

· 综述 ·

X 射线吸收精细结构技术在高分子及相关材料中的应用*

郭慧龙¹ 王佳怡² 吴忠华^{2**} 蒋世春^{1**}

(¹ 天津大学材料学院 天津 300072)

(² 中国科学院高能物理研究所同步辐射实验室 中国科学院大学 北京 100049)

摘 要 高分子材料由于其优异的物理和化学性能应用范围非常广泛,而同步辐射光源的发展大大提高了 X 射线吸收精细结构(XAFS)技术的使用.本文介绍了 XAFS 包括扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)和 X 射线吸收近边结构(XANES)的实验原理和实验手段,综述了同行利用 XAFS 技术在常见高分子、有机金属高分子、钯掺杂高分子、离聚物及碳基材料等高分子领域的结构研究进展,展示了 XAFS 技术在高分子及其相关材料领域的重要作用和分析方法,体现了 XAFS 技术的优势和特点,并对 XAFS 技术在高分子及相关材料方面的应用进行了展望.随着同步辐射技术的发展和提高,XAFS 技术在高分子领域的应用将会进一步拓展和提升.

关键词 高分子材料, XAFS, 原子结构

高分子材料按照来源分为天然、半合成和合成高分子材料,是现代工业和高新技术的重要基石,已成为国民经济基础产业以及国家安全不可或缺的重要保证^[1].高分子材料广泛应用于日常生活^[2]、科学技术^[3]、国防建设、生命科学、免疫医学等各个方面,在现代社会生活中各领域不可或缺,拥有易加工成型、比强度高等特点,在很多领域逐步取代传统金属和无机材料^[4].因此,对高分子材料的升级改造和理论研究有着非常重要的意义,也是材料研究领域的重要组成.通过多种手段可大幅度改善高分子材料力学、热学、阻燃、电性能等,使得大量新型材料涌现,也推动了各领域的发展,如电子产品、交通工具、建材用品等.在 高分子合成、修饰、成型加工、实际应用过程中的微观结构变化及变化机理的研究,对于提高高分子材料的性能非常重要.实验技术和相关研究的不足也束缚着我国高分子材料理论的发展提高,而高分子材料的研究有很多方面可以向金属、陶瓷材料等较成熟的传统学科借鉴.由于高分子材料的复杂性和特殊性,要求研究手段具备较快的时间分辨、较好的空间分辨以及可同时研究不同的尺度结构,因此高亮度的同步辐射光源将是推动高分子学科发展的重要研究手段^[5].

最初传统 X 光管就出现了 X 射线吸收精细结构(X-ray absorption fine structure, XAFS)技术手段,而同步辐射具备的高亮度、大范围连续可调波长、优良的偏振性和极小的发射角等优点极大地推动了 XAFS 技术的进步^[6].随着同步辐射装置的发展升级,XAFS 技术运用于多种方面,如金属蛋白^[7]、地球化学^[8]、环境污染物^[9~11]等.催化剂分子性能很难用一般方法探测^[12],而 XAFS 是研究有反应物存在的催化剂反应的电子和结构性能的唯一光谱学手段^[13].

XAFS 技术可以在多种环境对多种体系乃至生物样品上进行测定,对目标元素进行研究,获得无序表面的组成和微观结构信息,为从分子水平研究高分子及其相关材料进行研究提供重要帮助,同时由于 X 射线照射对于吸收原子化学相没有作用^[14],XAFS 成为研究高分子材料的一种重要手段.

1 X 射线吸收精细结构

XAFS 谱是指样品中吸收原子(中心原子)吸收边高能一侧吸收系数 $\mu(E)$ 的精细振荡结构随入射 X 射线能量变化的关系曲线,可用于研究材料中特定原子周围的局域配位环境.由于 XAFS

* 2013-08-16 收稿,2013-10-28 修稿;国家自然科学基金(基金号 20974077,51173110,10385008)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail: wuzh@ihep.ac.cn; sejiang@tju.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13303

技术对吸收原子周围局域结构和化学环境敏感的特性,可在原子尺度上给出某一元素周围几个邻近配位壳层的结构信息,包括配位原子种类、配位键长、配位数、无序度等,且不要求样品具备长程有序结构^[7,14~16]. XAFS 技术是分析固态、液态,特别是低浓度液态材料中特定元素局域结构的重要选择^[11]. 同时,XAFS 技术还具备以下两个明显的特点^[17]:(1)样品无需具备结晶性,(2)实验可在空气环境下进行.

通常,XAFS 谱包括扩展 X 射线吸收精细结构 (extended X-ray absorption fine structure, EXAFS) 谱和 X 射线吸收近边结构 (X-ray absorption near-edge structure, XANES) 谱两部分. 其中 XANES 又称为近边 X 射线吸收精细结构 (NEXAFS). 前者是指吸收系数在吸收边高能一侧 30~50 eV 能量以上出现的振荡^[16,18],后者是指吸收边附近约 50 eV 能量范围以内的精细结构. EXAFS 谱可看作是吸收原子光电子出射波经配位原子(背散射原子)单次散射的贡献,可以定量提供吸收原子周围短程结构信息,例如原子间距和配位数;XANES 谱可看做是吸收原子光电子出射波经配位原子(背散射原子)多次散射的贡献,可用于分析原子价态信息和配位环境,如化学键、原子位置和原子排布^[19]等. XANES 谱在氧化态和配位结构上有很大的应用^[8],也可对特定化合物进行定量的描绘^[20],并可能提供分子的三维轮廓特征^[21]、分子构型^[22]、以及吸收原子的化学特征^[14]等. 另外,XANES 的化学敏感性^[23]特别是对官能团的敏感性可以作为特定化学成分和官能团的光学指纹^[24],是研究高分子材料的重要手段,也可用作其他探测手段如 NMR、FTIR 等的辅助工具.

