀速生长的。本实验选取空穴注入材料 2-TNATA 蒸镀温度为 $230 \text{ }^\circ\text{C}$ ,蒸镀速率 $0.16 \text{ nm/s}$ ,通过控制其蒸镀时间制备所需薄膜厚度。

## 2 结果与讨论

实验制备 6 组未封装不同空穴注入层厚度的多层红光 OLED 器件,发光面积约为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 。在室温( $300 \text{ K}$ )、大气环境下,使用 JWC-30C 型直流电源、OMNI- $\lambda$  型光谱仪等仪器,对器件的电流密度-电压( $J-U$ )特性、发光亮度-电压( $L-U$ )特性、器件发光效率、电致发光(EL)光谱等光电特性进行了测量,并分析其器件特性变化原因。

### 2.1 器件的电流密度-电压( $J-U$ )特性

对有机电致发光器件而言,引入空穴注入层,可以降低空穴注入势垒,提高空穴的注入能力,器件的电流也随之改变,不同空穴注入层厚度下器件的电流密度-电压( $J-U$ )特性曲线如图3所示。

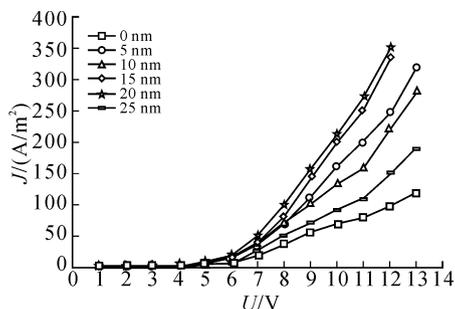


图3 不同空穴注入层厚度下器件电流随电压变化  
Fig.3 The device  $J-U$  characteristic at each hole injection layer thickness

从图3可以看出,引入空穴注入层后器件的电流比没有空穴注入层有所提高。由图1中的器件能级结构可以得知,NPB和ITO的HOMO能级差为 $0.7 \text{ eV}$ ,而2-TNATA和ITO的HOMO能级差为 $0.3 \text{ eV}$ ,2-TNATA的引入降低了空穴注入势垒,更容易将空穴从阳极进入到空穴传输层NPB,从而提高了器件的电流。在 $J-U$ 曲线中随电压增大,不同空穴注入层厚度器件的电流增大,当空穴注入层厚度为 $5 \sim 20 \text{ nm}$ 时器件的电流随着空穴注入层厚度的增加而增大,当其厚度达到 $20 \text{ nm}$ 时电流达到最大;当空穴注入层厚度大于 $20 \text{ nm}$ 时电流随着空穴注入层厚度增加而减小。这是由于空穴注入层厚度比较薄时形成的有机薄膜表面较粗糙,与ITO(Indium Tin Oxide)阳极结合不好,甚至存在未沉积到的斑点。随着空穴注入层厚度的增加,薄膜与ITO结合良好,形成致密、均匀的2-TNATA薄层<sup>[12]</sup>,改善空穴的注入能力,因此,电流会随着薄层厚度的增加而增大。然而,当空穴注入层厚度增加到一定程度时,空穴被大量的注入到空穴传输层NPB中,由于电子-空穴的注入不平衡,使得大量的空穴积聚在空穴传输层与发光层(NPB/ $\text{Alq}_3$ :DCJTB)界面,最终在有机层中积累空间电荷,形成内建电场,其相反电场导致空穴的漂移速度降低,从而使得器件的电流密度变小<sup>[14]</sup>,从而影响了器件的发光效率。此时,随着空穴注入层2-TNATA厚度的增加器件发光效率会减小。可以看出,当在典型的多层红光OLED器件中,空穴注入材料2-TNATA的薄膜厚度约为 $20 \text{ nm}$ 时,其电流最大,器件的空穴注入层厚度较为理想。

## 2.2 器件的发光亮度-电压( $L-U$ )特性

有机薄膜电致发光器件是载流子(电子和空穴)在外加电压所形成的外电场作用下分别从阳极和阴极注入到有机材料层中,部分电子和空穴相遇、复合形成激子,激子在有机发光层中以辐射衰减的方式释放能量时便发光,因此想要得到高亮度的器件,应使得较多数量的空穴和电子载流子注入到发光层。引入合适厚度的空穴注入层可以增大空穴从ITO注入到有机材料的注入数量,提高器件的发光亮度,降低器件的启亮电压。不同空穴注入层厚度下器件的发光亮度随电压变化测试结果如图4所示。

