

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 803 898 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

29.10.1997 Patentblatt 1997/44

(51) Int. Cl.⁶: **H01J 61/067**

(21) Anmeldenummer: **97106015.7**

(22) Anmeldetag: **11.04.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE DE ES FR GB IT NL SE

(30) Priorität: **24.04.1996 DE 19616408**

(71) Anmelder: **Patent-Treuhand-Gesellschaft**

für elektrische Glühlampen mbH

81543 München (DE)

(72) Erfinder: **Bauer, Klaus-Dieter**

81735 München (DE)

(54) Elektrode für Entladungslampen

(57) Die Erfindung betrifft eine Elektrode für Entladungslampen mit einem Elektronenemitter, der eine Bariumverbindung aus der Gruppe Bariumzirkonat (BaZrO_3), Bariumhafnat (BaHfO_3), Bariumtitanat (BaTiO_3) und Bariumcerat (BaCeO_3) sowie ein oder mehrere metallische Bestandteile enthält.

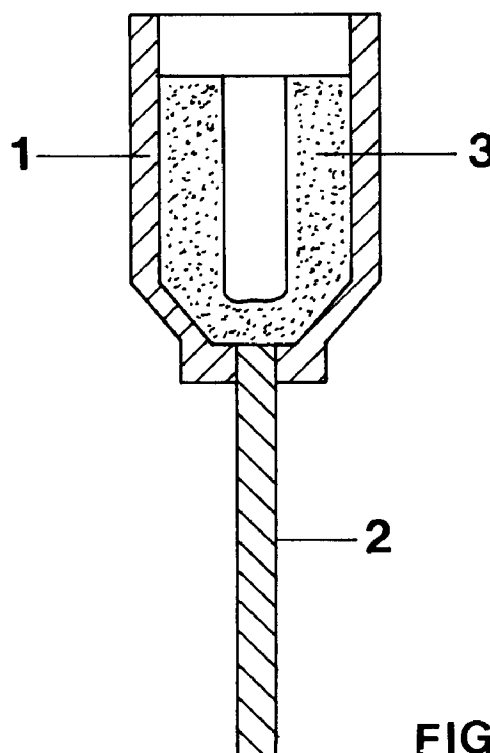


FIG. 1

EP 0 803 898 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Elektrode für Entladungslampen gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Eine derartige, in Niederdruckentladungslampen verwendete Elektrode ist beispielsweise auf den Seiten 137 bis 139 des Buches „Die Oxydkathode“, Band 2 von G. Hermann und S. Wagener, Johann Ambrosius Verlag, Leipzig, 2. Auflage (1950) beschrieben. Diese Elektrode weist eine stabförmige, zwei- oder dreifach gewendelte Elektrodenwendel aus Wolfram auf, die mit einem Elektronenemitter versehen ist. Der Elektronenemitter besteht standardmäßig aus einem Mischoxid, das Barium-, Strontium- und Kalziumoxid enthält. Dieser Standardemitter wird üblicherweise beim Aktivieren der in die Lampe eingesetzten Elektroden aus einer Emitterpaste mit 45 Molprozent Bariumkarbonat, 45 Molprozent Strontiumkarbonat und mit 10 Molprozent Kalziumkarbonat durch chemisches Zersetzen der Karbonate in die entsprechenden Oxide gewonnen. Nachteilig ist bei dieser Elektrode, daß die Emitterpaste vom Karbonat zum Oxid konvertiert werden muß, da das bei diesem Prozeß entstehende Kohlendioxid abgeführt werden muß. Außerdem besitzt diese Elektrode bei Verwendung in kaltstartenden, das heißt, ohne Elektrodenvorheizung zündenden Niederdruckentladungslampen eine zu geringe Lebensdauer. Ferner ist diese Elektrodenwendel aufgrund ihrer Geometrie und ihrer Abmessungen für den Einsatz in T1- und T2-Leuchtstofflampen nur bedingt geeignet.

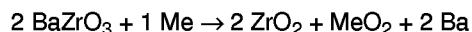
Die schweizer Patentschrift CH 449 117 offenbart eine gesinterte Elektrode für Gasentladungslampen, deren Elektronenemitter aus einer Mischung von Metallpulver mit Oxiden oder Peroxiden der Erdalkalimetalle hergestellt wird. Diese Mischung enthält vorzugsweise zwei Teile Oxide oder Peroxide der Erdalkalimetalle und ein Teil Metallpulver. Sie wird unter hohem Druck, ca. 1000-2000 kg/cm², in den Elektrodenkörper eingepreßt und anschließend gesintert. Als Oxid und/oder Peroxid wird in dieser Patentschrift explizit Bariumoxid genannt und als Metallpulver werden Zirkon, Tantal und Wolfram aufgeführt. Der Herstellungsprozeß dieser Elektrode ist vergleichsweise aufwendig und die Elektrode zeigt keine ausreichende Kaltstartfestigkeit.

