

过氧化物阴极的研究

宋 辉 杨名恪

(中国科学院长春光学精密机械研究所, 长春130022)

摘要 对过氧化物阴极的制备工艺进行了讨论。对过氧化物阴极的电子发射能力、抗轰击能力和寿命作了一系列的实验。实验结果表明,和现今广泛采用的三元碳酸盐氧化物阴极相比,过氧化物阴极具有激活反应速度快、分解时不产生 CO_2 、发射性能好、耐轰击、长寿命等优点,完全可以取代三元碳酸盐氧化物阴极而用于荧光灯中,特别适合于高速生产线中使用。

关键词: 阴极;过氧化物;抗轰击;寿命;激活;发射

1 前 言

将电能转换成光学辐射能的器件称为电光源。随着科学技术的进步和发展,电光源在人民生活、工农业生产、交通运输、国防、医疗卫生、文化娱乐等各领域中的地位越来越重要。

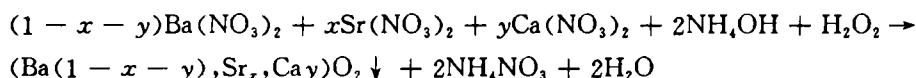
阴极是气体放电光源的一个重要部件。它对气体放电光源的性能(特别是寿命)有着决定性的影响。可以说大多数气体放电灯的损坏都是由阴极的性能变劣或失效而引起的。

这氧化物阴极是一种新型的氧化物阴极。过氧化物阴极具有激活反应速度快、分解时不产生 CO_2 气体、发射性能好、耐轰击、长寿命等优点,完全可以取代三元碳酸盐氧化物阴极而用于荧光灯中,特别适合于高速生产线中使用。

2 电子发射物质和电泳涂料的配制

2.1 阴极的电子发射物质

采用碱土金属盐法,制备过氧化物阴极的电子发射物质。反应方程式为:



所得的沉淀是过氧化物水合物,需加热以除去结晶水。这种方法的优点是:

(1)整个反应为均相反应,所用的反应物均为完全溶解的水溶液,因此,可得到较细的粒度;

(2)所用试剂均为分析纯,一些杂质的来源从反应物的选择中被杜绝,所以得到的产物的

纯度较高;

(3)沉淀生成的产物是混合晶体,与将三种反应物的机械混合相比,其功函数小,因而发射也就大,混合良好。

将按此法生成的电子粉用日本的扫描电子显微镜检测,通过相片可知,满足荧光灯的工艺要求。

2.2 抗轰击材料的选择和制取

衡量电子粉的好坏是由它的发射性能、蒸发性能和耐轰击性能决定的。为提高电子粉的耐正离子轰击能力,减少发射材料的蒸发,在上述制成的电子粉中需加抗轰击性材料。

在实验中采用二氧化锆(ZrO_2)作为电子粉的添加剂。主要原因是 ZrO_2 的热导率低,可降低阴极蒸发的速度。它的膨胀系数在 $1400^\circ C$ 时为 $5 \times 10^{-6} cm/^\circ C$,和钨相近,使涂层和灯丝结合紧密,使阴极经得住离子轰击,不易溅射,耐机械振动而不易脱落。而且, ZrO_2 与 BaO 反应时,生成锆酸钡($BaZrO_4$),有较好的耐正离子轰击能力,能降低阴极中间阻层的电阻,使涂层不易过热,从而达到抑制蒸发的目的。另外,锆酸钡影响在钨酸盐界面处由化学反应所释出的钡的扩散系数,而且锆酸钡容忍活性气体的存在。因此,电子粉增加 ZrO_2 后,阴极发射涂层的性能得到改善,寿命得以延长。

实验结果表明,三元盐的平均粒径小于 2μ 为好;三元盐粒度和 ZrO_2 粒度的比值大于3才合适。实验中制备的 ZrO_2 ,用日本电子扫描显微镜检测如图(1)。

