

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学 号: 20520090153307

UDC\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

钯纳米晶的表界面结构调控

与催化性能研究

Surface and Interface Control

Of Palladium nanocrystals and Their Catalytic Properties

代 燕

指导教师姓名: 郑南峰 教授

专 业 名 称: 无机化学

论文提交日期: 2014 年 7 月

论文答辩时间: 2014 年 9 月

学位授予日期: 2014 年 9 月

答辩委员会主席:\_\_\_\_\_

评 阅 人:\_\_\_\_\_



## **Surface and Interface Control**

### **Of Palladium nanocrystals and Their Catalytic Properties**

A Dissertation Submitted to the Graduate School in Partial Fulfillment of the  
Requirements for the Degree of Doctor Philosophy

**By**

**Yan Dai**

**Supervised by**

**Prof. Nanfeng Zheng**

Department of Chemistry

Xiamen University

May, 2015

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 目录

摘要 .....	I
Abstract .....	III
第一章 绪论 .....	5
1.1 贵金属纳米催化剂的特征及应用 .....	5
1.2 影响贵金属纳米催化剂性能的参数 .....	7
1.2.1 贵金属纳米催化剂的尺寸 .....	7
1.2.2 贵金属纳米催化剂的组成 .....	9
1.2.3 贵金属纳米催化剂的表面结构 .....	10
1.2.4 贵金属纳米催化剂的界面结构 .....	12
1.3 CO 在贵金属纳米晶合成中的作用 .....	23
1.3.1 贵金属盐与 CO 形成团簇 .....	23
1.3.2 CO 作为还原剂 .....	26
1.3.3 CO 作为形貌控制剂 .....	28
1.3.4 CO 作为尺寸控制剂 .....	32
1.3.5 CO 对贵金属纳米晶分散性的影响 .....	32
1.3.6 CO 诱导的合金纳米晶的表面偏析 .....	34
1.4 多枝状贵金属纳米晶研究进展 .....	35
1.5 贵金属纳米晶与 H <sub>2</sub> 的相互作用 .....	41
1.6 本论文的选题依据和研究内容 .....	47
1.7 参考文献 .....	48
第二章 CO/H <sub>2</sub> 辅助钯纳米四角叉的可控合成与催化性能研究 .....	60
2.1 前言 .....	60
2.2 实验部分 .....	62
2.2.1 试剂与仪器 .....	62
2.2.2 实验步骤 .....	63
2.2.3 表征与测试 .....	64
2.3 实验结果与讨论 .....	68
2.3.1 CO/H <sub>2</sub> 辅助钯纳米四角叉的合成与结构表征 .....	68
2.3.2 钯纳米四角叉的模型构建及确证 .....	69
2.3.3 钯纳米四角叉的形成机理-实验数据 .....	70
2.3.4 钯纳米四角叉的形成机理-DFT 计算 .....	74
2.3.5 实验数据对 DFT 结果的支持 .....	79
2.3.6 用 UV-Vis-NIR 光谱研究钯纳米四角叉的 H <sub>2</sub> 释放行为 .....	82
2.3.7 钯纳米晶的形貌对其氢气释放行为的影响 .....	84
2.3.8 钯纳米四角叉的电催化性能研究 .....	85
2.3.9 钯纳米四角叉的苯乙烯催化氢化性质研究 .....	89
2.4 本章小结 .....	89