1.1 EXAFS/XANES 基本原理

使用 X 射线照射物质,当入射 X 射线光子能量等于大于对应的吸收原子内壳层电子束缚能时,足够激发吸收原子内层轨道电子处于高能级或更高的真空能级,此时,从吸收原子中激发出来的光电子以球面波的形式向外传播,受到邻近原子(散射原子)的散射而形成向中心原子传播的散射波. 散射波与出射波在吸收原子处相互干涉出现干涉极大和干涉极小,从而导致 X 射线吸收系数在高能一侧出现振荡结构. 当从中心原子出射的光电子波经背散射原子一次散射后形成的散射波直接回到中心原子处,此时称为单次散射,其

主要贡献到 EXAFS 谱^[25]. 当从中心原子出射的光电子波连续经过不同的背散射原子多次散射后再回到中心原子处,此时称为多重散射,其主要贡献到 XANES 谱. 多重散射和单次散射的机理如图 1 所示.

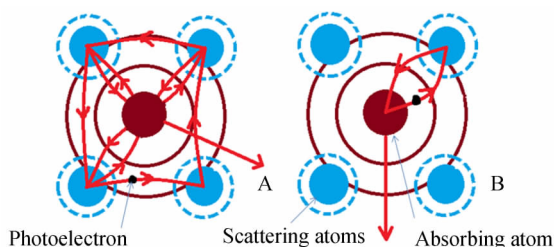


Fig. 1 Schematic mechanism of XAFS formation (A for multiple scattering and B for single scattering)

1.2 XAFS 实验手段

一般来说 XAFS 谱最常见的测量方法有透射法和荧光法,其中透射法是最主要的 XAFS 测量方法. 在高通量的同步辐射装置上,通常以高能量分辨的单色器来选择单色 X 射线. 通过转动单色器晶体改变白光入射到单色器上的角度,从白光中选出满足 Bragg 衍射条件的单色光. 通过连续或步进式改变单色器晶体的角度,就可以得到波长(或能量)连续变化或步进变化的单色出射 X 射线. 经单色器单色化后的 X 射线照射到样品上,透射法采用两个电离室同步记录样品前(I_0)和样品后(I_t)的 X 射线光强,则可利用关系式 $\mu(E) = \ln(I_t/I_0)$ 就可获得吸收系数 $\mu(E)$ 随入射 X 射线能量的变化. 荧光法采用一个透射电离室和一个荧光电离室分别记录样品前的入射 X 射线光强(I_0)和从样品中激发出来的荧光 X 射线光强(I_t),利用关系式 $\mu(E) = I_0/I_t$ 就可获得吸收系数 $\mu(E)$ 随入射 X 射线能量的变化. 通常,荧光电离室与入射光垂直布置,样品与入射 X 射线及荧光电离室接收口都呈 45 度角. 荧光电离室前放置滤波片以抑制除感兴趣的荧光信号外的其他荧光激发信号的干扰. 同时荧光电离室前端还放置有 Soller 狭缝,以阻挡大部分的杂散背底.

透射法用于高浓度样品的测试. 而对于所感兴趣元素含量较低的样品,荧光法常常成为不二选择. XAFS 信号可利用公式

$$\chi(E) = [\mu(E) - \mu_0(E)] / \Delta\mu$$

从所得到的吸收数据中提取. $\mu_0(E)$ 是单调变化的吸收背底, $\Delta\mu$ 是吸收边的台阶高度. 对所获得的 XAFS 信号经过傅里叶变换和反变换后,利用

非线性最小二乘法拟合就可以获得中心原子周围的配位结构参数.

2 XAFS 技术在高分子及其相关材料中的应用

随着 XAFS 技术的发展和成熟,EXAFS 和 XANES 及相关技术已经广泛运用于高分子领域,成为不可缺少的探测手段.

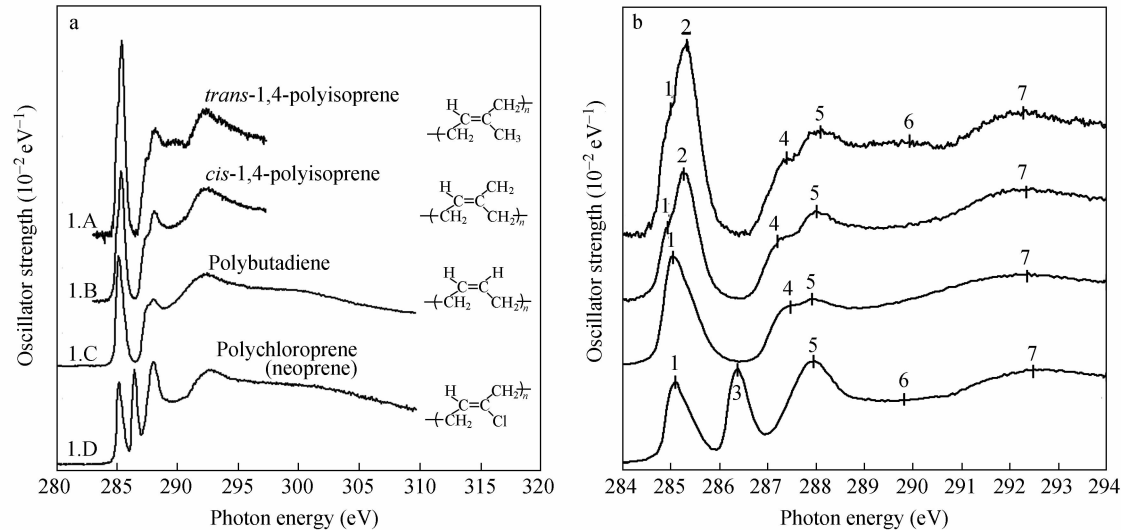
2.1 XAFS 技术在普通高分子材料中的应用

由于对高分子化学成分和官能团具备的敏感性,例如对于区分 C—C 键和 C = C 键^[26]的敏感性和对材料中所有形式的氮的敏感性^[27],XANES 具备指纹效应,且由于其高度空间分辨性和表面敏感性等优点对于高分子基材料的研究具有重要作用和潜力. XANES 已广泛运用于高分子聚合物,如聚乙烯^[28, 29]、聚苯胺^[30]、聚丙烯腈^[22, 31]等等,对高分子材料的结构^[20]、导电性^[32]、摩擦学^[33]等性能分析提供了重要帮助.