实验中的 ZrO_2 添加量应加以控制。图(2)是 ZrO_2 加入量对发黑率的影响。

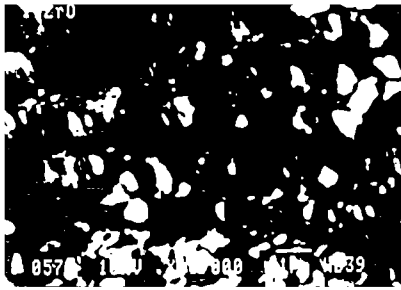


图1 ZrO_2 粒度检测

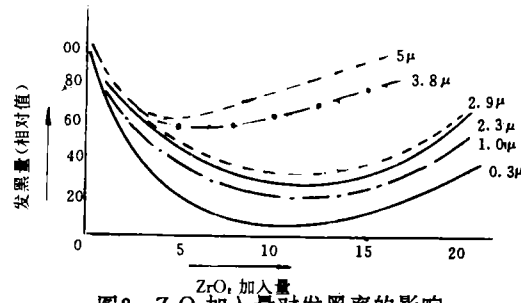


图2 ZrO_2 加入量对发黑率的影响

可见, ZrO_2 加入量在 $10 \sim 15\%$ 之间为好。实验中做了不同含量的试验,观察 ZrO_2 的最佳含量。

2.3 电泳涂料的配制

粘接剂的作用是使阴极涂层更好地粘附在基金属上,它在灯管的排气和阴极的激活时被除去。在阴极的制造中,一般采用把硝化纤维(硝棉)溶解在有机溶剂中的溶液作为粘接剂。为了使溶剂既有溶解硝棉的能力,又具有所需的蒸发速度,且能形成牢固薄膜。常用的溶剂是甲醇、丙酮和醋酸丁酯。

由于硝棉的残渣对阴极的寿命有影响,故硝棉的含量尽可能少,但为了保证粘附的要求,其含量也不宜少于阴极发射物质的 1% 。

阴极发射料浆的配制系指将已经制成的电子粉配制成悬浮液,以待涂敷到阴极基金属上。

阴极浆料的原料:电子粉、二氧化锆(光谱纯)、甲醇(分析纯)、丙酮(分析纯)、硝化棉溶液、醋酸丁酯。按一定比例配制,用电泳法涂敷在基金属上。原因是电泳法的优点是涂层结实,密度较大。

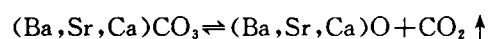
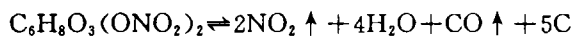
3 性能的测试和比较

3.1 阴极的分解与激活

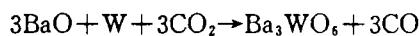
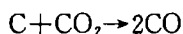
为使涂有电子粉的钨丝螺旋电极成为具有发射电子能力的氧化物阴极,需在真空中对其进行处理。第一步是在高温低气压的条件下使电子粉分解为金属氧化物,称为分解;第二步是使氧化物涂层内形成一定量的盈余金属钡原子,称为激活。

对于氧化物阴极,分解是将碱土金属碳酸盐分解成这些金属的氧化物。对于过氧化物阴极,分解是将碱土金属的过氧化物分解成其相应的氧化物。激活对于这两种阴极的目的均是一样的,都是将碱土金属氧化物的绝缘性破坏掉,并把它们变成具有电子导电性的半导体,这电子导电性是盈余的钡原子产生的。因此,激活过程的实质均是使涂层内尽可能产生大量的金属钡原子,并使这些钡原子向晶体内部和阴极表面扩散。

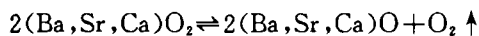
氧化物阴极分解过程中发生的化学反应:



伴随的相关化学反应为:



过氧化物阴极分解过程中发生的化学反应:



在这一反应过程中,由于氧化钡的熔点要高于放热反应所能维持的温度,涂层开始固化。产生了多孔状的氧化物涂层。反应生成的氧气一部分与硝棉分解时产生的自由碳生成一氧化碳被抽出灯管,另一部份与灯丝基金属钨发生反应生成一个中间粘接层。氧化物就是通过这个中间粘接层而牢固地粘附在钨丝基底上。这里应注意的是,钨丝基底仅在表面被氧化,这是因为它暴露在释出的氧气气氛中的时间很短。

