

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 19120051403078

UDC _____

厦门大学

博士学位论文

金核钯壳纳米粒子的(电)催化活性和 SERS
活性的优化

Tailoring Au-Core Pd-Shell Nanoparticles for Enhanced
(Electro-)Catalytic Activity and SERS Activity

方 萍 萍

指导教师姓名: 田 中 群 教 授 (厦 门 大 学)

Christian Amatore 教 授 (巴 黎 六 大)

专 业 名 称: 物 理 化 学

论 文 提 交 日 期: 2011 年 4 月

论 文 答 辩 时 间: 2011 年 5 月

学 位 授 予 日 期: 2011 年 月

答 辩 委 员 会 主 席: _____

评 阅 人: _____

2011 年 4 月

Tailoring Au-Core Pd-Shell Nanoparticles for Enhanced (Electro-)Catalytic Activity and SERS Activity

**A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor of
Philosophy**

by **Ping-Ping FANG**

This work was carried out under the supervision of

Prof. Dr. Zhong-Qun TIAN

at

Department of Chemistry, Xiamen University, China

and

Prof. Dr. Christian AMATORE

at

Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, France

April, 2011

This dissertation was supported by Major International Collaborative Research Project of NSFC (No. 20620130427), the International Scientific and Technological Cooperation Projects of MOST (No. 2007DFC40440), the 973 Program (Nos. 2009CB930703 and 2007CB815303), ENS and CNRS (UMR 8640, LIA XiamENS), and was carried out under the framework of a Co-tutelle Ph.D Program of Xiamen university, China and CNRS-ENSCP, Université Pierre et Marie Curie, France. The author is grateful for the support of scholarship under the State Scholarship Fund. This study was accomplished in Xiamen University for two years and in CNRS-ENSCP (UMR 7045), Université Pierre et Marie Curie for one year.

本论文受国际重大合作项目 NSFC (No. 20620130427), 国际科学技术合作项目 MOST (No. 2007DFC40440), 973 项目 (Nos. 2009CB930703 and 2007CB815303), ENS 与 CNRS 以及中法联合实验室的研究资助。本论文的研究工作分别在厦门大学(两年)和法国巴黎皮埃尔和玛丽居里大学(一年)进行,属于两校联合培养博士生项目。论文作者感谢中国国家留学基金委“国家建设高水平大学公派研究生项目”奖学金的资助。

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

Table of Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in French.....	IV
Abstract in English.....	IX
Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Synthesis and Properties of Nanoparticles.....	2
1.1.1 Size and Shape Control of Nanoparticles.....	2
1.1.2 Surface Plasma Resonance (SPR) of Au NPs and Its Application in SERS.....	5
1.1.3 Bimetallic and Trimetallic Nanoparticles.....	7
1.1.4 Core Shell NPs.....	8
1.1.5 Electronic Structure of Bimetal and Trimetal Interface.....	10
1.2 Applications of Pt Pd Based Bimetallic and Trimetallic NPS in Catalysis.....	11
1.2.1 Applications of Pt Pd Based Bimetal in Catalysis.....	11
1.2.2 Applications of Pt Pd Based NPs in Direct Formic Acid Fuel Cells (DFAFCs).....	13
1.2.3 Applications of Pd Nanoparticles in Suzuki Coupling Reaction.....	17
1.3 Surface-enhanced Raman Spectroscopy.....	20
1.3.1 History of Raman Spectroscopy Applied in Electrochemistry.....	20
1.3.2 Experimental Characteristics of SERS.....	22
1.3.3 Mechanism of SERS.....	23
1.3.4 Improving the Detection Sensitivity.....	29
1.3.5 Development of Strategy of Borrowing SERS Activity.....	30
1.3.6 Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy.....	31
1.3.7 Applications of SERS.....	32
1.4 Self-assembled Monolayers (SAMs) of Nanoparticle Arrays Using Molecules as Template.....	37
1.4.1 Strategies for Self-assembly of Nanoparticles.....	38
1.4.2 Dendrimer Used as the Template for Self-assembly.....	40
1.5 Objectives and Contents of the Present Dissertation.....	40
References.....	45
Chapter 2 Instruments and Experiment Settings.....	58
2.1 Main Reagents and Materials.....	58
2.2 Instruments.....	59
2.2.1 Surface-Enhanced Raman Spectral Instrument.....	59
2.2.2 Electrochemical Instruments.....	63
2.2.3 Imaging.....	64
2.3 Experiment Setup.....	67
2.3.1 Spectroelectrochemical Cells.....	67