Dhez 等^[24]校准了 24 种高分子薄膜的

NEXAFS 光谱,建立了这些高分子 NEXAFS 光谱数据库以对高分子材料进行组分分析. 这些谱图说明了 NEXAFS 光谱对于高分子成分的敏感性,揭示了以 NEXAFS 手段进行化学分析的潜力. 这 24 种高分子材料以官能团为标准分为 5 个类别以进行分析比对. 在以主链包含碳碳双键为特征的分组中包括反式-1,4-聚异戊二烯,顺式-1,4-聚异戊二烯,聚丁二烯和聚氯丁烯. 它们的光谱信息如图 2 所示.

从图 2 中可见主要在约 285 eV 附近的 C1s (C—H)→ $\pi^*_{C=C}$ 峰转移很容易与这些高分子中的 π 键联系起来. 由于甲基的存在,异戊二烯双键中的碳原子是等价的,导致谱线分成两部分. 而反式-和顺式-聚异戊二烯的峰有微小不同. 由于氯原子的强诱导效应,聚氯丁烯双键中的碳原子非常等价,此聚合物主链中的碳碳双键强化了分别处于 285.11 eV 和 286.37 eV 处的 C1s(C—H)→ $\pi^*_{C=C}$ 和 C1s(C—Cl)→ $\pi^*_{C=C}$ 峰,而聚氯丁烯在 287.91 eV 的高强度类似氟化乙烷 C1s 光谱的势



#	Energy (eV)				Assignment (optical orbital)		
	1.A	1.B	1.C	1.D	C—H	C—C	C—Cl
1	284.85	284.85	285.14	285.11	$1\pi^*_{C=C}$		
2	285.28	285.28				$1\pi^*_{C=C}$	
3				286.37			$1\pi^*_{C=C}$
4	287.18	287.15	287.27				
5	288.66	288.01	288.01	287.91	σ^*_{C-H}		
6	289.71			289.87	σ^*_{C-H}		
7	292.32	292.78	292.5	293.26		σ^*_{C-C}	

(1.A) *trans*-1,4-polyisoprene, (1.B) *cis*-1,4-polyisoprene, (1.C) polbutadiene, (1.D) polychloroprene

Fig. 2 (a) C1s NEXAFS spectra of *trans*-1,4-polyisoprene (1. A), *cis*-1,4-polyisoprene (1. B), mixed isomer polybutadiene (1. C) and mixed isomers polychloroprene (Neoprene) (1. D); (b) Expanded low energy region of the same spectra (Reproduced with permission from Ref. [24]; Copyright 2003 Elsevier B. V.)

垒效应,而图 2 中的表格总结了这 4 种高分子材料光谱的主要特征.

同样该文献介绍了其他 20 种高分子材料的近边谱图,指出了各谱图的特点,以期可以作为数据库参考.

2.2 XAFS 技术在有机金属高分子材料中的应用

有机金属高分子的优良性能吸引了众多研究者的兴趣,其中过渡金属键合高度块化主链材料,即所谓棒状高分子在纳米领域有重要作用. XAFS 技术对钯 Pd-^[21, 34]或铂 Pt-高分子的结构研究^[35]有助于分析其特殊的优良性能, Chernov 等^[36]即对第一个被发现的有机金属高分子 Pd_n C₆₀ 以 EXAFS 手段分析其结构.

Battocchio 等^[37]假设了 Pt-DEBP [—Pt—(PBu₃)₂—C≡C₁₂H₈—C≡C—]_n 在 Pt 周围配体的平面结构并以 XANES 与 EXAFS 技术验证. 经理论计算分析的以键长、键角为参数的 XANES 谱线分析发现,角度变化对于该样品谱线影响不大,然而第一壳层距离对 Pt-DEBP 的 XANES 光谱有主要的影响. 因此选择 3 个参数: p_1 (0. 222 ~ 0. 242 nm)、 p_2 (0. 189 ~ 0. 209 nm)、 p_3 (0. 110 ~ 0. 130 nm), 分别为 Pt—P、Pt—C 和 C—C 键长, 进行 XANES 拟合, 在参数限制范围内构建插值多项式以正确重现光谱. 该多项式为:

$$\begin{aligned} &\mu_i(E, p_1 + \delta p_1, p_2 + \delta p_2, p_3 + \delta p_3) \\ &= \mu(E, p_1, p_2, p_3) + \sum_{n=1}^3 A_n(E) \delta p_n + \\ &\quad \sum_{n=1}^3 B_n(E) \delta p_n^2 + C_{12}(E) \delta p_1 \delta p_2 + \\ &\quad C_{23}(E) \delta p_2 \delta p_3 + D_{23}(E) \delta p_2^2 \delta p_3 + \\ &\quad D_{32}(E) \delta p_3^2 \delta p_2 \end{aligned}$$

通过改变参数及提高准确性,得到的球状样品最好拟合结果是:Pt—P、Pt—C 和 C—C 键长分别为 0. 234、0. 199 nm 和 0. 129 nm. 计算、理论和实验谱图如图 3 所示.

图 3 中可见插值拟合谱线和理论谱线非常接近,也验证了插值拟合的可靠性. 实验 XANES 谱图特征非常吻合,其中的微小不同来自于系统误差,无法以改变拟合参数来降低.

EXAFS 分析中键长结果与 XANES 分析结果接近.

2.3 XAFS 技术在钯掺杂高分子材料中的应用

钯或者铂金属掺杂高分子材料可作为碳碳双键加氢反应催化剂, XAFS 技术可用于其结构分析和材料中钯的状态研究.