Aus der europäischen Offenlegungsschrift EP 0 253 316 sind kaltstartfähige Elektroden für Niederdruckentladungslampen bekannt, die im wesentlichen aus einem halbleitenden Porzellan bestehen. Diese Elektroden enthalten als Hauptbestandteil ein oder mehrere Oxide der Elemente Titan, Barium, Strontium, Kalzium, Lanthan und Zinn. Außerdem weisen sie ein oder mehrere Zusätze aus der Gruppe Y, Dy, Hf, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Tb, Sb, Nb, W, Yb, Sc und Ta auf. Die Herstellung dieser Elektroden ist zu kostenaufwendig. Außerdem eignen sich diese Elektroden nur für Niederdruckentladungslampen mit vergleichsweise geringen Betriebsströmen von bis zu ca. 50 mA, aber nicht für Betriebsströme von mehr als 100 mA wie sie in konventionellen Leuchtstofflampen auftreten.

Es ist die Aufgabe der Erfindung, eine Elektrode für Entladungslampen bereitzustellen, die eine verbesserte Schaltfestigkeit und eine verbesserte Kaltstartfähigkeit besitzt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst. Besonders vorteilhafte Ausführungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Die erfindungsgemäße Elektrode ist mit einem Elektronenemitter versehen, der als Hauptbestandteil eine Bariumverbindung aus der Gruppe Bariumzirkonat, Bariumhafnat, Bariumtitanat und Bariumcerat enthält und außerdem metallische Zusätze, vorzugsweise aus der Gruppe Zirkon, Hafnium, Eisen, Nickel, Niob und Tantal aufweist. Diese Bariumverbindungen zeichnen sich durch ihre im Vergleich zu Bariumoxid hohe chemische Stabilität aus. Außerdem entsteht beim Aktivieren der erfindungsgemäßen Elektrode keine heftige Gasentwicklung wie bei den obengenannten Karbonatemitterpasten, da sich das Bariumzirkonat bzw. Bariumhafnat bzw. Bariumtitanat bzw. Bariumcerat während dieses Prozesses nicht zersetzt. Als besonders vorteilhaft hat sich Bariumzirkonat BaZrO₃ erwiesen. Es besitzt einen hohen Schmelzpunkt (ca. 2700°C) und ist insbesondere an Luft chemisch stabil und nicht hygroskopisch. Die metallischen Zusätze im Emitter wirken als Reduktionsmittel. Sie erzeugen im Bariumzirkonat bzw. Bariumhafnat bzw. Bariumtitanat bzw. Bariumcerat überschüssiges freies metallisches Barium, das dem Emitter halbleitende Eigenschaften und eine niedrige Elektronen-Austrittsarbeit gibt. Im Bariumzirkonat läuft die Reaktion dabei gemäß des nachstehenden Schemas ab:



Die Abkürzung Me im obigen Reaktionsschema steht für Zirkon oder Hafnium. Für die ebenfalls als Reduktionsmittel tauglichen Metalle Eisen, Nickel, Tantal und Niob und für die anderen Bariumverbindungen des erfindungsgemäßen Emitters lassen sich analoge Reaktionsgleichungen aufstellen.

Durch das überschüssige metallische Barium wird die Elektronen-Austrittsarbeit des Emitters von ca. 3 eV — dem Wert für Bariumzirkonat entsprechend — auf einen Wert von ca. 2 eV gesenkt. Der Anteil des Bariumzirkonates im Emitter beträgt dabei vorteilhafterweise 10 Molprozent bis 99 Molprozent während der Anteil der metallischen Zusätze zwischen 1 Molprozent und 90 Molprozent liegt. Besonders gut haben sich Bariumzirkonatanteile zwischen 40 Molprozent und 90 Molprozent sowie Anteile der metallischen Bestandteile in Höhe von 20 Molprozent bis 50 Molprozent bewährt. Bei diesen Zusammensetzungen des Emitters ist gewährleistet, daß die obengenannte Reaktion langsam genug abläuft, um ein vorzeitiges Erschöpfen des überschüssigen Bariums durch Aodampfen von der Elektrode zu verhindern. Die Reaktionsgeschwindigkeit der im obengenannten Reaktionsschema ablaufenden Reduktion läßt sich

auch durch die Zugabe von Oxiden zum Emitter positiv beeinflussen. Bei einigen bevorzugten Ausführungsbeispielen der erfindungsgemäßen Elektrode werden dem Emitter zur Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit vorteilhafterweise Zirkondioxid und/oder Kalziumoxid zugesetzt. Der Anteil dieser Oxide am Elektronenemitter kann dabei vorteilhafterweise bis zu 50 Molprozent betragen. Bei einem bevorzugten Ausführungsbeispiel wurde dem Emitter zur weiteren Senkung der Elektronen-Austrittsarbeit vorteilhafterweise Kalziumzirkonat beigemischt.