2.3.2 Preparation of the Electrodes	68
2.3.3 Preparation of SERS and Electrochemistry Substrate.....	69
2.4 Calculations.....	69
References.....	70

Chapter 3 Opimization of SERS Activities Au-Core Pd-Shell

Nanoparticles by Controlling Size and Shell Thickness.....71

3.1 Introduction.....	71
3.2 Optimization of Au Nnparticles with Controllable Size for Optical and SERS Study....	73
3.2.1 Synthesis of Au Nanoparticles with Controllable Size	73
3.2.2 UV-Visible Absorption Spectroscopy Study of the Au Nanoparticles with Different Sizes	76
3.2.3 Preparation of a Uniform SERS Substrate	77
3.2.4 Potential Dependent SERS Activity of Au Nanoparticles.....	78
3.2.5 Calculation of the Surface Enhancement Factor (SEF).....	80
3.2.6 Optimization of Au Nanoparticles with Different Size for SERS Activity	83
3.2.7 FDTD Calculations on the Size Dependent SERS Activity of Au Nanoparticles ..	85
3.3 Optimization of Au@Pd Nanoparticles with Controllable Size and Shell Thickness for Optical and SERS	86
3.3.1 Optimization and Characterization of Au@Pd Bimetallic Nanoparticles	86
3.3.2 Detection of the Pinholes	88
3.3.3 UV-vis Spectroscopy of the Au@Pd Nanoparticles	89
3.3.4 Potential Dependent SERS Activity of Au@Pd Nanoparticles.....	90
3.3.5 Optimization of Size and Shell Thickness of Au@Pd Nanoparticles for Enhanced SERS Activity	92
3.3.6 Optimization of Au@Pd Nanoparticles for the Enhanced SERS Activity of Interface Water	95
3.4 Conclusions.....	98
References.....	98

Chapter 4 Electronic Property of Au-Core Pd-Shell Nanoparticles

Probed by SERS and Electrochemical Method104

4.1 Introduction.....	104
4.2 Synthesis and Characterization of the Au@Pd NPs.....	105
4.3 PATP and SCN ⁻ Used as the Probe Molecules to Examine Electronic Structure at the Surface of Au@Pd Nanoparticles by SERS.....	107
4.3.1 PATP Used as the Probe Molecule to Examine Electronic Structure at the Surface of Au@Pd Nanoparticles by SERS	107
4.3.2 SCN ⁻ Used as the Probe Molecule to Examine Electronic Structure at the Surface of Au@Pd Nanoparticles by SERS	110
4.4 Influence of the Electron Structure of the Au-core Pd- Shell NPs on the Catalytic Activity	116