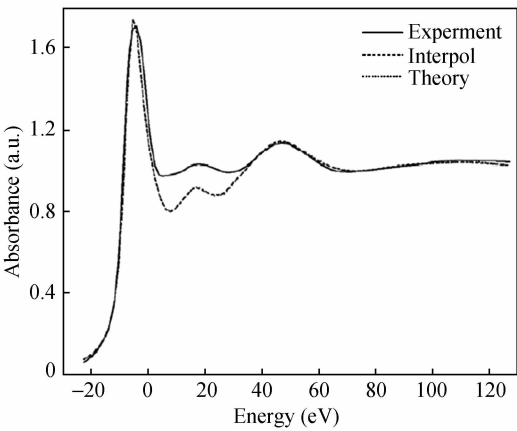


Fig. 3 Comparison of experimental and best-fit theoretical XANES spectra for pellet sample
Solid line-experimental spectrum, dashed line-FMS calculations and dotted line-interpolated spectrum. FMS calculated and interpolated spectra are so close that it is difficult to resolve the difference between them
(Reproduced with permission from Ref. [37]; Copyright 2006 Elsevier B. V.)

XANES 最简单的分析方法是直接对比不同材料的谱图. Sobczak 等^[38]排列了一系列钯化合物并以谱图同聚苯胺-钯的类似性分为两组,如图 4 所示.

从图 4(a)中可见由于四个氯离子围绕中心钯原子的结构导致了这些化合物的 XANES 谱线的基本形状. 而其他化合物不具备这样的结构,因为 XANES 谱图形状区别较大.

而掺杂于共轭高分子聚邻甲氧基苯胺 (POM) 的钯可能具备不同的状态,因而难以使用简单的对比方法^[19]. Sobczak 等进而以线性拟合方法研究 Pd/POM 结构. 研究者以已知组分分析方法构建了两种模型拟合 Pd/POM 的 XANES 光谱如图 5 所示.

2 种模型 XANES 谱图均非常好地拟合了 Pd/POM 谱图,为检验正确性,以线性拟合参数重建模型 1 和模型 2 的整个 EXAFS 部分,然后同 Pd/POM 的 EXAFS 谱线对比,如图 6. 图 6(b)中模型 2 线性拟合 EXAFS 谱图与 Pt/POM 的 EXAFS 谱图 Pd-Cl 和 Pd-Pd 区域有明显的降低,因此模型 1 是正确的.

2.4 XAFS 技术在离聚物中的应用

Grady 等^[16, 18, 39]以 EXAFS 手段对研究离聚物结构特征做出大量工作,首次测得了钠中和离聚物的钠边 EXAFS 谱图^[18]. 相位分离作用使得

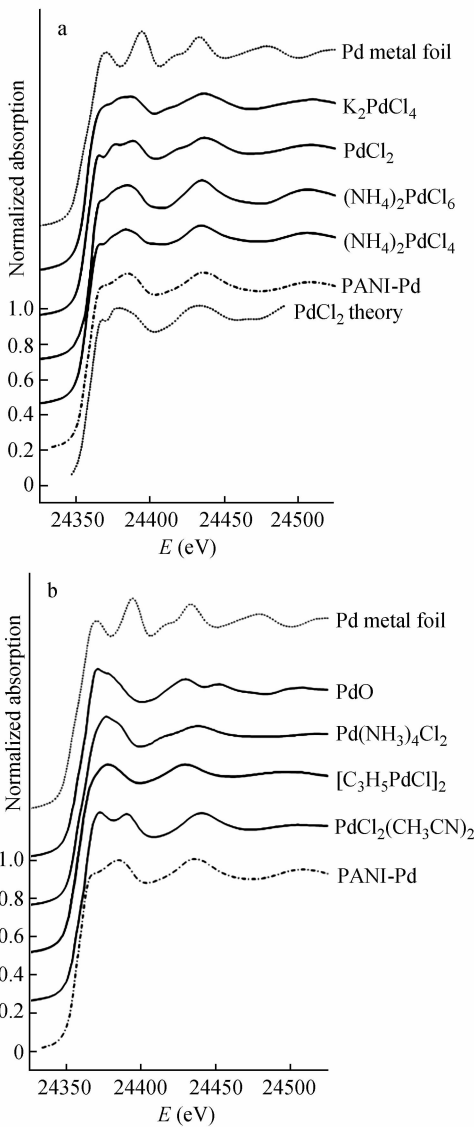


Fig. 4 Comparison of Pd K edge XANES for the PANI-Pd catalyst with (a) palladium compounds related to the tetrachloropalladate ion $[PdCl_4]^{-2}$ and (b) other palladium compounds. Curves are shifted in the vertical scale for clarity. (Reproduced with permission from Ref. [38] ; Copyright 2001 Elsevier B. V.)

离聚物的离子基团以纳米尺度的离子富集排布,明显改进高分子材料的机械性能.由于低原子序数和弱反向散射波,离聚物中结构信息限于吸收原子的最近邻和次近邻原子^[16].作者研究乙烯-丙烯酸共聚物(E-AA)和乙烯-甲基丙烯酸(E-MAA)离聚物中不同阳离子的 EXAFS 谱图,其射线结构函数如图 7 所示.

图 7 可见两种离聚体在 $RF \approx 0.15\text{ nm}$ 处有相同的峰,可见 E-MAA 和 E-AA 锌离聚体均具有

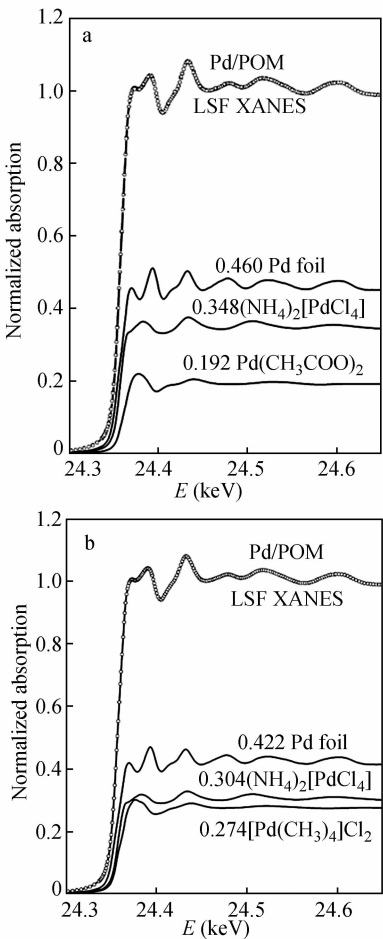


Fig. 5 XANES spectra of Pd/POM (circles), linear combination XANES (thick solid line) and component XANES spectra (thin solid line); (a) for model 1 assuming Pd—O, Pd—Cl and Pd—Pd shells and (b) for model 2 assuming Pd—N, Pd—Cl and Pd—Pd shells (Reproduced with permission from Ref. [19] ; Copyright 2004 Elsevier B. V.)