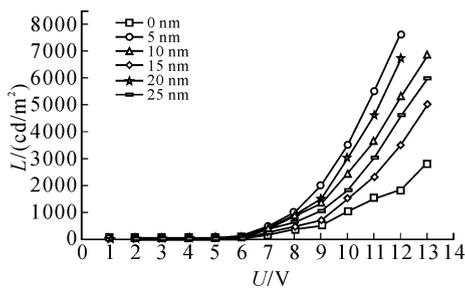


图4 不同空穴注入层厚度下器件发光亮度随电压变化

Fig. 4 The device luminance-voltage characteristic at each hole injection layer thickness

从图4曲线可以看出,随着空穴注入层厚度从0 nm增加到25 nm,在12 V电压下器件的发光亮度分别为1800  $\text{cd}/\text{m}^2$ 、4000  $\text{cd}/\text{m}^2$ 、5300  $\text{cd}/\text{m}^2$ 、6700  $\text{cd}/\text{m}^2$ 、7600  $\text{cd}/\text{m}^2$ 以及4600  $\text{cd}/\text{m}^2$ ,发光亮度随着2-TNATA的厚度的增加表现为抛物线趋势。当2-TNATA的厚度为0~20 nm时,随着空穴注入层厚度的增加器件的亮度增大;当2-TNATA的厚度为20 nm时,器件发光亮度达到7600  $\text{cd}/\text{m}^2$ 为最大;当空穴注入层厚度继续增加时,亮度随着空穴注入层厚度增加反而减小。其原因是随着空穴注入层材料2-TNATA的引入,降低了空穴的注入势垒,使得较多空穴能够更加容易的通过2-TNATA/NPB的内表面到达空穴传输层NPB中;另一方面,由图1器件所用材料的能级结构示意图可知,2-TNATA与NPB之间的LUMO能级差为0.2 eV,该能级差可以有效阻挡电子,减小器件中电子形成的漏电流,这两个方面的因素保证了红光OLED器件中的空穴和电子载流子被有效地注入到有机发光层中形成较大数目的激子,从而能够增加发光层中载流子的复合数量,提高发光亮度。然而,器件中空穴注入层薄膜厚度不能过厚,否则会引起载流子注入不平衡,导致空穴在NPB/ $\text{Alq}_3$ :DCJTb界面的积累,从而形成内建电场。

此外,积累的空穴还会形成漏电流,内建电场与空穴漏电流的形成导致载流子复合效率与发光效率降低,从而影响器件的光电性能。

## 2.3 器件的发光效率

有机电致发光器件的效率 $\eta$ 是单位电流密度下所能发出的光的强度,通常用来衡量能量利用率,其基本关系式为:

$$\eta = B/J \quad (1)$$

其中, $B$ 为发光亮度, $J$ 为相应发光区的电流密度。

将实验制备的发光面积为10 mm×10 mm的红光器件样品进行了测试。在施加12 V固定电压下,其发光效率随着不同空穴注入层厚度的变化趋势如图5所示。

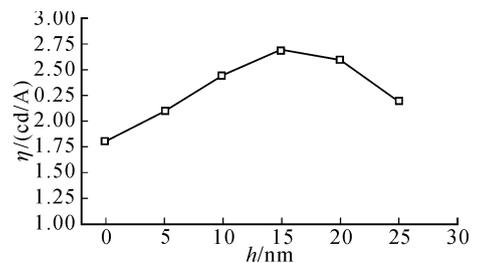
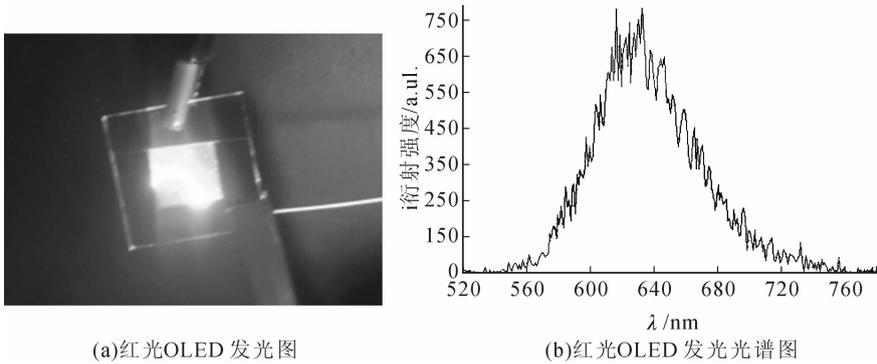