4.5 Conclusions.....	119
References.....	119
Chapter 5 Tailoring Au-Core Pd-Shell Pt-Cluster Nanoparticles for Enhanced Electrocatalytic Activity	122
5.1 Introduction.....	122
5.2 Optimization of Au@Pd@Pt NPs for Enhanced Catalytic Activity of the Electrooxidation of HCOOH.....	123
5.2.1 Synthesis of the Au@Pd@Pt NPs.....	123
5.2.2 Characterization of Au@Pd@Pt and Ag@Pd@Pt NPs by SEM, TEM and HRTEM.....	125
5.2.3 Characterization of the Au@Pd@Pt NP Surface by SERS and CV.....	128
5.2.4 Normalization of the Trimetallic Surface.....	131
5.2.5 Distinct Activities toward the Electrooxidation of Formic Acid.....	133
5.2.7 SERS Measurement and DFT Calculations to Study the Mechanism of Formic Acid Electrooxidation.....	139
5.2.8 Verifying the Band Assignments for Adsorbed CO by Examining Au@Pd and Au@Pt NPs.....	141
5.3 Optimization of Au@Pd@Ni NPs and Its Catalytic Activity for Electrooxidation of HCOOH.....	148
5.3.1 Synthesis of Au@Pd@Ni NPs.....	148
5.3.2 Electrochemical Detection of the Formation of Au@Pd@Ni NPs.....	148
5.4 Conclusions.....	151
References.....	152
Chapter 6 Au-core Pd-shell Nanoparticles Catalyze Suzuki-Miyaura Cross Coupling Reaction in Water and the Mechanism Study	159
6.1 Introduction.....	159
6.2 Optimization of Au@Pd NPs for Suzuki-Miyaura Cross Coupling Reaction and the Leaching Mechanism Studies.....	161
6.2.1 Optimization of Au-core Pd-shell Nanoparticles (Au@Pd NPs).....	161
6.2.2 Characterization of the Au@Pd NPs.....	161
6.2.3 Optimization of Size and structure of Au@Pd NPs for Enhanced Catalytic Activity of Suzuki Reaction.....	166
6.2.4 Optimization of the Pd Shell Thickness of Au@Pd NPs for Enhanced Catalytic Activity and Evaluation of Leaching.....	170
6.2.4 Leaching Mechanism Studies of Suzuki Coupling Reaction.....	173
6.3 Synthesis of Ag@Pd and Pd NPs and Its Catalytic Activity for Suzuki Cross Coupling Reaction.....	184
6.3.1 Pd Nanoparticles Used for Suzuki Coupling Reaction.....	184
6.3.2 Ag@Pd NPs Used for Suzuki Coupling Reaction.....	185
6.4 Conclusions.....	186

References.....	187
Chapter 7 Electrochemistry of Gold Nanoparticles Self-Assembled onto Dendrimer Modified Electrode	190
7.1 Introduction.....	190
7.2 Synthesis, Self-assemble and Electrochemical Control of Au NPs on Different PAMAM Modified Au and Pd surface	193
7.2.1 Synthesis of the 4-pyridine Modified PAMAM D'1 and of Au Nanoparticles (NPs)	193
7.2.2 Procedures for the Modification of Metallic Surfaces with Dendrimers and Nanoparticles	194
7.2.3 Electrochemical and AFM Investigations of Dendrimers Adsorption onto Gold and Platinum Surfaces	195
7.2.4 Electrochemical Control of Gold Nanoparticles Deposited on Dendrimer Modified Electrodes.....	199
7.3 Conclusions.....	202
References.....	203
Summary and Outlook	207
List of Publications	210
i. Papers presented to Journals	210
ii. Papers presented to scientific meetings.....	211
Acknowledgments	214

摘要

纳米科学和技术的发展依赖于空间尺度在纳米水平上功能化的纳米粒子的制备和纳米器件的研制。纳米科学最基本的目标是制备组成、形状和尺寸可控的纳米粒子，这些同时也决定着其物理和化学性质。溶液生长法是制备纳米粒子的常用方法，这种方法制备的纳米粒子的结构是复杂和多样的，制备这些结构和功能复杂多样的纳米粒子已成为纳米科学发展的方向。

谱学电化学是一种可以在电化学界面上从分子水平上研究机理的光谱学方法。拉曼光谱可用于研究电极界面上吸附的物种而不会明显受到水溶液影响的振动光谱。但是拉曼过程有其自身的不足：检测灵敏度非常低。70年代中期发现的表面增强拉曼光谱（SERS）克服了以上弱点，它有更高的检测灵敏度，但是将它发展成一种强大的检测技术却是一个非常曲折的过程。SERS需要纳米级粗糙的基底，最近，由于基底、表面和分子普适性等条件的缺乏限制了其发展。随着纳米科学的发展，SERS已经被人们广泛应用，特别是“借力”的拉曼光谱被发现之后。由于金核电磁场的长程增强作用可极大的增强SERS活性，“借力”的拉曼光谱可将原来具有较低SERS活性的过渡金属极大地增强，其表面增强因子甚至可以达到 10^4 - 10^5 。这为人们研究过渡金属上的SERS提供了基础。另外，制备有序纳米自组装阵列也可以提高SERS活性，但目前组装这种有序的结构还是一个亟待解决的问题。