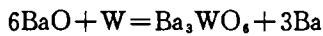
通常的三元碳酸盐是靠暂时性粘结剂(硝化棉)的作用粘附在钨丝基底上。当粘结剂通过加热分解除去,并接着进行的阴极激活处理后,唯一尚存的粘接作用就靠氧化物颗粒在激活过程中发生的微弱的烧结过程。当发射物质涂敷量增加时,这种粘接力就不足以使颗粒相互之间以及颗粒同基底之间粘附在一起,涂层受到震动时就会剥落,因此三元碳酸盐的涂量最多只能达6~7mg(30~40w),再多就要剥落。而以过氧化物作为电子发射物质的阴极与碳酸盐的不同。其特点是在发射物质涂层与基底灯丝间存在中间粘接层,它使钡、锶、钙氧化物的涂敷量可达50mg,是先前阴极的8倍。阴极寿命是与发射物质的数量成正比的,因此过氧化物阴极可大幅度提高寿命。

所谓中间粘接层是由具有发射性能的 BaWO_6 构成的,它不同于普通灯丝阴极中由于氧化钡发生还原反应而生成的 Ba_3WO_6 , 因为后者没有发射性能。这种具有发射性能的钨酸钡就其性质来说与陶瓷相似,它是由过氧化钡处于短暂的液态时同钨丝阴极基底起反应而生成的。图3是灯丝阴极截面,1是钨丝,2是 Ba_3WO_6 粘接层,3是多孔性氧化钡层。在基底和涂层上产生的自由钡可容易地到达阴极表面。

由于过氧化物阴极在分解过程中放出的杂质气体很少,所需的分解时间很短。实验发现,

分解时间仅为氧化物阴极的1/3。

经过排气和分解的阴极,在一定的温度下已能给出一些发射,但数值很小,须经进一步的激活处理。还原激活是将阴极加热到1200~1350℃,来自基金属的还原剂与涂层的BaO反应,生成自由钡:



只有钡原子的存生,才能在激活过程中将碱土金属氧化物由绝缘体变成半导体,在实验中选择合适的激活温度范围,使钡原子的还原和扩散足够迅速,而蒸发的过程又不太厉害。

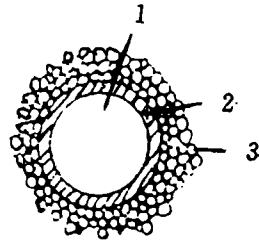


图3 过氧化物灯丝阴极的截面

3.2 阴极发射性能的测试

如果要测量发射电流,除了阴极以外,还需要另外一个电极,在这样的二极管系统内,通过在阳极上施加适当的正电压 V_A ,在阴极和阳极之间就可形成电流。

图4是二极管的特性曲线,是电子发射的一个重要特征。按照阳极电压的不同,可在特性曲线上划分三个不同的范围:减速场范围、空间电荷范围及饱和范围。适用于每个范围的有一个特殊的方程式。

减速场范围的电流密度:

$$I_r = A_0 S T^2 e^{(v-p)/KT}$$

空间电荷电流方程式:

$$I_{SP} = \frac{4 \sqrt{2} \epsilon_0}{9} \sqrt{\frac{e}{m}} \cdot S \frac{V_A^{3/2}}{d^2} \quad (2)$$

将常数代入得: $I_{SP} = 0.233 \cdot S \cdot (V_A^{3/2})/d^2$ 其中: S 是阴极的发射面积, d 是阴极和阳极间的距离。