Bei einem der Ausführungsbeispiele wurde das Bariumzirkonat teilweise durch Strontiumzirkonat ersetzt. In diesem Fall entsteht neben dem freien überschüssigen Barium durch die metallischen Reduktionsmittel auch freies überschüssiges metallisches Strontium, das nach einem analogen Reaktionsschema, ähnlich wie oben für Bariumzirkonat beschrieben, die Elektronen-Austrittsarbeit des Emitters senkt und dem Emitter halbleitende Eigenschaften verleiht.

Die Korngröße der Emitterbestandteile hat ebenfalls Einfluß auf die im Emitter ablaufende oben erläuterte Reaktion, bei der das überschüssige metallische Barium gebildet wird. Sie liegt vorteilhafterweise zwischen 1 µm und 20 µm.

Die erfindungsgemäße Elektrode ist vorteilhafterweise als kaltstartfähige Becherelektrode, die ein becherartiges Gefäß mit einer daran befestigten Stromzuführung aufweist, ausgebildet. Dadurch kann die erfindungsgemäße Elektrode auch in T1- und T2-Leuchtstofflampen eingesetzt werden, deren rohrförmiges Entladungsgefäß nur einen Durchmesser von ca. 1/8 Zoll bzw. 2/8 Zoll, d. h., 3,2 mm bzw. 6,4 mm besitzt und daher keine Bestückung mit den üblicherweise verwendeten Stabwendeln erlaubt. Besonders gut eignet sich die erfindungsgemäße Elektrode auch zum Einsatz in kompakten Leuchtstofflampen, die mittlerweile als energiesparender Ersatz für die Allgebrauchsglühlampe im Handel erhältlich sind. Die erfindungsgemäßen Elektroden weisen eine hohe Schaltfestigkeit auf. Untersuchungen haben gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Elektroden mehr als 300.000 Kaltstarts überstehen, bei denen die Lampe nach jeweils 30 Sekunden ein- und wieder ausgeschaltet wurde. Bei den erfindungsgemäßen Becherelektroden ist der Emitter auf der Innenwand des becherartigen Gefäßes angebracht oder füllt bei einem besonders bevorzugten Ausführungsbeispiel die Zwischenräume einer Wendel, die im Inneren des becherartigen Gefäßes angeordnet ist. Die Wickelachse dieser Wendel verläuft dabei vorteilhafterweise parallel zur Becherachse, so daß die Wicklungen der Wendel mit Klemmsitz an der Becherinnenwand anliegen. Dadurch wird eine mögliche Schwärzung des Lampenkolbens durch abspatterndes und verdampfendes Emittermaterial minimiert. Das becherartige Gefäß der erfindungsgemäßen Elektrode besteht vorteilhafterweise aus einem hochschmelzenden Metall aus der Gruppe Niob, Tantal, Molybdän, Eisen und Nickel. Die im Becher angeordnete Elektrodenwendel wird vorteilhafterweise aus Tantal, Molybdän oder Niob gefertigt.

Nachstehend wird die Erfindung anhand mehrerer Ausführungsbeispiele näher erläutert. Es zeigen:

Figur 1 Die Gestalt der erfindungsgemäßen Elektrode gemäß der Ausführungsbeispiele 1 bis 4

Figur 2 Die Gestalt der erfindungsgemäßen Elektrode gemäß der Ausführungsbeispiele 5 bis 8

Figur 1 zeigt den Aufbau der erfindungsgemäßen Elektrode entsprechend den Ausführungsbeispielen 1 bis 4. Bei diesen Elektroden handelt es sich um eine Becherelektrode für eine T2-Leuchtstofflampe. Diese Elektroden besitzen ein becherartiges, aus Niob bestehendes Gefäß 1, in dessen Boden eine Stromzuführung 2 befestigt ist. Das becherartige Gefäß 1 wird aus einem Blech geformt, das über der Stromzuführung 2 zugequetscht wird. Der Außendurchmesser des becherartigen Gefäßes 1 beträgt ca. 2 mm, seine Höhe mißt ungefähr 3,5 mm und seine Wandstärke beträgt ca. 0,3 mm. Der Elektronenemitter 3 ist an der Innenwand des becherartigen Gefäßes 1 angeordnet.