以金银为核过渡金属为壳的双金属和三金属纳米粒子不仅具较强的SERS活性，而且具备较高的催化选择性和催化活性。目前，电化学催化剂的低活性和昂贵的材料价格极大的限制了其发展，但因其组成的多样性，三金属纳米粒子具有更多可调控的因素，并且比双金属纳米粒子具有更强的选择性和催化活性。因此对此类纳米粒子的研究，可帮助人们设计出更多的新材料，这不仅可以获得更强的催化活性，而且为机理的研究提供便利条件。

基于以上内容，我们为甲酸电催化设计了金核钯壳铂岛三金属纳米粒子，为Suzuki偶联反应设计了金核钯壳结构的纳米粒子，它们不仅大大提高了反应的催化活性，而且也提高了SERS活性，为我们用电化学和表面增强拉曼光谱的方法研究其催化机理提供了前提，本论文的主要研究结果如下：

1. 用溶液种子生长法合成了粒径为16-160 nm的单分散的金纳米粒子，并

用扫描电镜、透射电镜和紫外吸收光谱对其表征。这种纳米粒子可以在玻璃和金基底上组装成均匀的面积大于 1 mm^2 的纳米薄层。其中, 110-130 nm 左右的金纳米粒子制备的纳米薄层在 632.8 nm 的激发光下具有最强的 SERS 活性。用吡啶作为探针分子, 平均增强因子可以达到 10^7 。三维时域差分理论的计算同时被用来解释 SERS 活性中的尺寸效应。这些优化的金纳米粒子被进一步增强钯壳的 SERS 活性。超薄层钯壳的增强因子可以达到 5×10^4 , 使原来具有较低 SERS 活性的钯壳大大的增强。

2. 用对巯基苯胺和硫氰根作为探针分子来检测钯包金纳米粒子界面的电子结构。发现硫氰根中的 C-N 键比对巯基苯胺中的 C-S 键对电子结构会更加敏感, 且氮端吸附的硫氰根比硫端吸附的硫氰根中的 C-N 键对电子结构的变化更加敏感。随着钯层厚度的增加, 硫端吸附的硫氰根中的 C-N 键从 2141 cm^{-1} 变化到 2147 cm^{-1} , 而氮端吸附的硫氰根中的 C-N 键则是从 2093 cm^{-1} 变化到 2103 cm^{-1} , 这比硫端吸附的 C-N 键的变化要大 4 cm^{-1} 。这种电子结构的改变可以用来为电化学反应设计新的催化剂。
3. 精心设计、合成并优化了一种具有金核-钯壳-铂岛的三金属纳米粒子。尽管钯壳和铂岛量非常小, 但该三金属纳米粒子却对甲酸表现出极强的电催化氧化活性。优化的纳米粒子结构仅 2 层钯及不满单层的铂 (铂的覆盖度约为 0.5), 但增加铂或钯的量还会降低其催化活性, 表明这三种不同的结构组成即球、壳与岛三者之间存在着一种协同作用。结合电化学、SERS 及密度泛函理论对甲酸和一氧化碳氧化及吸附机理的研究揭示了该三金属纳米粒子结构具有非常特殊的电子和形态结构性质。这种不同寻常的化学催化活性将使该三金属纳米粒子成为纳米催化剂中重要的一员。目前, 该结果已经被应用于甲酸直接燃料电池催化剂的设计, 并得到了较高的催化活性。
4. 用钯包金纳米粒子作为 Suzuki-Miyaura 交叉偶联反应催化剂, 系统地研究了钯层厚度对 Suzuki 反应催化活性的影响。发现金核为 16 nm 钯壳层厚度约为 2-5 层的钯包金纳米粒子对 Suzuki 反应有较高的催化活性。SERS 和电化学的方法被用来研究 Suzuki 反应中钯的离去机理, 结果表明反应后钯将会从钯包金纳米粒子上离去。结合电感耦合等离子体质谱