4 个配位氧,在更高 RF 处可见 E-MAA 和 E-AA 的不同.这些变化应该与酸性含量或者中和程度无关,因为这些差别在锌中和 E-MAA 离聚体中类似,不同并不会产生这种定性变化.图 7 中射线结构函数的不同更可能因为酸性结构的不同,导致聚集方式受到影响.当样品离聚体被锌过中和则会出现更明显的原子排布变化,如图 8.

使用 Excel Solver 拟合 k 空间难以取得良好的拟合结果.从图中可见第一壳层位置的微小变化显示了过中和离聚物第一壳层 Zn—O 平均键长大概会小 0.001 nm,显示出 Zn—O 键长更大的静电效应.也就是说,锌原子周围的 4 个氧原子各自键长有微小的不同,或者不同的锌原子有不同的 Zn—O 平均键长.而 $RF \approx 0.3\text{ nm}$ 位置的峰的

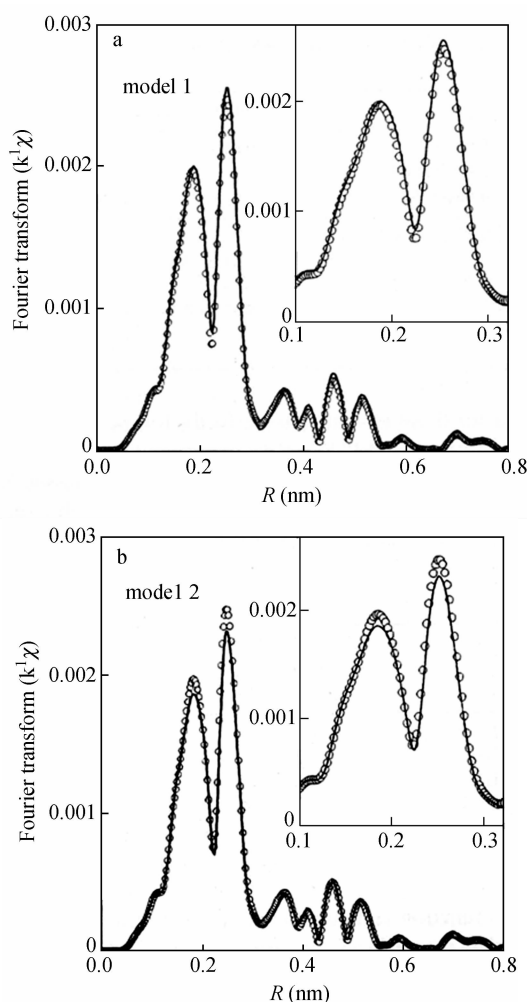


Fig. 6 Fourier transform of EXAFS for the Pd/POM sample (circles) compared with the Fourier transform of the linear combination EXAFS (solid line): (a) for model 1 assuming Pd-O, Pd-Cl and Pd-Pd shells and (b) for model 2 assuming Pd-N, Pd-Cl and Pd-Pd shells. The enhanced area containing near neighbour shells is shown in the inset. (Reproduced with permission from Ref. [19]; Copyright 2004 Elsevier B. V.)

变化显示了羧酸阴离子平均位置的变化,峰高度的明显增加和位置向低 R_F 转移显示了碳原子和非配位氧原子键长的统一性。

2.5 XAFS 技术在碳基材料及其他材料中的应用

碳基材料如金刚石、石墨、石墨氧化物^[40, 41]、碳氮化物^[42]等具备优异的性能和广泛的应用前景,如作为电池的阳极^[43, 44]、耐火材料^[45]、航空材料等。XAFS 技术在碳基材料应用广泛,包括碳纳米管^[46]、石墨烯^[47]、不定型碳^[48]、活性碳纤维^[49, 50],尤其在石墨^[51~56]领域有大量研究。Kiguchi 等^[50]最近以 NEXAFS 手段探测活性碳纤

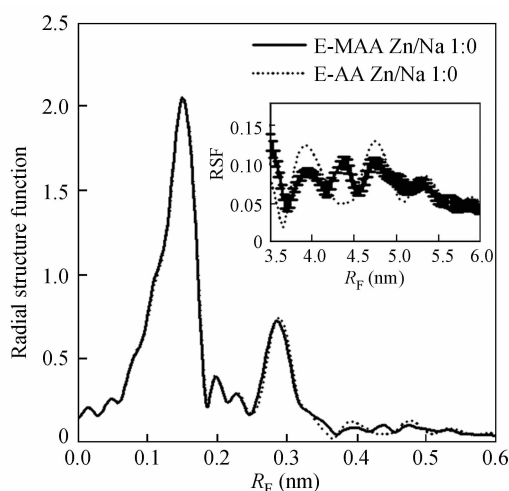


Fig. 7 Radial structure functions of a zinc-neutralized E-AA ionomer and a zinc-neutralized E-MAA ionomer. Error bars in the inset represent one standard deviation calculated from 12 different spectra (Reproduced with permission from Ref. [16]; Copyright 1999 American Chemical Society)