饱和电流方程式:

$$\log I_r = \log I_s(0) + \frac{6.0}{T \sqrt{d}} \sqrt{V_A} \quad (3)$$

根据电路效率 η 的计算,灯稳定工作时位于特性曲线的空间电荷范围。对于一定的 S 、 d 和 V_A ,通过(2)式可得其发射电流。

但是,由于阴极的发射面积随涂层的变化而变化,更为严重的是发射面积很难测量,因此,实验中通过(2)式测发射电流是不可能的。为解决上述困难,将发射公式进行如下变形:

$$I_{SP} = 0.233 \cdot S \cdot \frac{V_A^{3/2}}{d^2}$$

$$\frac{I_{SP}}{S} = 0.233/d^2 \cdot V_A^{3/2} \quad (4)$$

(4)式中只需测 V_A 和 d 即可得到发射电流的密度。

实验结果如图5、6、7、8、9所示。

3.3 阴极寿命的测试

荧光灯标准中规定额定寿命为5000小时,为减少寿命实验周期,采用寿命加速实验方案。

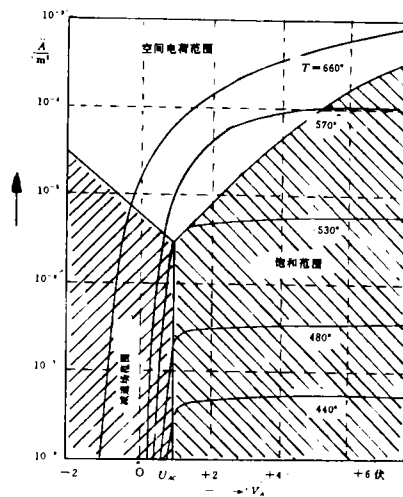


图4 特性曲线的三个范围

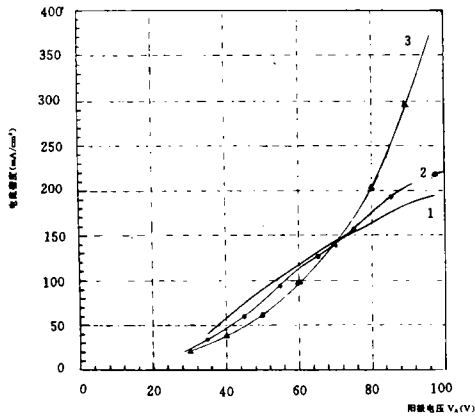


图5 氧化物阴极在不同工作温度下的发射曲线

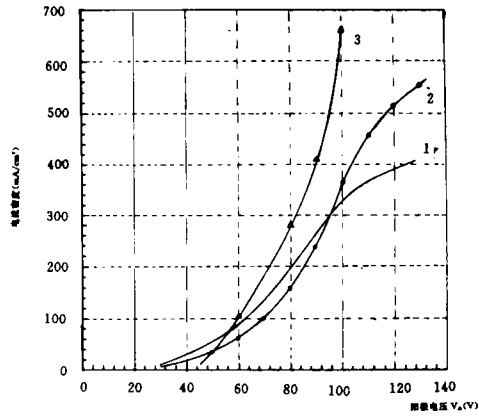


图6 过氧化物阴极在不同工作温度下的发射曲线

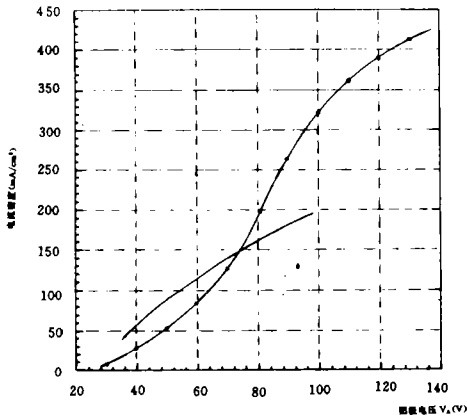


图7 两种阴极在同一工作温度下的发射曲线比较(90mA)

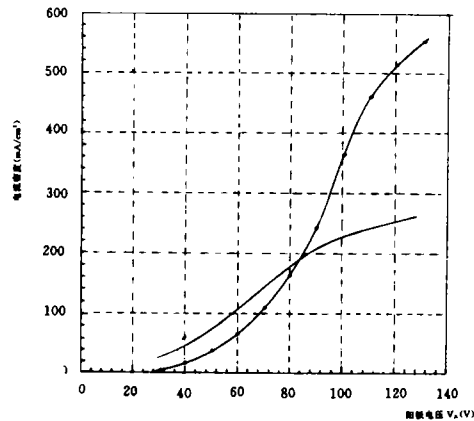


图8 两种阴极在同一工作温度的发射曲线比较(I=100mA)