2.5 参考文献 .....	90
第三章 CO 辅助的 Pd 纳米晶的可控合成 .....	94
3.1 前言 .....	94
3.2 实验部分 .....	95
3.2.1 试剂与仪器 .....	95
3.2.2 实验步骤 .....	96
3.2.3 表征与测试 .....	97
3.3 实验结果与讨论 .....	97
3.3.1 CO 辅助钯纳米四面体的合成与结构表征 .....	97
3.3.2 影响钯纳米四面体的形成因素 .....	98
3.3.3 钯纳米四面体的形成机理讨论 .....	99
3.3.4 Pd(acac) <sub>2</sub> -CO-Br 体系合成具有双节结构的钯纳米四角叉 .....	99
3.3.5 CO 压力对钯纳米晶形貌控制的影响 .....	101
3.3.6 卤素离子对钯纳米晶形貌控制的影响 .....	101
3.4 本章小结 .....	104
3.5 参考文献 .....	104
第四章 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 辅助的反式聚乙炔包裹的钯催化剂的制备及性质 .....	106
4.1 前言 .....	106
4.2 实验部分 .....	108
4.2.1 试剂与仪器 .....	108
4.2.2 实验步骤 .....	109
4.3 实验结果与讨论 .....	113
4.3.1 钯纳米片催化的乙炔氢化反应 .....	113
4.3.2 反应后催化剂的表征 .....	114
4.3.3 聚乙炔的合成及其应用研究进展 .....	115
4.3.4 乙炔氢化反应后催化剂的苯乙烯催化氢化活性研究 .....	117
4.3.5 乙炔处理的钯纳米片的结构表征与催化性能研究 .....	119
4.3.6 乙炔处理后钯纳米片活性增强的机理研究 .....	120
4.3.7 催化实验结果对活性增强机理的印证 .....	121
4.3.8 反式聚乙炔包裹厚度对钯纳米片催化活性的影响 .....	123
4.3.9 乙炔处理后的钯纳米片催化剂的稳定性 .....	125
4.3.10 合成钯纳米片时引入的 CO 及聚乙烯吡咯烷酮(PVP)对其催化性能的影响 .....	126
4.3.11 乙炔处理后的钯纳米片表面是否存在 PVP .....	129
4.3.12 乙炔处理方法拓展到钯纳米立方体 .....	129
4.3.13 乙炔处理方法拓展到商用钯碳 .....	131
4.4 本章小结 .....	132
4.5 参考文献 .....	132
第五章 总结与展望 .....	136
5.1 总结 .....	136
5.2 展望 .....	137

附录：攻读博士学位期间发表的论文及成果 .....	138
致谢 .....	139

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## Table of Contents

<b>Abstract in Chinese.....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract in English .....</b>	<b>III</b>
<b>Chapter 1 Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Fundamental properties of noble-metal nanocatalysts and their application .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Factors affecting the catalytic activity of noble-metal nanocatalysts .....</b>	<b>3</b>
1.2.1 Particle size.....	3
1.2.2 Composition.....	5
1.2.3 Surface structure .....	7
1.2.4 Interface structure .....	8
<b>1.3 The role of CO in noble-metal nanocrystal synthesis.....</b>	<b>19</b>
1.3.1 Formation of carbonyl cluster.....	20
1.3.2 CO as reducing agent.....	23
1.3.3 CO as shape-control agent.....	24
1.3.4 CO as size-control agent.....	28
1.3.5 Influence the dispersion of noble-metal nanocrystals .....	29
1.3.6 CO-induced surface segregation of alloy nanocrystals .....	31
<b>1.4 Research progress of multipod noble metal nanocrystal .....</b>	<b>33</b>
<b>1.5 Hydrogen storage property of noble-metal nanocrystal .....</b>	<b>38</b>
<b>1.6 Objectives and contents of this thesis.....</b>	<b>43</b>
<b>1.7 References.....</b>	<b>46</b>
<b>Chapter 2 Carbon monoxide-assisted synthesis of single-crystalline Pd tetrapod nanocrystals through hydride formation and their catalytic property.....</b>	<b>57</b>
<b>2.1 Introduction.....</b>	<b>57</b>
<b>2.2 Experiment .....</b>	<b>59</b>
2.2.1 Reagents and instruments .....	59
2.2.2 Experimental details .....	60