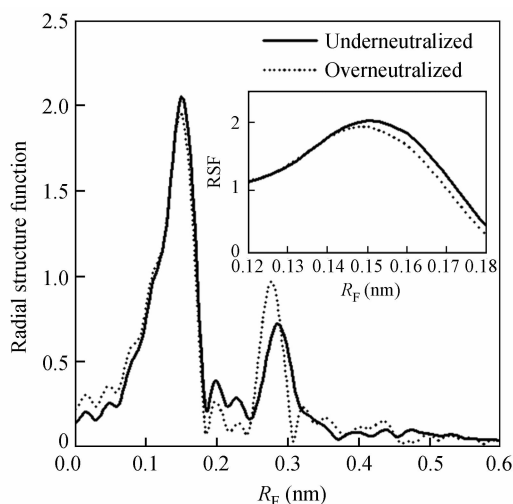


Fig. 8 Radial structure function of E-MAA neutralized with 57% of the stoichiometric amount of zinc compared to RSF of E-MAA overneutralized with zinc acetate dehydrate to 170% of stoichiometric. The inset highlights the shift of the first-shell peak position toward lower R_F with overneutralizations. (Reproduced with permission from Ref. [16]; Copyright 1999 American Chemical Society)

维 (ACFs) 及氟化活性炭纤维电子结构。

图 9 为室温 ACF、1190K 的 ACF 和高定向热解石墨 (HOPG) 的 NEXAFS 谱图。3 种样品都在 285.5 eV 和 291.9 eV 呈现了 2 个峰,归因于 $C1s-\pi^*$ 转移和 $C1s-\sigma^*$ 转移,箭头指示的峰应该归

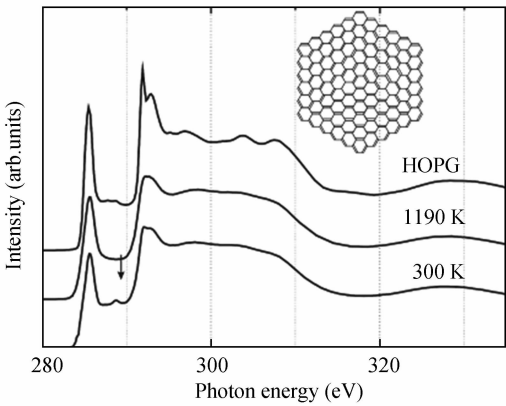


Fig. 9 Carbon K-edge NEXAFS spectra of ACF at room temperature, ACF heated at 1190 K and HOPG
The arrow indicates the position of additional peak (see text). Inset: the schematic structure model of nanographene sheet consisting of 216 carbon atoms in ACF (Reproduced with permission from Ref. [50] ; Copyright 2011 American Physical Society)

因于 ACF 外接的 C—OH、C—OOH 或 C—H 官能团. 图 10 为 3 种样品 NEXAFS 谱图的边前区.

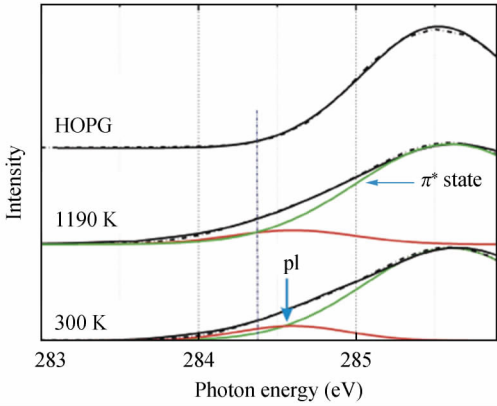


Fig. 10 The close-up of the pre-edge region of the NEXAFS spectra (thick black curves) and convoluted curve fit (thin black curves)
The deconvolution comprises two Gaussian peaks corresponding to the edge state p1 and π^* state, the vertical dot-dash line indicates the Fermi level of HOPG (284.36 eV). (Reproduced with permission from Ref. 50] ; Copyright 2011 American Physical Society)

图中可见 HOPG 的 π^* 峰宽 1.5 eV, 从高斯拟合中可见 ACF 的 π^* 峰同 HOPG 相同, 而增加了一个 p1 峰, 其在升温 1190K 后有所减小但是仍然存在, 说明 p1 来源于纳米石墨烯费米能级附近的电子态, 即纳米石墨烯片上的边区域. 而作者之前的磁性手段同 NEXAFS 谱图的结果结合, 解释了交换相互作用的局部旋转. 这就同时使用 NEXAFS 和磁性测试证明了纳米磁性边区域的存在.

另外 XAFS 技术也已应用于铁腈化物改性高分子^[57]、含碘高分子^[58, 59]、金属配位聚合物^[60, 61]和高分子反应^[62]以及高分子反应中的催化剂^[63]等高分子相关领域. 聚合物电解质配位结构研究^[64]也是 XAFS 技术在高分子领域应用的重要部分, 对于电池材料的研究发展具有重要意义. 而 XAFS 技术对简单有机轻元素分子^[65, 66]的研究, 比如可作为高分子材料结构单元的小分子^[67]分析, 对于研究复杂的高分子材料结构具有重要的参考意义.

3 展望

随着同步辐射光源的升级提高, XAFS 发展成为成熟的技术手段, 并可与其它探测手段联用同时进行原位反应研究, 在 高分子及相关材料领域发挥了巨大作用. XAFS 理论与数据分析仍可进一步完善, 如背底扣除等. 相对于金属材料, 同步辐射 XAFS 技术在 高分子材料方面的应用较少, 前期进行的一些研究工作主要集中于含金属元素的离聚物和聚合物电解质^[68], 尽管 XAFS 技术在 高分子领域运用还不是特别广泛, 可以预见此项技术在 高分子方向的应用范围和实验方法上还可以进一步拓展和提高. 我国同步辐射设备数量上 还远不能满足大量科研需求, 光源水平仍可以提高, 需建立更多线站以及配套实验设备, 发挥同步辐射高时间分辨与高空间分辨的优点, 供更多科研工作者实验研究. 相信随着 XAFS 技术的提高发展, 这一实验手段对 高分子材料结构研究会更加普及和成熟.