的结果，发现钯纳米粒子并非该 C-C 偶合反应的真实催化剂。该催化反应是在离去的 Pd(0)或者 Pd(II)的催化作用下完成。

5. 循环伏安和原子力显微镜被用来研究组装在树枝状大分子上金纳米粒子与基底金或铂电极之间的电化学反应。结合这些技术，证明了树枝状大分子的吸附和树枝状大分子的结构及电极材料的性质有关。有趣的是这些大分子的自组装层并非绝缘的，它们也是具有电化学反应“穿透性”的。因此组装的金纳米粒子上吸附的 6-二茂铁己硫醇会与基底有电化学反应。这为以后用树枝状大分子作为模板组装二维有序金纳米粒子单层的电化学反应提供了前提。

关键词：表面增强拉曼光谱；电化学；催化；甲酸燃料电池；Suzuki 偶联反应；核-壳-岛；金、钯、铂纳米粒子；自组装

Résumé

Les efforts actuels en nanosciences et nanotechnologies sont liées à la fabrication de matériaux fonctionnels et des dispositifs dans lesquels les différentes unités individuelles et leur agencement spatial sont conçus à l'échelle du nanomètre. L'objectif fondamental des nanosciences est la conception et la synthèse de nanoparticules (NP) à composition, forme et taille adaptées. L'augmentation du degré de complexité structurelle et la variété des nanostructures engendrées par condensation à partir de solutions est l'une des directions naturelles vers laquelle les nanosciences semblent de plus en plus s'orienter.

La Spectroélectrochimie est utilisée pour obtenir des informations mécanistes et dynamiques sur les interfaces électrochimiques au niveau moléculaire par des méthodes spectroscopiques optiques in situ. La spectroscopie Raman a été la première spectroscopie de vibration utilisée pour caractériser les espèces sur la surface des électrodes puisque la solution aqueuse n'interfère pas significativement avec le signal Raman. Toutefois, le processus Raman a un désavantage intrinsèque en raison de sa faible sensibilité de détection. La spectroscopie Raman exacerbée de surface (Surface-enhanced Raman ; SERS) a été découverte il ya trois décennies et bien qu'elle ait connu de nombreuses difficultés pour s'imposer, ses récents développements en ont fait aujourd'hui une technique d'analyse extrêmement fiable, très puissante et incontournable pour l'étude de la réactivité des surfaces métalliques. Le développement récent et rapide des nanosciences, a permis celui d'une méthode appelée depuis « la stratégie d'emprunt » (« borrowing strategy »). Cette dernière permet que l'effet Raman d'un métal de transition naturellement faible soit sensiblement amélioré, voire très renforcé par le fait que le champ électromagnétique généré par un noyau d'or (Au), qui donne lieu à un effet SERS très important, puisse se propager au-delà de ce noyau pour déborder de la couche externe générant ainsi une amplification des propriétés SERS du métal externe par un facteur pouvant aller jusqu'à 10^4 - 10^5 . Cette stratégie permet d'étudier facilement par SERS la réactivité des métaux de transition. Un autre problème important est de savoir comment préparer le substrat

uniforme de la SERS, par conséquent, celui de la préparation des nanoparticules et de réseaux de nanoparticules auto-assemblées est également.

Les nanoparticules bimétalliques et trimétalliques montrent non seulement une grande activité SERS mais aussi une augmentation de sélectivité et de réactivité lorsqu'elles sont utilisées comme catalyseurs et détecteurs. Les particules trimétalliques peuvent posséder un degré d'activité catalytique et de sélectivité plus élevé que les bimétalliques, car la synergie entre les couches permet d'ajuster précisément les propriétés chimiques et physicochimiques de la couche externe qui seule entre en contact avec la solution. Cependant, il n'y a que peu d'études sur ces nanoparticules trimétalliques. Par conséquent, le design et la synthèse dirigée par rapport aux propriétés recherchées de ces nanoparticules est un domaine animé de la recherche tant pour la catalyse que la SERS. L'amélioration simultanée de l'activité catalytique et de l'activité SERS est une approche puissante parce que l'activité SERS peut être utilisée pour comprendre l'activité catalytique.