图5 电压为12 V时各器件发光效率

Fig. 5 The device luminescence efficiencies at 12 V

从图5可以看出,随着空穴注入层厚度从0 nm增加到25 nm,在12 V电压下器件的发光效率分别为1.8  $\text{cd}/\text{A}$ 、2.1  $\text{cd}/\text{A}$ 、2.3  $\text{cd}/\text{A}$ 、2.7  $\text{cd}/\text{A}$ 、2.6  $\text{cd}/\text{A}$ 、2.2  $\text{cd}/\text{A}$ ,器件发光效率随着空穴注入层厚度的增加呈现抛物线趋势。当空穴注入层2-TNATA厚度从0 nm增加到15 nm时,发光效率随着空穴注入层厚度的增加而增大,当其厚度为15 nm时器件发光效率达到2.7  $\text{cd}/\text{A}$ 为最大,然后其效率随着空穴注入层厚度增加反而减小。

从器件的特性参数测试结果可以看出,空穴注入层厚度对器件的亮度、伏安特性、发光效率 $\eta$ 以及启亮电压等特性参数影响很大。薄膜厚度在20 nm时,器件的发光亮度为7600  $\text{cd}/\text{m}^2$ 、发光效率 $\eta$ 为2.6  $\text{cd}/\text{A}$ 、启亮电压为6 V、最大工作电压为13 V,器件光电性能得到明显改善。最后通过综合考虑,在典型的多层红光OLED器件中,选取空穴注入材料2-TNATA蒸镀温度为230  $^{\circ}\text{C}$ ,其蒸镀速率1.60  $\text{nm}/\text{s}$ ,薄膜厚度选取20 nm左右较为理想。实验制备器件所得的发光实物图与光谱图见图6。光谱峰值为618 nm,光谱的半峰全宽较窄,同时光谱范围相对集中,表明在此结构下器件的发光效率比较高。



(a)红光OLED发光图

(b)红光OLED发光光谱图

图6 红光 OLED 发光与光谱

Fig.6 Red OLED luminescence and spectroscopy

### 3 结论

1)对空穴注入层材料 2-TNATA 的蒸镀工艺进行了实验研究。在蒸发源与基板的垂直距离为 24 cm,束源炉口径为 1.5 mm,基板温度保持 50 ℃,蒸发温度为 230 ℃、蒸镀速率为 0.16 nm/s 时,通过控制蒸镀时间可为红光 OLED 器件提供一种与 ITO 结合良好,薄厚均匀、致密的 2-TNATA 理想厚度的空穴注入层薄层。

2)实验研究了 2-TNATA 的厚度对多层红光 OLED 光电性能的影响。在 OLED 器件结构中引入 2-TNATA 空穴注入层后,不仅降低了空穴的注入势垒,提高空穴注入能力,而且还可作为阳极与空穴传输层之间的缓冲层降低陷阱与缺陷形成,提高空穴注入效率,使得器件发光性能得以改善。

3) 2-TNATA 厚度选取理想的 20 nm 时,器件启亮电压与最大工作电压分别为 6 V、13 V;在 12 V 驱动电压下,器件发光亮度从 1 800 cd/m<sup>2</sup> 增加到 7 600 cd/m<sup>2</sup>,提高了 4 倍多;发光效率从 1.8 cd/A 增加到 2.6 cd/A,提高了 1.4 倍;得到波长为 618 nm 发光性能明显改善的 OLED 红光器件。

### 参考文献:

[1] 王英连,曾仁芬. 有机电致发光器件的回顾及展望[J]. 光机电信息, 2009, 26(5):16-22.  
Wang Yinglian, Zeng Renfen. Review development of organic light emitting device[J]. OME Information, 2009, 26(5):16-22.

[2] Jia Yong, Deng Zhenbo, Xiao Jing, et al. The effect of pbd as electron transporting layer in Alq<sub>3</sub>:DCJTb organic light emitting devices [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2008, 29(1):23-26.

[3] Han Shiliang, Yuan Yongbo, Lian Jiarong, et al. The effects of ITO anode resistance on OLEDs performance[J].

Chinese Journal of Luminescence, 2008, 29(3):429-432.

[4] Thomschke M, Nitsche R. Optimized efficiency and angular emission characteristics of white top-emitting organic electroluminescent diodes [J]. Applied Physics Letters, 2009, 94:083303-083305.

[5] 崔国宇,李传南,李涛,等. 采用 Li<sub>3</sub>N n 型掺杂层作为电子注入层的 OLED 器件研究[J]. 光子学报, 2011, 40(2):194-198.  
Cui Guoyu, Li Chuannan, Li Tao, et al. Organic light-emitting device with Li<sub>3</sub>N n-type doped electron injecting layer[J]. Acta Photonica Sinica, 2011, 40(2):194-198.