REFERENCES

1 Li Xiuhong(李秀宏), Huang Sheng(黄胜), Wang Yuzhu(王玉柱), Wang Jie(王劼), He Jianhua(何建华). Modern Physics(现代物理知识), 2012, 22: 20 ~ 28
2 Liu J X, Men Y F. Chinese J Polym Sci, 2013, 31(9): 1218 ~ 1224

- 3 Gholamian F, Ansari M, Abdullah M, Bataghva F, Ghariban-Lavasani S. *Chinese J Polym Sci*, 2013, 31(10): 1372 ~ 1381
- 4 Lu K. *Science*, 2010, 328: 319 ~ 320
- 5 Chen Wei(陈炜), Cong Yuanhua(丛远华), Hong Zhihua(洪执华), Su Fengmei(苏凤梅), Zhou Weiming(周韦明) Li Liangbin(李良彬). *Physics(物理)*, 2012, 41: 236 ~ 243
- 6 Wei Shiqiang(韦世强), Sun Zhihu(孙治湖), Pan Zhiyun(潘志云), Yan Wensheng(闫文盛), Zhong Wenjie(钟文杰), He Bo(贺博), Xie Zhi(谢治) Wei Zheng(韦正). *J Univ Sci Tech China(中国科学技术大学学报)*, 2007, 37: 426 ~ 440
- 7 Riggs-Gelasco P J, Stemmler T L, Penner-Hahn J E. *Coordin Chem Rev*, 1995, 144: 245 ~ 286
- 8 Hoffmann M M, Darab J G, Heald S M, Yonker C R, Fulton J L. *Chemical Geology*, 2000, 167: 89 ~ 103
- 9 Honma T, Oji H, Hirayama S, Taniguchi Y, Ofuchi H, Takagaki M. *AIP Conference Proceedings*, 2010, 1234: 13 ~ 16
- 10 Reich T, Reich T Y, Amayri S, Drebert J, Banik N L, Buda R A, Kratz J V, Trautmann N. *AIP Conference Proceedings*, 2007, 882: 179 ~ 183
- 11 Jr G E B, Catalano J G, Templeton A S, Trainor T P, Farges F, Bostick B C, Kendelewicz T, Doyle C S, Spormann A M, Revill K, Morin G, Juillot F, Calas G. *Physica Scripta*, 2005, T115: 80 ~ 87
- 12 Bare S R, Kelly S D, Ravel B, Greenlay N, King L, Mickelson G E. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 7702 ~ 7711
- 13 Koningsberger D C, Mojet B L, van Dorssen G E, Ramaker D E. *Top Catal*, 2000, 10: 143 ~ 155
- 14 Kuroda H, Ohta T. *J Synchrotron Rad*, 1994, 1: 91 ~ 94
- 15 Ohta T. *Physica B*, 1995, 208: 427 ~ 430
- 16 Grady B P. *Macromolecules*, 1999, 32: 2983 ~ 2988
- 17 Asakura K. *Catal Surv Asia*, 2003, 7: 177 ~ 182
- 18 Farrell K V, Grady B P. *Macromolecules*, 2001, 34: 7108 ~ 7112
- 19 Sobczak J W, Sobczak E, Drelinkiewicz A, Hasik M, Wenda E. *J Alloys Compd*, 2004, 362: 162 ~ 166
- 20 Takekoh R, Okubo M, Araki T, Stöver H D H, Hitchcock A P. *Macromolecules*, 2005, 38: 542 ~ 551
- 21 Smolentsev G, Soldatov A V, D'Acapito F, Polzonetti G, Fratoddi I. *J Phys: Condens Matter*, 2006, 18: 759 ~ 766
- 22 Lécayon G, Didier I, Viel P, Defranceschi M, Tourbillon G, Delhalle J. *J Phys Chem*, 1993, 97: 4777 ~ 4779
- 23 Ohta T. *J Electron Spectrosc*, 1998, 92: 131 ~ 137
- 24 Dhez O, Ade H, Urquhart S G. *J Electron Spectrosc*, 2003, 128: 85 ~ 96
- 25 Levina A, Armstrong R S, Lay P A. *Coordin Chem Rev*, 2005, 249: 141 ~ 160
- 26 Kikuma J, Tonner B P. *J Electron Spectrosc*, 1996, 82: 53 ~ 60
- 27 Boudou J P, Parent Ph, Suárez-García F, Villar-Rodil S, Martínez-Alonso A, Tascón J M D. *Carbon*, 2006, 44: 2452 ~ 2462
- 28 Ohta T, Seki K, Yokoyama T, Morisada I, Edamatsu K. *Physica Scripta*, 1990, 41: 150 ~ 153
- 29 Wang Y, Rafailovich M, Sokolov J, Gersappe D, Araki T, Zou Y, Kilcoyne A D L, Ade H, Marom G, Lustiger A. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 028303
- 30 Hennig C, Hallmeier K H, Szargan R. *Synthetic Metals*, 1998, 92: 161 ~ 166
- 31 Kikuma J, Warwick T, Shin H J, Zhang J, Tonner B P. *J Electron Spectrosc*, 1998, 94: 271 ~ 278
- 32 Winter I, Hormes J, Hiller M. *Nucl Instrum Methods Phys Res B*, 1995, 97: 287 ~ 291
- 33 Ouchi Y, Mori I, Sei M, Ito E, Araki T, Ishii H, Seki K, Kondo K. *Physica B*, 1995, 208: 407 ~ 408
- 34 D'Acapito F, Fratoddi I, D'Amato R, Russo M V, Contini G, Davoli I, Mobilio S, Polzonetti G. *Sensors and Actuators B*, 2004, 100: 131 ~ 134
- 35 Russo M V, Infante G, Polzonetti G, Contini G, Tourillon G, Parent Ph, Laffon C. *J Electron Spectrosc*, 1997, 85: 53 ~ 64
- 36 Chernov V A, Ivanova V N, Kozhevnikova A N, Mardezhova G A, Nikitenko S G, Nikiforov A A. *Nucl Instrum Methods Phys Res A*, 1995, 359: 250 ~ 253
- 37 Battocchio C, D'Acapito F, Smolentsev G, Soldatov A V, Fratoddi I, Contini G, Davoli I, Polzonetti G, Mobilio S. *Chem Phys*, 2006, 325: 422 ~ 428
- 38 Sobczak J W, Sobczak E, Kosiński A, Biliński A. *J Alloys Compd*, 2001, 328: 132 ~ 134
- 39 Grady B P, Moore R B. *Macromolecules*, 1996, 29: 1685 ~ 1690
- 40 Jeong H-K, Noh H-J, Kim J-Y, Jin M H, Park C Y, Lee Y H. *Europhys Lett*, 2008, 82: 67004
- 41 Liu P G, Xiao P, Xiao M, Gong K C. *Chinese J Polym Sci*, 2000, 18(5): 413 ~ 418
- 42 Jiménez I, Gago R, Albella J M. *Phys Rev B*, 2000, 62: 4261 ~ 4264
- 43 Sandí G. *J New Mat Electr Sys*, 2003, 6: 181 ~ 189
- 44 Zou Y Q, Wang C Q, Pan Q M, Zhao T, Wang L Z, Fang S B. *Chinese J Polym Sci*, 2002, 20(1): 77 ~ 80
- 45 Wang Z, Tang X Z, Yu Z Z, Guo P, Song H H, Du X S. *Chinese J Polym Sci*, 2011, 29(3): 368 ~ 376
- 46 Zhang Yong(张勇), Tang Yuanhong(唐元洪), Lin Liangwu(林良武), Zhang Enlei(张恩磊). *Trans Nonferrous Met Soc China(中国有色金属学会会刊)*, 2008, 18: 1094 ~ 1099
- 47 Jeong H K, Noh H J, Kim J Y, Colakerol L, Glans P A, Jin M H, Smith K E, Lee Y H. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 099701