Ayant à l'esprit toutes ces avantages, nous avons conçu et préparé des séries de nanoparticules core-shell et même des core-shell-clusters pour étudier l'activité renforcée de l'électrooxydation de l'acide formique et de l'activité de la réaction de couplage de Myiaura-Suzuki (couplage carbone-carbone récompensé par le Prix Nobel de Chimie en 2010). Les deux réactions ont été systématiquement étudiées par la SERS et les méthodes électrochimiques. Notre contribution peut se résumer comme suit :

1. Nous avons utilisé une méthode simple de croissance initiée par germe (« seed-mediated ») pour synthétiser des nanoparticules d'or monodisperses de taille contrôlée entre 16 à 160 nm. Celles-ci ont été caractérisées par Microscopie électronique à balayage (MEB), Microscopie électronique en Transmission (MET) et spectroscopie Ultra-violet Visible (Uv-vis). Ces nanoparticules peuvent facilement donner lieu à la formation de films minces et uniformes sur électrodes de carbone vitreux, ou de substrats d'or, ayant une superficie supérieure au mm^2 . Les films composés de nanoparticules de 120-135 nm ont montré la plus grande activité SERS en utilisant un laser de

longueur d'onde d'excitation de 632,8 nm. Avec la pyridine comme molécule sonde, le facteur d'amplification SERS moyen peut atteindre jusqu'à 10^7 . La DFTD a été utilisée pour expliquer la dépendance de l'activité de la SERS avec la taille des nanoparticules. Dans le cas de couches externes de palladium (Pd) des nanoparticules d'or de taille optimale ont été utilisées pour préparer des nanoparticules core-shell de Au@Pd (M1@M2@M3 désigne dans la suite une nanoparticule core-shell dont le cœur constitué du métal M1 est enrobé d'une couche mince de métal M2, laquelle est enrobée par une seconde couche mince de métal M3, etc.) afin d'améliorer considérablement l'activité SERS de la couche externe du Pd. Les facteurs d'amplification SERS de la couche ultramince du Pd dépasse 5×10^4 , ainsi nous avons pu améliorer sensiblement l'activité SERS intrinsèquement faible du Pd.

2. Nous avons utilisé *p*-aminothiophénol (PATP) et l'ion thiocyanate SCN^- comme molécules-sondes pour déterminer la structure électronique de l'interface des nanoparticules d'Au@Pd. La liaison du C-N de l'ion SCN^- est beaucoup plus sensible au champ électromagnétique que la liaison C-N du PATP. De même, la liaison C-N de l'ion SCN^- est plus sensible lorsque l'ion se lie au métal par l'azote que par le soufre. La fréquence de vibration la liaison C-N de SCN^- augmente ainsi avec l'épaisseur de la couche externe de Pd. Une augmentation de 2,5 nm d'épaisseur de la couche de Pd a donné un accroissement de 10 cm^{-1} et 6 cm^{-1} supérieure pour Pd-SCN et Pd-NSC respectivement. Ce type de variation illustre le rôle créé par la nanoparticule composite sur la réactivité induite dans les molécules adsorbées et peut donc être mis à profit pour la conception de catalyseur de réactions électrochimiques.
3. Nous avons synthétisé et optimisé de manière rationnelle des nanoparticules catalytiques constitués d'un noyau d'or, recouvert d'une couche de palladium sur laquelle ont été ensuite déposés des clusters de platine (Au@Pt@Pd). Bien que les quantités de Pt et de Pd utilisées soient extrêmement faibles dans ces nanoparticules, leur activité catalytique est exceptionnellement élevée pour

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts 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 for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库