

灯用荧光粉与荧光灯 参 考 资 料

第 一 集

中国科学院长春物理所情报室

1983. 7.

74933.33
中国科学院图书馆

目 录

1. 卤磷酸盐的最佳化 (K.H. Butler)(1)
2. 卤磷酸盐荧光粉的均匀性 (粟津健三)(16)
3. 荧光灯中磷光体的老化 (W. Lehmann)(25)
4. 荧光灯的流明输出与吸附在磷光体上的气体之间的关系
(T. Moriwaki, T. Hashimoto)(33)
5. 影响荧光灯颜色的因素 (R. G. Young)(44)
6. 卤磷酸钙灯用荧光粉专题索引(52)

卤磷酸盐的最佳化*

K.H. Butler

(原美国西尔凡尼亚照明产品公司)

一种有前途的发光粉在实验室试制出来。又在制灯方面进行了试生产以后，提高质量（最佳化）的过程就开始了。这个过程涉及组分的改变、各组分的改进、灼烧条件的改变及表面处理方法的研究。对卤磷酸盐荧光粉的最佳化研究可算是最广泛的了，在本章中将对它的各步骤加以叙述，以说明某些工艺过程。其它的发光粉可能有其它的一套问题，但基本步骤是相同的。

图3.1 示出自改用卤磷酸盐后的二十年期间，Sylvania F40T12 冷白灯的流明输出逐渐提高。（美国国家标准局在1969年对工业提出了新的标准灯，因而所有的灯在测量的输出上降低了2.9%）。

灯的初始流明输出提高了34%，从2380提高到3200流明。同时，由于寿命的改进，在点燃3000小时后的亮度提高了45%。1965年以后，改进了寿命的灯在寿命的40%时，亮度有一个明显的下降。

在本章中描述的技术几乎全是Sylvania 研究和采用的技术。由于缺乏公开发表的资料，不能对其他厂家采用的技术进行完整的描述，但可以稍加评述。

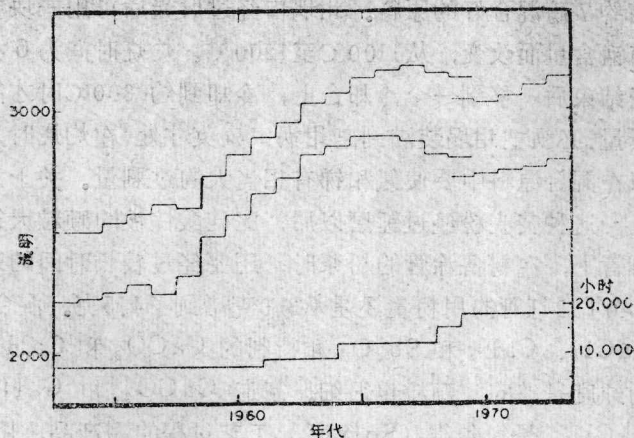


图3.1 从1953至1973年 F40T12型荧光灯流明输出和额定寿命的提高。标准冷白色。

3.1 卤磷酸盐发光粉的组分

卤磷酸盐发光粉是一种叫磷灰石的矿物的变种。磷灰石的理论组分是 $\text{Ca}_{10}\text{F}_2\text{P}_6\text{O}_{24}$ 。这种矿物的组分可以有很大的变化而结构的变化较小。在发光粉中，一小部份钙被第一种激活剂锶和第二种激活剂锰所取代。另一个变化是约有20%克分子的氟化物离子被氯化物离子所取代。随着锰含量的改变，发光粉的颜色可以从深蓝变到各种不同色

*译自：《Fluorescent Lamp Phosphor》(Pen. State Univ. Press, 1980) 第三章

调的白色，以至变到相当纯的橙红。

卤磷酸钙发光粉有两个典型的发光带，一个在蓝区，是由铈引起的；另一个在橙红区；是由二价锰引起的。增加锰含量时发光颜色的变化是压制蓝带增强红带。当增加氯化物含量时，两条发光带的峰向长波方向移动。

准确地控制发光粉的组分，用卤磷酸盐做的灯就可以发出相当于温度在 7500—2500°K 之间的白炽固体所发生的光的颜色。由于卤磷酸盐发光粉具这一特点，使它成为一种令人满意的灯用材料。此外它的混合组分很容易从廉价的原料中制取。而由汞弧放电的 185 和 254nm 辐射激发的光，量子效率很高。