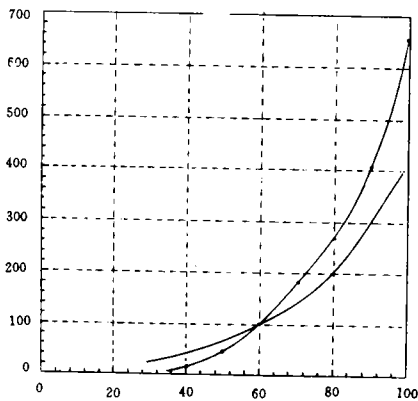


图9 两种阴极在同一工作温度的发射曲线比较(I=110mA)

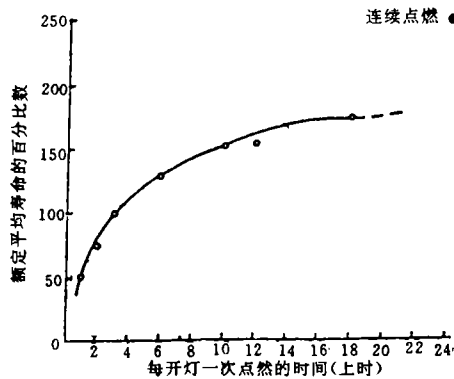


图10 寿命与每次点燃时间的关系

图10是寿命加速曲线,可以看出,增加开关次数,即可达到加速的目的。以抛物线方程对曲线做近似得: $T=0.5196\sqrt{t}$,两曲线的相对误差在1.7~2.1%间,完全可以用此方程代替加

速曲线。

实验条件:电源电压:220V,电源频率:50Hz

点燃时间:5min 熄灭时间:5min

根据数学推导,可得加速系数 $\tau=9.4861$,即正常工作点燃5000小时,加速后只需524小时即可。正常工作100小时、2000小时、3500小时后测光通量,过氧化物阳极的光衰分别为11.3%和17.6%,达到荧光灯的文件标准(20%和30%)。

从热点移动规律测荧光灯寿命:

以热点区域与原灯丝涂有电子粉的部份(称灯丝有效长度)之比的变化来表示热点区域的变化,观测结果列于表1和表2中。

表1 灯管在寿命过程中热点区域与灯丝有效长度比值的变化(氧化物阴极)

灯管工作时间(小时)	0	620	1408	3050	4320
热点区域与灯丝有效长度之比	1/17~1/18	1/11~1/12	1/8~1/9	1/6~1/7	1/4~1/5
电子粉损耗情况	完好无损	~1/11	~1/8	~1/6	~1/4

表2 灯管在寿命过程中热点区域与灯丝有效长度比值的变化(过氧化物阴极)

灯管工作时间(小时)	0	620	1408	3050	4320
热点区域与灯丝有效长度之比	1/17~1/18	1/14~1/15	1/11~1/10	1/8~1/9	1/6~1/7
电子粉损耗情况	完好无损	~1/14	~1/11	~1/8	~1/6

设热点区域/灯丝有效长度= N

则 $N=a \cdot e^{bt}$

式中 a 为常数,它等于寿命开始时热点区域与灯丝有效长度之比,这表明开始时热点越小寿命越长; b 也是一个常数,它与电子粉的固有性能和它所处的环境有关(单位为1/小时)

当 $t=0$ 小时, $N=a=\frac{1}{17} \sim \frac{1}{18} \approx 2.86 \times 10^{-2}$

当 $t=620$ 小时, $N=\frac{1}{11} \sim \frac{1}{12}$ 计算得 $b=6.77 \times 10^{-4}$

当 $t=1408$ 小时, $N=\frac{1}{8} \sim \frac{1}{9}$ 计算得 $b=5.13 \times 10^{-4}$

当 $t=3050$ 小时, $N=\frac{1}{6} \sim \frac{1}{7}$ 计算得 $b=3.25 \times 10^{-4}$

当 $t=4320$ 小时, $N=\frac{1}{4} \sim \frac{1}{5}$ 计算得 $b=3.14 \times 10^{-4}$

由于时间紧张,不能等到电子粉耗尽再做估算。故在此基础上,取 b 的平均值为 3.14×10^{-4} 。则得到指数方程:

$$N=2.86 \times 10^{-2} \cdot e^{3.14 \times 10^{-4} \cdot t}$$

预测荧光灯寿命时,对上式取对数得:

$$\ln N = \ln 2.86 \times 10^{-2} + 3.14 \times 10^{-4} \cdot t$$

$$\text{则 } t = (\ln N - \ln 2.86 \times 10^{-2}) / 3.14 \times 10^{-4}$$

当荧光灯寿命终时, $N=1$

$$\begin{aligned} \text{得 } t &= (\ln 1 - \ln 2.86 \times 10^{-2}) / 3.14 \times 10^{-4} \\ &= 11323 \text{小时} \end{aligned}$$

根据以上计算,估计到氧化物阴极的寿命11323小时。

同理,计算过氧化物阴极的寿命得过氧化物阴极的指数方程为:

$$N = 2.86 \times 10^{-2} \cdot e^{2.29 \times 10^{-4} \cdot t}$$

当 $N=1$ 时,过氧化物阴极的寿命为

$$t = (\ln 1 - \ln 2.86 \times 10^{-2}) / 2.29 \times 10^{-4} = 15526 \text{小时}$$

两种阴极的寿命比较得,过氧化物阴极的寿命比氧化物阴极的寿命长:

$$(15526 - 11323) / 11323 = 37\%$$

4 问题的分析与解决

在灯的制造中,普遍存在早期发黑问题,在实验中采用如下方法有效控制了发黑现象的产生:

(1) 加长预热时间,保证预热充分。即分解时将灯丝电流逐渐增加并停留足够的时间,以免温度突然升高,阴极突然膨胀产生开裂现象,甚至脱落,同时也避免分解时释放出的 CO_2 、 CO 、 O_2 等染质气体来不及抽走时进入高电流分解而产生小黑点;

(2) 保证通电分解彻底。通常灯丝中间部份电子粉分解充分而两端不足。为此,通电分解电流加到500mA后,在充入氩气保护的情况下,迅速将电流开到800~900mA 辉放1~2次,此时,灯丝两端电压降超过10伏并发生辉光放电,放电电流只通过灯丝两端而不通过灯丝中间部份,所以两端温度高于中间温度,两端的电子粉可得到充分的分解,有利于改善黄黑现象;

(3) 通电分解后到下管前抽气时间要适当,即要达到真空度的要求(6.7×10^{-2})Pa,又要避免时间过长而导致管壁冷却重新吸气。

参 考 文 献

- [1] G. 赫孟, S. 华庚纳著, 氧化物阴极. 第一卷, 北京: 商务印书馆, 1956
- [2] G. A. Haas, A. Shih, Basic Cathode Poisoning Phenomena due to O_2 , CO_2 and S. Appl. Surf. Sci., 1979, 2(2): 275-283
- [3] 复旦大学电光源实验室, 电光源原理. 上海: 上海人民出版社, 1977
- [4] K. H. Butler, Fluorescent Lamp Phosphors. The Pennsylvania State University Press, 1980
- [5] G. P. K. Chu, Journal of Illuminating Engineer Society, 1979, 8: 250
- [6] Emission Character of Oxide cathode. Sov. Phys-Tech phys, 1977, 22(6): 722-724
- [7] 谈荧光灯黄黑现象. 电光源, 1984, (5): 8-11
- [8] 紧凑型荧光灯阴极设计. 电光源, 1990, (3): 11-15

Study on Hyperoxide Cathode

Song Hui, Yang Mingke

(*Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics,*
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract

This paper discussed some making technology of hyperoxide cathode. The properties of cathode such as electron emission, anti-blast ability, life time were tested. The results indicated that hyperoxide cathode have better qualities than oxide cathode in following aspects: The velocity of activation is quick; There is no CO₂ gas was released during decomposition reaction; Good emission; Anti-blast ability; Long life-time etc. It can be completely used in light source, particularly in high speed production line.

Key words: Cathode, Hyperoxide, Anti-blast, Life time, Activity, Emission