[6] 牟强,王秀峰,张麦丽. 空穴缓冲层 2T-NATA 厚度对 OLED 器件性能的影响[J]. 液晶与显示, 2008, 23(6):680-683.  
Mu Qiang, Wang Xiufeng, Zhang Maili. Effect of hole buffer layer 2T-NATA thickness on OLED performances [J]. Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays, 2008, 23(6):680-683.

[7] 安涛,夏艳峰,南晶彪,等. 发光层掺杂对红光 OLED 性能影响研究[J]. 光子学报, 2013, 42(1):24-27.  
An Tao, Xia Yanfeng, Nan Jingbiao, et al. Hole injection layer effect on red OLED performance[J]. Acta Photonica Sinica, 2013, 42(1):24-27.

[8] 郭闰达,王鹏,陈宇,等. 一种改善红光顶发射 OLED 色纯度及角度依赖特性的方法研究[J]. 光子学报, 2013, 42(1):1-5.  
Guo Runda, Wang Peng, Chen Yu, et al. A method for improving the color purity and angle-dependent character of red top-emitting organic light-emitting device [J]. Acta Photonica Sinica, 2013, 42(1):1-5.

[9] Ma Fengying, Su Jianpo, Cheng Dongming, et al. High efficiency high brightness red emission microcavity organic light-emitting diodes [J]. Acta Photonica Sinica, 2007, 36(8):1397-1399.

[10] 姚宁,李全友,王英俭,等. LiF 对柔性有机电致发光器件性能的影响[J]. 人工晶体学报, 2009, 38(2):

450-454.

Yao Ning, Li Quanyou, Wang Yingjian, et al. Impact to flexible organic light emitting devices of LiF [J]. *Journal of Synthetic Crystals*, 2009, 38(2): 450-454.

- [11] 贾许望,关云霞,牛连斌,等. ZnO 空穴缓冲层对 OLED 性能的影响[J]. *重庆师范大学学报*, 2012, 29(2): 72-76.

Jia Xuwang, Guan Yunxia, Niu Lianbin, et al. Influence of hole buffer layer ZnO on properties of organic light-emitting devices[J]. *Journal of Chongqing Normal University*, 2012, 29(2): 72-76.

- [12] Chen Shifang, Wang Chingwu, Wang Guojing, et al. Influence of the injection layer on the luminescent performance of organic light-emitting diodes[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(5): 765-767.

- [13] 李峰,梅桢,张卫华,等. CaF<sub>2</sub> 包覆 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> 绿色荧光粉的发光性能研究 [J]. *西安理工大学学报*, 2013, 29(1): 61-65.

Li Feng, Mei Zhen, Zhang Weihua, et al. Luminescent characterization of CaF<sub>2</sub>-coated Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup> phosphors [J]. *Journal of Xi'an University of Technology*, 2013, 29(1): 61-65.

- [14] 张代顺,张旭,钱可元,等. 空穴缓冲层 CuPc 对有机电致发光器件特性的影响[J]. *半导体学报*, 2005, 26(1): 78-82.

Zhang Daishun, Zhang Xu, Qian Keyuan, et al. Influence of hole buffer layer CuPc on properties of organic light-emitting devices[J]. *Chinese Journal of Semiconductors*, 2005, 26(1): 78-82.

(责任编辑 李虹燕)

(上接第 420 页)

- [13] Li Y, Gao W, Ci L, et al. Catalytic performance of Pt nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol electro-oxidation[J]. *Carbon*, 2010, 48(4): 1124-1130.

- [14] Yu S, Liu Q, Yang W, et al. Graphene-CeO<sub>2</sub> hybrid support for Pt nanoparticles as potential electrocatalyst for direct methanol fuel cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 94: 245-251.

- [15] Marcano D C, Kosynkin D V, Berlin J M, et al. Improved synthesis of graphene oxide[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(8): 4806-4814.

- [16] Xu C, Wang X, Zhu J W. Graphene metal particle nanocomposites[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112(50): 19841-19845.

- [17] Sharma S, Ganguly A, Papakonstantinou P, et al. Rapid

microwave synthesis of CO tolerant reduced graphene oxide-supported platinum electrocatalysts for oxidation of methanol[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(45): 19459-19466.

- [18] Wietecha M S, Zhu J, Gao G H, et al. Platinum nanoparticles anchored on chelating group-modified graphene for methanol oxidation[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 198: 30-35.

- [19] Han X X. Influence of rare earths on activity and selectivity of hydrogenation of chloronitrobenzene over PtM/C (M = La, Ce, Pr, Nd and Sm) catalysts [J]. *Indian Journal of Chemistry*, 2009, 48(2): 168-172.

(责任编辑 李虹燕)