3.2 用坩埚灼烧卤磷酸盐

最初在实验室研究卤磷酸盐的时候，发现它可以放在敞开的坩埚中烧，灼烧条件和烧硅酸锌铍的差不多。当引入氯化物取代部分氟化物使颜色偏移到所要求的值时，发现材料的体色变为粉红色，这是由锰的氧化引起的。如果在烧粉时冷却和都在坩埚上加盖，就可以消除这一缺点。

在制备和用大的箱式电炉，可以装 40 个直径 7 ¼ 英寸、高 12 英寸的坩埚。每个坩埚装约 7 磅混合好的原料。坩埚口经过磨光后可用一块磨平的二氧化硅片做盖。灼烧温度随锰含量而改变，从 1100°C 至 1200°C。灼烧时间为 6 小时。坩埚装入烧热的炉子，在灼烧结束后，移到一个冷却台上，冷却到约 300°C 时才能打开盖子。为了保证荧光粉的高质量，必须把坩埚装满到离坩埚口 ¼ 英寸处。在灼烧时，三氯化铈会因挥发而损失掉，所以在混合原料中要使氯和铈有相当大的过剩量。关于混合料，在后面第 3.5 节中再谈。

这种荧光粉经过锤磨以后，比硅酸锌铍的颗粒大得多，为了使它能牢固地粘附在灯管上，在制备涂管的粉浆时，还要经过较长时间的球磨。即使是经过了球磨，每支 F40T12 灯管的用粉量还是从 3.0 克增到了 4.5 克。混合的原料包括购买的商品 $MnCO_3$ 、 $CaCl_2$ 、 CaF_2 和 Sb_2O_3 和特制的 $CaCO_3$ 和 $CaHPO_4$ 。实验证明颜料级的 Sb_2O_3 的纯度是够的，颗粒也很细。制造 $CaCO_3$ 和 $CaHPO_4$ 用三种原料。一是工业纯的 $CaCl_2$ ，是索尔维 (Solvay) 工艺过程的副产品，用硫化物或重金属的丹宁酸沉积物很容易纯化。二是作为化肥生产的磷酸二铵，很容易买到，不含铁或其它重金属。三是工业纯的碳酸铵。用相当浓的溶液，把 $(NH_4)_2HPO_4$ 加到 $CaCl_2$ 中去，生成 $CaHPO_4$ ；把 $(NH_4)_2CO_3$ 加到 $CaCl_2$ 中去，生成 $CaCO_3$ 。适当控制沉淀的条件，很容易获得在合适范围内的粒度。这两种组分都是大批量沉淀、过滤、在旋转过滤器上洗净、放在盘中在电炉里烤干的。所得材料在混合前先锤磨。

由于 $CaCl_2$ 易潮解和具有腐蚀性，很快就被 NH_4Cl 取代作为氯源。白色灯的一种典型配方是：

组分	克分子比	离子比
$CaHPO_4$	3.00	4.73 Ca
$CaCO_3$	1.34	3.00 PO_4
CaF_2	0.39	0.78 F

NH_4Cl 0.35, Sb_2O_3 0.12, MnCO_3 0.12, CaCO_3 0.0001, CaF_2 0.0001, Sb_2O_3 0.06, Cl 0.35

其中 $\text{Ca} + \text{Mn} + \text{Sb} = 4.95$, $\text{F} + \text{Cl} = 1.13$ 偏离理论配比值 5.00 和 1.00 相当多。其选择是由第 3.3 节中所讨论的实验结果所决定的。以公制为基础, 上表中所列的混合物总重量是 625 克左右, 或 1.4 磅。在投产时, 根据具体的混料罐大小, 乘适当的倍数即可。为一批新材料投产前的试验, 一次可混合 50 磅。实际生产时, 一次可混合 3000 磅。如用坩埚灼烧时, 材料从与坩埚接触的外层逐渐向内加热, 化学反应的发生是从外层直到中心。结果使首先在外层形成的卤磷酸钙受到从材料较深处产生出来的水汽和氨的作用。如果在烧了一半时间后就把坩埚从炉中取出, 然后把这个烧结块弄碎, 就会发现中心是一种呈蓝色的材料, 其中含有价态较高的锰而不是我们希求的二价锰。也会含有一些焦磷酸钙, 在极端条件下还会有未分解的 CaHPO_4 。在第 3.3 节中将介绍一些均匀灼烧的方法。

3.3 早期的实验研究

最初的卤磷酸盐研制工作是根据一篇英国专利说明书¹, 其中只讲了实验室的制备方法。而且所要求的各组分制备方法对大规模生产说来是极难做到的。在过去实验室试制磷酸盐荧光粉的基础上, 提出了上一节中提到的材料和组分。首先碰到的问题是测定变化着的过量磷酸盐对亮度的影响, 以及测定发给定光色所需的 F、Cl 和 Mn 的恰当含量。这些问题都是用试验一失败一再试验的办法解决的。也就是用一系列不同组合比例的试样来做试验的办法解决的。