2.2.3 Characterization and testing .....	61
<b>2.3 Results and discussions .....</b>	<b>65</b>
2.3.1 CO/H <sub>2</sub> assisted synthesis of single-crystalline Pd tetrapod nanocrystals and their structural analysis.....	65
2.3.2 Construction and validation of the model of Pd tetrapod .....	66
2.3.3 Formation mechanism of Pd tetrapod:experimental data .....	68
2.3.4 Formation mechanism of Pd tetrapod: DFT calculations .....	72
2.3.5 Experimental data support the results of DFT .....	76
2.3.6 UV-Vis-NIR spectra study of Pd tetrapod's H <sub>2</sub> release behavior .....	79
2.3.7 Influence of Pd nanocrystal's morphology on the behavior of releasing hydrogen .....	81
2.3.8 Electrocatalytic performance of Pd tetrapod .....	82
2.3.9 Catalytic hydrogenation of styrene .....	86
<b>2.4 Conclusions.....</b>	<b>87</b>
<b>2.5 References.....</b>	<b>87</b>
<b>Chapter 3 Carbon monoxide-assisted synthesis of Pd nanocrystals .....</b>	<b>91</b>
<b>3.1 Introduction.....</b>	<b>91</b>
<b>3.2 Experiment .....</b>	<b>92</b>
3.2.1 Reagents and instruments .....	92
3.2.2 Experimental details .....	93
3.2.3 Characterization and testing .....	94
<b>3.3 Results and discussions .....</b>	<b>94</b>
3.3.1 CO-assisted synthesis of Pd tetrahedra .....	94
3.3.2 Factors affecting the formation of Pd tetrahedra .....	95
3.3.3 Formation mechanism of Pd tetrahedra .....	96
3.3.4 Synthesis of bamboo-like Pd tetrapod .....	96
3.3.5 Role of CO pressure on shape-control of Pd nanocrystals .....	98
3.3.6 Role of halogen ions on shape-control of Pd nanocrystals.....	98

<b>3.4 Conclusions.....</b>	<b>101</b>
<b>3.5 References.....</b>	<b>101</b>
<b>Chapter 4 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> treatment as a facile method to boost the catalysis of Pd nanoparticulate catalysts.....</b>	<b>103</b>
<b>4.1 Introduction.....</b>	<b>103</b>
<b>4.2 Experimental section .....</b>	<b>105</b>
<b>4.3 Results and discussions .....</b>	<b>110</b>
4.3.1 Pd nanosheets(NS) catalyzed hydrogenation of acetylene .....	110
4.3.2 Catalyst Characterization.....	111
4.3.3 Progress in the synthesis and application of polyacetylene.....	112
4.3.4 Styrene catalytic hydrogenation activity of Pd@C.....	115
4.3.5 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> treated Pd NS and their catalytic property .....	116
4.3.6 Reason of enhanced catalytic activity of acetylene treated Pd NS .....	117
4.3.7 Other catalytic experiment to confirm the reason.....	118
4.3.8 Effect of the amount of trans-polyacetylene on catalytic activity of Pd NS.....	120
4.3.9 Catalytic stability of Pd NS after acetylene treatment.....	122
4.3.10 Influence of CO and polyvinylpyrrolidone (PVP) on catalytic performance .....	123
4.3.11 Whether PVP are still exist on the surface of Pd NS after C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> treatment.....	126
4.3.12 acetylene treatment extended to Pd nanocubes .....	127
4.3.13 acetylene treatment extended to commercial Pd/C.....	128
<b>4.4 Conclusions.....</b>	<b>129</b>
<b>4.5 References.....</b>	<b>130</b>
<b>Chapter 5 Summary and Outlook.....</b>	<b>133</b>
<b>5.1 Summary .....</b>	<b>133</b>
<b>5.2 Outlook .....</b>	<b>134</b>
<b>Publications of Ph.D. Study .....</b>	<b>135</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>136</b>