Beim ersten Ausführungsbeispiel besteht der Elektronenemitter 3 aus 40 Molprozent Bariumzirkonat BaZrO_3 , das mit 30 Molprozent Zirkon Zr, 25 Molprozent Zirkondioxid ZrO_2 und 5 Molprozent Kalziumoxid CaO vermischt ist.

Gemäß des zweiten Ausführungsbeispiels besteht der Elektronenemitter 3 aus 40 Molprozent Bariumzirkonat BaZrO_3 , das mit 20 Molprozent Kalziumzirkonat CaZrO_3 , 20 Molprozent Zirkon Zr und 20 Molprozent Zirkondioxid ZrO_2 vermischt ist.

Die Elektrode gemäß des dritten Ausführungsbeispiels besitzt einen Elektronenemitter mit 50 Molprozent Bariumzirkonat BaZrO_3 , dem 30 Molprozent Eisen Fe und 20 Molprozent Niob Nb beigemischt sind.

Beim vierten Ausführungsbeispiel besteht der Elektronenemitter der erfindungsgemäßen Elektrode aus 90 Molprozent Bariumzirkonat BaZrO_3 , das mit 10 Molprozent Hafnium Hf vermennt ist.

Die Elektrode des fünften Ausführungsbeispiels besteht aus 48 Molprozent Bariumzirkonat BaZrO_3 , dem 17 Molprozent Strontiumzirkonat SrZrO_3 und 35 Molprozent Titan Ti hinzugefügt sind.

In der Tabelle sind die experimentell ermittelten Elektronen-Austrittsarbeiten für die Emitterkompositionen gemäß der Ausführungsbeispiele 1 bis 5 für verschiedene Temperaturen aufgelistet. Außerdem enthält die Tabelle entsprechende Vergleichswerte für den als Stand der Technik zitierten Standardemitter.

In Figur 2 ist der Aufbau der Elektroden gemäß der Ausführungsbeispiele 6 bis 10 dargestellt. Bei diesen Elektroden handelt es sich ebenfalls um kaltstartfähige Becherelektroden für eine T2-Leuchtstofflampe. Diese Elektroden weisen ein becherartiges, aus Niob bestehendes Gefäß 4 auf, in dessen Boden eine Stromzuführung 5 befestigt ist. Das becherartige Gefäß 4 ist aus einem ca. 0,3 mm dicken Blech geformt, das über der Stromzuführung 5 zugequetscht ist. Der Außendurchmesser des becherartigen Gefäßes 4 beträgt ca. 2 mm und seine Höhe mißt ungefähr 3,5 mm. Im

becherartigen Gefäß 4 ist eine zweifach gewendelte Wendel 6 aus Tantal angeordnet. Die Wickelachse dieser Wendel 6 verläuft coaxial zur Becherachse. Außerdem liegen die Wicklungen der Wendel 6 Hemmend an der Innenwand des becherartigen Gefäßes 4 an. Der Elektronenemitter 7 ist auf der Wendel 6 angeordnet und füllt die Zwischenräume zwischen den Wicklungen der Wendel 6 sowie die Zwischenräume zwischen der Wendel 6 und der Innenwand des becherartigen Gefäßes 4. Die Emitterzusammensetzungen der Ausführungsbeispiele 6 bis 10 stimmen mit den Emitterzusammensetzungen der Ausführungsbeispiele 1 bis 5 überein. Die Elektroden der Ausführungsbeispiele 1 und 6 sowie 2 und 7 usw. unterscheiden sich also nur im Aufbau, nicht aber im Elektronenemitter.

Bei allen Ausführungsbeispielen wurde für den Elektronenemitter Bariumzirkonat BaZrO_3 mit einer Korngröße von ca. $1,2\ \mu\text{m}$ verwendet. Die metallischen und oxidischen Zusätze wurden auf eine Korngröße von ca. $5\ \mu\text{m}$ gemahlen. Zur Aktivierung des Emitters wurden die erfindungsgemäßen Elektroden vor dem Einsatz in Lampen unter Inertgasatmosphäre geglüht.

Die Erfindung beschränkt sich nicht auf die oben näher erläuterten Ausführungsbeispiele. Beispielsweise können bei den oben erläuterten Ausführungsbeispielen das becherartige Gefäß 1, 4 auch aus Molybdän, Tantal, Nickel oder Eisen und die Wendel 6 aus Molybdän, Wolfram oder Niob bestehen. Als metallische Zusätze zum Elektronenemitter eignen sich neben Zirkon, Hafnium, Niob und Eisen auch Nickel, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram und Vanadium. Ferner können anstelle von Bariumzirkonat (BaZrO_3) auch die Bariumverbindungen Bariumhafnat (BaHfO_3), Bariumtitanat (BaTiO_3) und Bariumcerat (BaCeO_3) verwendet werden.