确定了混合比例以后, 再定灼烧时间和温度, 然后烧制每批 25 磅的粉做涂管试验。用这些试验粉研究了粉浆的制备方法。在这初始阶段, 人们很快就认识到这种材料和硅磷酸盐荧光粉大不相同。烧结温度高时会形成极硬的硬块, 每支 40 瓦的灯管涂粉量达到 10 克, 而硅酸盐粉则不到 3 克。

人们也发现卤化物的量和阳离子与磷酸根的比例要求十分严格。在灼烧的混合物中, 过量的卤化物离子的总量低达 4.95 可避免 Mn 被排出, 而这在达到化学配比时本会发生的。

在卤磷酸盐荧光粉烧成之前, 混合组分之间的化学反应是相当复杂的。在 300°C 以下 NH_4Cl 与 CaCO_3 反应而生成 CaCl_2 。在 470°C 时, Sb_2O_3 氧化为 Sb_2O_4 , 同时放出相当的热量。在 400°C 时 MnCO_3 分裂为 MnO 。 MnO 和 CaO 同时与 Sb_2O_4 反应, 在 800°C 以下形成不同的铋酸盐。在 450°C 时, CaHPO_4 脱水, 释出 H_2O , 形成焦磷酸钙的低温形态, $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 在 750°C 时转换为 $\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 。尽管在 CaHPO_4 失水的过程中内部的化学键普遍重新取向, 焦磷酸盐的颗粒却仍然保持 CaHPO_4 的外形和大小, 而且在很大程度上决定最后烧成的卤磷酸盐的颗粒大小。涉及 CaCl_2 、 CaF_2 、 CaCO_3 和 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 的反应, 在 CaCO_3 的正常分解温度以下就开始了。有实验证明焦磷酸盐是在 700°C 以下形成的。同时形成的铋酸盐在高温下分解, 激活剂进入卤磷酸盐晶格, 形成了荧光材料。如果加入的 Sb_2O_3 量大, 把

烧成的卤磷酸盐溶解在盐酸或硝酸中时就会发现有 CaSb_2O_7 沉淀。

如果在 1000°C 以上继续灼烧，颗粒就会变大，同时亮度也提高。从这些粉的红外光谱可以看出由于 PO_4 的吸收带变窄，说明在开始形成时晶格有畸变，在高温下则变得比较规则。在1948—1955年期间，所有研究荧光粉的实验室都研究了上述的反应和许多其他可能发生的反应。所发表的比较重要的数据可以在 Butler 等人 and Wanmaker 等人发表的文章和 Hoekstra 的论文中找到。从用坩埚烧制的卤磷酸盐只要含锰，在日光下看起来总有一点点浅红的颜色。人们认为这可能是由于锰在表面氧化而产生的颜色，于是引起了对表面处理的研究，在研究中发现用稀的酸溶液处理后洗涤并用稀的氢氧化铵溶液处理，可增加灯的流明输出。初始光输出稍有增加的同时，寿命也延长了不少。Homer 等人在1956年发表的一篇文章³描述了这个结果。

既要酸处理又要碱处理是一个出乎意外而且没有解释的特点。只用 NH_4OH 洗涤对亮度和灯的性能没有影响。只用 HCl 洗则会使灯的流明数降低，但如果接着用 NH_4OH 洗，灯的流明数就会增加。

涂管用的粉浆是按照第五章中的描述制备的，把荧光粉和有机载体放在球磨机里磨，直到较大的颗粒磨碎了，使涂管后的粉层在灯点亮后看起来很均匀。早先的荧光粉需要磨好几个小时，使流明输出有很大的下降。对球磨过程的研究证明了当时的粉粒上限是 $30\mu\text{m}$ ，有 1% 这样的粗颗粒就能看到点亮的灯管里有黑点。烤管后粉的粘附情况部份地决定于球磨的情况。如果球磨不够，有时候会使面积大到 $\frac{1}{4}$ 英寸的粉层剥落。在研究球磨的过程中发现，如果测磨过的发光材料，亮度的损失很小，但经过涂管烤管后再测，损失就大得多了。在极少的情况下，粉相当硬，球磨反会增加亮度，但烤管后还是降低了。在实验中颗粒大小与流明输出的关系推动了对粉层光学的理论研究，从而指出了进一步研制的方向。关于这部份理论见第 7 章。

