

高分辨双晶 XRF 研究酞菁化合物 中硫杂质的化学态*

周淑琴 余建二 金祥凤

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

王庆广

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

关键词: 双晶 X-射线荧光光谱 (XRF), 无金属酞菁化合物, 杂质硫的化学态

酞菁化合物是一种大 π 键共轭体系的平面分子结构, 它以颜色鲜艳、化学稳定性和价格便宜等特点, 已在颜料工业上得到了广泛地应用. 随着高科技的发展, 酞菁化合物的应用进入静电复印的领域. 研究中发现: 酞菁化合物的晶体结构直接影响它的色泽、耐热性、稳定性以及光电导性. 在诸多的酞菁晶型中, β -型酞菁是比较稳定的一种, 其它晶型属亚稳态型. 近年来, 光敏性较好的 χ -型用于激光印刷机感光鼓的载流子产生层^[1].

用作静电复印中的酞菁粗颜料, 一般多为 α -型, 且含有大量的有机和无机杂质^[2], 经高温真空升华提纯后, 转变为 β -型. 有趣地发现: 其中的硫杂质对感光鼓的暗衰和感光灵敏度的影响不大, 但对光衰表面残余电位起主导作用^[1,3]. 这就是我们研究酞菁化合物中硫杂质化学态的原因和意义.

表 1 高分辨双晶 XRF 分析条件

Table 1 Experimental conditions of X-ray fluorescence spectrometry

Element spectra	SK α	Crystal	Ge[111] $\times 2(2d=6.5327\text{\AA})$
X-ray tube voltage	50kV	Detector	F-PC Gas flow counter
X-ray tube current	40mA	Sweep reg. (2θ)	110.8 $^\circ$ -111.795 $^\circ$
Light path	Vac.	Sweep step	0.005 $^\circ$
Sample Dia.	30mm	Sweep time step	2s
Decay	1/1	Room temp.	22.0-25.0 $^\circ\text{C}$
Slit	Wide		

1994-02-21 收到初稿, 1994-06-02 收到修改稿. 联系人: 周淑琴. * 中国科学院“八五”重大科研项目和国家自然科学基金资助项目

1 实验

本实验用日本理学高分辨双晶全自动 X-射线荧光光谱仪 (XRF), 端窗铑靶 X-射线管, ASC-48 自动样品交换器和 Retch 光谱研磨机. 有关的分析测量条件列于表 1.

测量试样为两种无金属酞菁化合物. No.1 是文献 [1] 中所述的经纯化的 1 号酞菁化合物. No.2 是德国 BASF 公司提供的 Heligen Blue L7560 无金属酞菁化合物, 经我们一次高温升华的无金属酞菁化合物.

2 结果与讨论

一般来说, 硫在化合物中能以四种化学态存在, 它们是 S^0 、 S^{2-} 、 S^{4+} 及 S^{6+} . 用高分辨双晶 X-射线荧光光谱分析酞菁中杂质硫的各种价态时, 首先必须对单一组份的已知含硫标样分别测定, 以确定各价态谱峰化学位移的情况. 本文选用光谱纯试剂亚硫酸钠和元素硫制成标准试样. 测得其正四价态硫 S^{4+} 的能量为 2297.37eV, 原子价态硫 S^0 的能量为 2296.75eV. 另外还测定了负二价态硫 S^{2-} 和正六价态硫 S^{6+} 的能量值分别为 2296.48eV 和 2297.78eV.

用本法对无金属酞菁中杂质硫的化学态进行分析, 测得 No.2 试样的双晶 X-射线荧光光谱如图 1 所示.