Tabelle

Experimentell ermittelte Elektronen-Austrittsarbeiten für die Emitterkompositionen gemäß der Ausführungsbeispiele im Vergleich zum Standardemitter		
Emitterkomposition gemäß Ausführungsbeispiel Nr.	Temperatur in °C	Elektronen-Austrittsarbeit in eV
1 und 6	750	1,96
	850	2,05
2 und 7	750	2,02
	850	2,14
3 und 8	850	2,31
	950	2,32
4 und 9	750	2,12
	850	2,20
	950	2,26
5 und 10	750	2,06
	850	2,13
	950	2,18
Standardemitter	750	1,93
	850	2,03

Patentansprüche

- Elektrode für Entladungslampen mit einem Elektronenemitter, der eine Bariumverbindung enthält, dadurch gekennzeichnet, daß die Bariumverbindung aus der Gruppe Bariumzirkonat (BaZrO_3), Bariumhafnat (BaHfO_3), Bariumtitanat (BaTiO_3) und Bariumcerat (BaCeO_3) stammt und daß der Elektronenemitter außerdem ein oder mehrere metallische Bestandteile enthält.
- Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bariumverbindung Bariumzirkonat (BaZrO_3) ist.

3. Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die metallischen Bestandteile aus der Gruppe Zirkon, Hafnium, Eisen, Nickel, Titan, Niob, Tantal, Molybdän, Wolfram, Vanadium und Chrom sind.
- 5 4. Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektronenemitter Zirkondioxid (ZrO_2) und/oder Kalziumoxid (CaO) enthält.
5. Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der aus der Gruppe Bariumzirkonat ($BaZrO_3$), Bariumhafnat ($BaHfO_3$), Bariumtitanat ($BaTiO_3$) und Bariumcerat ($BaCeO_3$) stammenden Bariumverbindung im Elektronenemitter 10 Molprozent bis 99 Molprozent beträgt.
- 10 6. Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des bzw. der metallischen Bestandteile im Elektronenemitter 1 Molprozent bis 90 Molprozent beträgt.
- 15 7. Elektrode nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Zirkondioxides (ZrO_2) und/oder des Kalziumoxides (CaO) im Elektronenemitter bis zu 50 Molprozent beträgt.
8. Elektrode nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der aus der Gruppe Bariumzirkonat ($BaZrO_3$), Bariumhafnat ($BaHfO_3$), Bariumtitanat ($BaTiO_3$) und Bariumcerat ($BaCeO_3$) stammenden Bariumverbindung im Elektronenemitter 40 Molprozent bis 90 Molprozent beträgt.
- 20 9. Elektrode nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des bzw. der metallischen Bestandteile im Elektronenemitter 20 Molprozent bis 50 Molprozent beträgt.
- 25 10. Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektronenemitter Kalziumzirkonat ($CaZrO_3$) enthält.
11. Elektrode nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Bariumzirkonat ($BaZrO_3$) teilweise durch Strontiumzirkonat ($SrZrO_3$) ersetzt ist.
- 30 12. Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Emitterbestandteile eine Korngröße zwischen $1\ \mu m$ und $20\ \mu m$ besitzen.
13. Elektrode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode eine Becherelektrode ist, die ein becherartiges Gefäß (1, 4) und eine daran befestigte Stromzuführung (2, 5) aufweist.
- 35 14. Elektrode nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das becherartige Gefäß (1, 4) aus einem der Metalle aus der Gruppe Niob, Tantal, Eisen, Nickel und Molybdän besteht.
15. Elektrode nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektronenemitter (3, 7) an der Innenwand des becherartigen Gefäßes (1, 4) angeordnet ist.
- 40 16. Elektrode nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrode eine Elektrodenwendel (6) aufweist, die innerhalb des becherartigen Gefäßes (4) angeordnet ist, wobei der Elektronenemitter (7) auf der Elektrodenwendel (6) und/oder in den Zwischenräumen der Elektrodenwendelwicklungen angeordnet ist.
- 45 17. Elektrode nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrodenwendel (6) mit Klemmsitz an der Innenwand des becherartigen Gefäßes (4) anliegt und die Wickelachse der Elektrodenwendel (6) parallel zur Becherachse verläuft.
- 50 18. Elektrode nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrodenwendel (6) aus einem der Metalle aus der Gruppe Tantal, Niob, Wolfram und Molybdän besteht.