## 摘要

贵金属纳米催化剂因其广泛的应用前景，一直是人们研究的热点。而随着研究的深入，其表界面结构控制的重要性日益凸显。尽管近年对贵金属纳米催化剂的表界面控制已有不少研究，但在分子水平上理解相关表界面调控的机制研究还有待深入，仍然有很多空间。为此，本论文重点开展钯纳米晶体的表界面结构控制和催化性能方面的研究，主要研究结果如下：

第一章：先简要的介绍了贵金属催化剂的特征及应用，而后详细介绍了影响贵金属纳米催化剂性能的参数，如尺寸，组成，表界面结构等。其中特别强调了表界面调控的重要性，并就目前的研究进展做了综述。而后又用专节总结了 CO 在贵金属纳米晶合成中的作用，介绍了多枝状贵金属纳米晶的研究进展。之后简述了贵金属纳米晶和 H<sub>2</sub> 的相互作用方面的研究进展。最后阐述了本论文的选题依据和研究内容。

第二章：使用 H<sub>2</sub>/CO 混合气，实现了钯四角叉纳米晶的可控合成。通过 XRD 表征，结合理论计算，对钯纳米晶的生长机理进行了深入的研究。我们发现在合成中引入的氢气使得钯转化为氢化钯，其形成有效地减弱了 CO 在钯纳米晶表面的吸附，这是可控合成钯纳米四角叉的关键。研究中还有效地利用 XRD 及 UV-Vis-NIR 光谱来跟踪钯纳米晶的 H<sub>2</sub> 释放过程。对钯纳米四角叉的催化性能的初步研究表明，其具有优于商用钯黑的甲酸电催化氧化活性，对苯乙烯的催化氢化也有很高的活性。

第三章：介绍了 CO 辅助的钯纳米晶的可控合成。仅使用 CO 合成出 Pd (111) 面为主要暴露晶面的钯纳米四面体。此处，采用热还原法代替逐步升温法，有效地降低 CO 在 Pd(111)面的覆盖度是合成的关键。另外一部分工作是使用低压的 CO，同时借助 Br<sup>-</sup>的刻蚀作用，成功合成出具有双节结构的钯纳米四角叉。

第四章：通过乙炔在钯纳米晶体表面的聚合，成功构建了钯一反式聚乙炔的金属有机界面。该界面增强了钯纳米晶体表面的疏水性，有利于富集疏水性底物在催化活性中心的富集。因而在氢化反应中，大幅提高钯纳米晶体的催化活性。且该钯一反式聚乙炔的金属有机界面在催化过程中有很好的稳定性，催化剂能多次循环使用。更进一步，基于乙炔在钯纳米晶体表面的聚合与表面结构无关的研究结果，成功的将该方法应用到商

用钯碳体系。

第五章：针对本论文所进行的研究工作进行了总结，并提出了贵金属纳米材料表面控制的挑战和展望。

关键词：钯纳米晶体；表面控制；催化

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## Abstract

Over the past decades, noble-metal (NM) nanomaterials have attracted increasing attention for diverse applications in catalysis. As time goes on, researchers found that noble-metal nanomaterials are usually surface or interface-sensitive in catalysis. Although many efforts have been made to surface and interface-control of noble-metal catalysts, there is still plenty of room to study mechanisms of surface and interface-control and their catalytic effects at the molecular level. Therefore, this thesis focuses on the surface and interface-control, and catalytic properties of Pd nanocrystals. The main results of this thesis are summarized as follows:

Chapter 1. Starting from fundamental properties of noble metal nanocatalysts and their applications, we will first discuss the factors affecting the catalytic activity of noble metal nanocatalysts and then highlight the importance of surface and interface-control in catalysis. The status of present research will then be briefly summarized. Together with the role of CO in the synthesis of noble-metal nanocrystals, the research progress of multipod noble metal nanocrystals and research on the hydrogen storage properties of noble-metal nanocrystals will also be discussed. At the end of this chapter, the significance and content of this thesis will be highlighted.