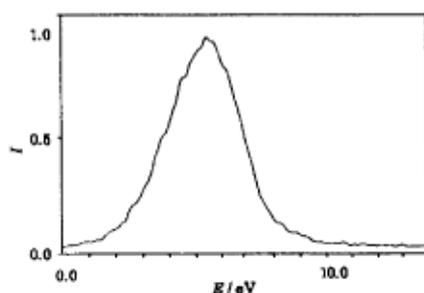


图 1 XRF 荧光光谱 (No.2 试样)

Fig.1 XRF Spectrum (Sample No.2)

Energy Max.: 2305.71eV

Energy Min.: 2292.07eV

Peak Pos.: 2297.55eV

其谱线的能级扫描范围为 2292.07-2305.71eV, 谱峰的能量为 2297.55eV, 这一数值介于 S^{4+} 与 S^{6+} 的能量之间, 而更接近于光谱纯标样亚硫酸钠中正四价态的能量 2297.37eV, 说明被测试样中主体硫可能是以正四价态存在的. 这一结果与以前我们用 XPS 测得的 No.1 酞菁试样中杂质 S 的价态是一致的 [4]. 从被测试样的双晶 X-射线荧光光谱图中可以看出, 它是一个比较规范的正态分布, 其硫的含量 (质量分数) 为 7.46×10^{-4} .

由于 No.2 酞菁试样中硫的含量较低, 质量分数为 2.00×10^{-4} . 因此 S 的信噪比较低, 峰亦较宽, 峰值能量位置接近于 S^{4+} 和 S^0 . 我们根据它的 XPS 结果, 认为 S 是正四价态较为合理. 说明用双晶 X-射线荧光光谱法分析硫的化学态灵敏度较高, 只要样品的含硫量大于千分之一时, 其噪声干扰较小, 分析结果具有较好的可靠性, 因此它成为一种有效的化学价态分析方法之一.

我们知道, 从酞菁的分子结构中找不到硫原子的存在, 而实验中发现, 杂质硫含量越高, 感光鼓的光衰表面残余电位越低 [1]. 表面残余电位是静电复印和激光印刷质量中的关键参数之一, 即硫杂质是以什么状态存在于酞菁材料中呢? 通过对杂质 S 的 XRF 和 XPS 价态分析 [4], 说明杂质硫主要是以正四价态存在于酞菁化合物中. 目前我们不排除杂质 S 以类似于亚砷基的形式存在, 更可能是吸附环境中的硫化物杂质, 在感光鼓的载流子产生

层 (CGL) 和载流子传输层 (CTL) 的界面间, 形成影响空穴输运的定域态. 杂质 S 究竟是怎样有助于光衰表面残余电位的降低, 还将有待于进一步深入探讨. 但弄清杂质 S 的化学态和它的来源, 从而能控制酞菁材料中杂质硫的含量来改善静电复印和激光印刷的性能, 将是非常有意义的工作.

致谢: 作者感谢中国科学院生态环境研究中心的谢光国和孟玲在试样测试中给予的协助. 同时感谢德国 BASF 公司为本实验提供的无金属酞菁原料.

参 考 文 献

- 1 Jin X F, Nakamura Y, Kutsuwada N, Hirose J, Kobayashi T. Effects of Impurity in Metal-free phthalocyanine photoreceptor, *Report of Researches Nippon Institute of Technology*, 1993, 23(1): 41
- 2 余建二, 金祥凤, 金顺子, 周淑琴. 酞菁化合物的纯化与杂质分析, 化学通报, 待发表.
- 3 刘世宏, 金祥凤, 周淑琴, 余建二. 含硫 χ -型无金属酞菁的 XPS 研究, 物理化学学报, 待发表.
- 4 Jin X F, Liu S H, Zhou S Q, Yu J E. The study of sulfur in metal-free phthalocyanine, *The 9th International Congress on Advances in Non-impact Printing Technologies/Japan Hardcopy'93*, (1993) P.656.

Study on Chemical State of Sulfur Impurity in Metal-free Phthalocyanine by XRF Spectrometry

Zhou Shuqin Yu Jianer Jin Xiangfeng

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Wang Qingguang

(*Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract The chemical state of sulfur impurity in metal-free phthalocyanine has been studied by high resolution double crystal X-ray fluorescence spectrometer, in order to understand that the rare concentration of impurity sulfur plays an important role in promoting the performance of double layered photoreceptor. The results obtained by high resolution double crystal X-ray Fluorescence Spectrometry and X-ray photoelectron Spectroscopy method showed good agreements, indicating the sulfur being in the chemical state of S^{4+} .

Keywords: Double crystal XRF, Metal-free phthalocyanine, Chemical state of sulfur