- 48 Gago R, Jiménez I, Albella J M. *Surface Science*, 2001, 482: 530 ~ 536
- 49 Hsi H-C, Rood M J, Rostam-Abadi M, Chen S, Chang R. *Environ Sci Technol*, 2001, 35: 2785 ~ 2791
- 50 Kiguchi M, Takai K, Joly V L J, Enoki T, Sumii R, Amemiya K. *Phys Rev B*, 2011, 84: 045421
- 51 Wessely O, Eriksson O, Katsnelson M I. *Phys Rev B*, 2006, 73: 075402
- 52 Batson P E. *Phys Rev B*, 1993, 48: 2608 ~ 2610
- 53 Wessely O, Katsnelson M I, Eriksson O. *Phys Rev Lett*, 2005, 94: 167401
- 54 Brühwiler P A, Maxwell A J, Puglia C, Nilsson A, Andersson S, Mårtensson N. *Phys Rev Lett*, 1995, 74: 614 ~ 617
- 55 Weng X, Rez P, Ma H. *Phys Rev B*, 1989, 40: 4175 ~ 4178
- 56 Coffman F L, Cao R, Pianetta P A, Kapoor S, Kelly M, Terminello L J. *Appl Phys Lett*, 1996, 69: 568 ~ 570
- 57 Lisowska-Oleksiak A, Nowak A P, Wilamowska M, Sikora M, Szczerba W, Kapusta Cz. *Synthetic Metals*, 2010, 160: 1234 ~ 1240
- 58 Carmalt C J, Crossley J G, Knight J G, Lightfoot P, Martin A, Muldowney M P, Norman N C, Orpen A G. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1994, 2367 ~ 2368
- 59 Miki T, Oishi K, Nagamatsu S, Akatsuka T, Konishi T, Itatani T, Fujikawa T. *J Phys: Conference Series*, 2009, 190: 012117
- 60 Deshpande A P. *Physica B*, 1995, 208: 579 ~ 580
- 61 Chaboy J, Castro C. *J Non-Cryst Solids*, 1997, 212: 11 ~ 22
- 62 Wolf S E, Leiterer J, Pipich V, Barrea R, Emmerling F, Tremel W. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 12642 ~ 12649
- 63 Viswanathan R, Hou G, Liu R, Bare S R, Modica F, Mickelson G, Segre C U, Leyarovsky N, Smotkin E S. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 3458 ~ 3465
- 64 Linford R G. *Chem Soc Rev*, 1995, 24: 267 ~ 277
- 65 Fraxedas J, Lee Y J, Jiménez I, Gago R, Nieminen R M, Ordejón P, Canadell E. *Phys Rev B*, 2003, 68: 195115
- 66 Coustel R, Witkowski N. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 14102 ~ 14107
- 67 Carravetta V, Polzonetti G, Iucci G, Russo M V, Paolucci G, Barnaba M. *Chem Phys Lett*, 1998, 288: 37 ~ 46
- 68 Brian P G. *Microchem J*, 2002, 71: 267 ~ 279

XAFS Applications on Polymers and Related Materials

Hui-long Guo¹, Jia-yi Wang², Zhong-hua Wu^{2*}, Shi-chun Jiang^{1*}

(¹ *School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072*)

(² *Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049*)

Abstract polymer materials are a class of materials of great importance for their peculiar chemical-physical properties. The basic principles of X-ray absorption fine structure (XAFS) which is promoted by synchrotron radiation, including extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) and X-ray absorption near-edge structure (XANES) were introduced. Various XAFS methods were reviewed for applications in studies of polymers and related materials, including usual polymers, organometallic polymers, Pd-doped polymers, ionomers, carbon based materials, *etc.* These mentioned applications have showed the significance and advantage of XAFS in polymers and related materials field. It is confident that the promotion and growth in XAFS would bring more benefits in scientific research of polymers.

Keywords Polymer materials, X-ray absorption fine structure (XAFS), Atomic structures

* Corresponding authors: Zhong-hua Wu, E-mail: wuzh@ihep.ac.cn

Shi-chun Jiang, E-mail: scjiang@tju.edu.cn