Chapter 2. Carbon monoxide can adsorb specifically on Pd(111) to induce the formation of unique Pd nanostructures. In the co-presence of CO and H<sub>2</sub>, single-crystalline Pd tetrapod nanocrystals are successfully prepared. The Pd tetrapods are enclosed by (111) facets and are yielded via the formation of palladium hydride. Density functional theory calculations reveal that the formation of PdH<sub>x</sub> in the presence of H<sub>2</sub> reduces the binding energy of CO on Pd (111) and thus helps to decrease the CO coverage during the synthesis, which is essential to the formation of the PdH<sub>x</sub> tetrapod nanocrystals. The palladium tetrapod nanocrystals exhibit excellent electrocatalytic activity for the oxidation of formic acid that is 2.0 times as active as that of high-surface-area commercial palladium black. In addition, they also show high catalytic performance in the hydrogenation of styrene without pretreatment.

Chapter 3. With the use of CO, a facile method to synthesize Pd tetrahedral nanocrystals is developed. Based on the findings in Chapter 2, we use the hot-injection method instead of the heat-up method to effectively decrease the CO coverage on Pd(111), which is the key factor to obtain Pd tetrahedral nanocrystals. The combined use of low-pressure CO and Br<sup>-</sup> also induces the formation of Pd tetrapods.

Chapter 4. In this chapter, a facile method to boost the catalysis of Pd nanoparticulate catalysts is demonstrated. In the developed method, a thin layer of polyacetylene is deposited on the surfaces of Pd nanoparticles by treating them with C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> at room temperature. The polyacetylene deposition changes the surface of Pd nanoparticles from hydrophilic to hydrophobic. Such a hydrophobic surface modification allows more hydrophobic substrates to be accumulated on the Pd surface so that the catalysis is enhanced. The formation of polyacetylene by simple C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> treatment and the consequent catalysis enhancement are found independent of the facets of Pd nanoparticles. As a result, the developed facile method is applicable to enhance the catalysis of commercial Pd nanocatalysts for practical applications.

Chapter 5. Conclusions and prospects are given in this chapter to point out the challenges of surface and interface-control of noble-metal nanocatalyst and the future directions as well.

Keywords: palladium nanocrystal; surface-control; interface; catalysis

## 第一章 绪论

### 1.1 贵金属纳米催化剂的特征及应用

贵金属纳米催化剂主要是以铂族金属 (Platinum Group Metal) 为主的铂 (Pt)、钯 (Pd)、钌 (Ru)、铑 (Rh)、铱 (Ir)、锇 (Os) 等为催化活性组分的非均相催化剂。铂族金属高的催化活性是由于其 d 电子轨道未填满 (除钯外), 表面易吸附反应物, 且强度适中, 利于形成反应的活性中间体。

另外, Ag 和 Au 也属于贵金属, 它们的 d 电子轨道处于完全填满的状态。其中 Ag 由于第一电离能较低, 容易失去最外层的电子, 因而也有较好的催化活性。如 Ag 在化工应用中被应用于乙烯氧化。与之相反, Au 有较高的电离能, 对分子的亲和力较差。表面科学的研究及理论计算都表明, 当温度低于 473 K 时, H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 不会在平整的金表面上发生解离吸附。但当金纳米颗粒的尺寸减小时, 其对很多反应都表现出很好的活性与选择性<sup>[1, 2]</sup>。如金纳米颗粒可应用于水煤气变换反应, 富氢条件下的 CO 氧化, 液相氧化与水解, 不饱和碳氢化合物的氢化, 二恶英的降解等。金纳米颗粒与载体的相互作用, 载体的种类, 及金纳米颗粒的尺寸都会对催化反应产生极大的影响。

从结构上看, 8 种贵金属(金、银、钌、铑、钯、锇、铱、铂)的原子堆积方式都属于最密堆积(六方最密堆积或立方最密堆积), 且都具有高对称性的简单晶体点阵型式。其中, 应用最广泛的 4 种贵金属(金、银、铂、钯)都采取立方最密堆积形式(ccp, 也称 ABC 堆积), 其晶体点阵型式都属于面心立方(fcc)点阵。在最密堆积中, 晶体内部每个金属原子的配位数均为 12, 中心原子和这 12 个配位原子的距离相等。

常用的贵金属纳米催化剂可分为两大类: 贵金属纳米粉末催化剂 (如钯黑等) 和负载型贵金属纳米颗粒催化剂 (如商用钯碳催化剂等)。按载体的形状, 负载型催化剂又可分为微粒状、球状、柱状及蜂窝状。

贵金属纳米催化剂由于其高的比表面积, 低的表面原子配位数, 有很好的催化反应活性及选择性, 在化工生产中有广泛的应用。如在石油和化学工业中的氢化还原、氧化脱氢、催化重整、氢化裂解、加氢脱硫、还原胺化、偶联、歧化、扩环、环化、羰基化、甲酰化、脱氯以及不对称合成等反应中, 贵金属均是优良的催化剂。在环保领域贵金属

催化剂被广泛应用于汽车尾气净化。在新能源方面，贵金属催化剂是新型燃料电池开发中最关键的部分。

以金属 Pd 为例来做一些介绍。Pd 催化剂具有很高的催化氢化活性，其几乎可以催化氢化大部分的有机不饱和官能团，如含烯键化合物的氢化<sup>[3, 4]</sup>、含炔键化合物的氢化<sup>[5, 6]</sup>，含羰基的化合物氢化为醇类化合物<sup>[7-10]</sup>，芳香环的氢化<sup>[11-13]</sup>，芳香硝基化合物氢化合成芳香胺或芳香羟胺<sup>[14-21]</sup>。

另一方面，金属 Pd 在一些氢化反应中还有很好的选择性。如其可以将炔键选择性地只氢化为烯键<sup>[5, 22-26]</sup>。研究者还通过在钯表面引入有机配体，达到有效地调控反应的活性与选择性的目的。如 J William Medlin 等人发现 Pd 纳米颗粒表面用十八烷基硫醇自主装单分子层修饰之后，其对呋喃甲醛选择性氢化至呋喃甲醇有很好的效果。

钯还可用于催化氢气与氧气合成双氧水<sup>[27-35]</sup>，催化甲酸分解制备氢气<sup>[36-43]</sup>，芳香族卤代物的氢化脱卤反应<sup>[44-46]</sup>，其在电催化方面也有广泛的应用<sup>[47-51]</sup>。对 Suzuki 偶联反应，钯能催化芳基或烯基硼酸或硼酸酯与氯、溴、碘代芳烃或烯烃发生交叉偶联。该反应常用于合成多烯烃、苯乙烯和联苯的衍生物，在众多天然产物、有机材料的合成中应用广泛。

贵金属纳米颗粒的催化性质的研究工作主要分为两方面。表面科学家通过搭建理想模型来进行研究；实验科学家通过合成材料、测试性能、表征结构，不断的通过实验结果来优化催化剂的设计，以达到高活性，高选择性的目的。二者也通过彼此的实验结果，来寻找灵感，以期了解催化反应的微观进程。一方面表面科学领域对理想体系的研究，加深了人们对催化反应机理的了解。另一方面，纳米材料科学的发展，合成技术与手段的不断提高，不但为传统的催化剂制备方法提供了新思路，也使得很多表面科学的研究结果，能够靠“烧杯里的化学”落到实处。另外先进表征技术的介入，理论化学家与实验化学家的深入合作，使得催化这门古老的学科焕发出新的光彩，也使得人们对反应物分子在催化剂界面的行为有了更清晰的认识。

随着贵金属纳米催化剂研究的深入，人们发现贵金属纳米颗粒的尺寸、组成、催化剂的表面结构及界面结构对催化性能都有较大影响。其中，催化剂的表界面结构在催化反应中起着尤为重要的作用。以下将详细地分节细述。



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.