在上述的早期实验工作的带动下，逐渐地发展了现行的制备工艺，如以下各节所述。

3.4 各组分的制备

前面已经提到过，为了控制杂质含量和荧光粉的粒度，通常要制备 CaF_2 、 CaCO_3 和 CaHPO_4 用作荧光粉的组分。碳酸钙以三种晶体结构稍有不同的形式存在。用它们的矿物学名称区分：方解石、球霏石、霏石。虽然通过选择不同的沉淀温度、酸碱值和煮解时间可以制备三种中的任意一种，但正如 Wray 和 Daniels 指出的那样，方解石形式是最容易制备的。

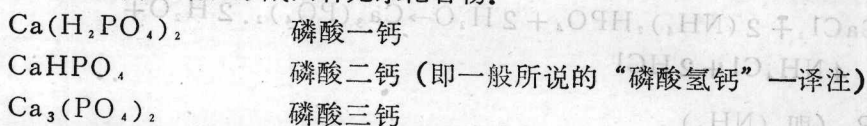
所用的两种原料是氯化钙和二碳酸铵。氯化钙必须经过挑选，重金属杂质和钠的含量要低。这种化工产品往往是用索尔维工艺制造二碳酸钠的副产品，因而钠含量往往较高。应溶解于水中，制成约为克 3 分子/立升的 CaCl_2 溶液，用加硫化铵后过滤的办法提纯，用过氧化氢处理，除去过剩的硫化物。

第二种原料虽然是按二碳酸铵售的，实际上它是氨基甲酸铵-重碳酸的复盐，分子式为 $\text{NH}_4\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4\text{HCO}_3$ 。用水溶解后加氢氧化铵，使 NH_3/CO_2 的克分子比达 3.5:1.0 或更高。比 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 的理论值 2.0:1.0 要高得多。这样就保证了氨基甲酸铵向碳酸铵转化。两种原料的溶液都加热到 50-80°C，然后把碳酸盐溶液徐徐加入氯化钙溶液。加入的速度和温度、完全混合后保持的时间都要视沉淀罐的具体条件由经验决定，以生成粒度符合要求的产品。溶液中留有少量过剩的钙；不是完全沉淀。这种工艺过程能生成钠含量低的产品。颗粒度约为 10 μm ， σ_g 为 1.3—1.6。 σ_g 是标准偏差值，将在第 7 章中讨论。

碳酸钙煮解之后，在转鼓式过滤器上用洗涤水喷洗的方法过滤。洗过的湿粉放在旋转式真空干燥器中干燥以免形成硬团每批含 CaCO_3 2000 磅以上。

球霏石和霏石的沉淀较难控制，而且这类材料一般结晶较差，钠含量也较高，用这两种形式的制造的 CaCO_3 卤磷酸盐荧光粉在灯中的性能较差。

钙与正磷酸盐离子结合形成四种无水化合物：



$\text{Ca}_{10}\text{P}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 或羟基磷酸钙除了这些无水材料外，还有水合物。磷酸一钙是一种水溶性材料，磷酸三钙和羟基磷酸钙可能形成一种组分不明的胶凝状的沉淀，干燥以后结成很硬的块，无水 CaHPO_4 则不同，可以根据生产荧光粉的需要而控制颗粒度分布。无水 CaHPO_4 以其矿物学名称 monetite 作为特征命名。它的水合物的化学式是 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，对应于矿物“含水磷灰石”（brushite）。 CaHPO_4 的常用缩写是 DCP，在适当的上下文中也有叫“双钙”（Dical）的。它的水合物缩写为 DCPH。前面提到的磷酸一钙缩写为 MCP，磷酸三钙为 TCP，羟基磷酸钙为 HA 或 HAP。对于制造高质量的卤磷酸盐荧光粉来说， CaHPO_4 是最重要的组分。它在荧光粉中占的份量最大，而且其他组分的离子看来都迁移到这种磷酸盐的颗粒中去，因此它就控制了荧光粉在烧制初期的大小和形状，到后期两个或更多的颗粒可能结在一起，形成紧紧相连的一团或甚至重新结晶成一个较大的颗粒。

在常用的基础教材中很少提到制造纯的、结晶良好的、符合化学配比的 CaHPO_4 所涉及的问题，只是提到它是在高温下沉淀的，而它的水合物 DCPH 是在室温下沉淀的。

因为磷酸的分阶段离解而使磷酸盐的溶液化学变得很复杂。磷酸盐化合物的溶液含有 H_2PO_4^- ， HPO_4^{2-} ， PO_4^{3-} 的平衡混合物。 H_3PO_4 的离解常数是：

$$K_1 = 7.51 \times 10^{-3}$$

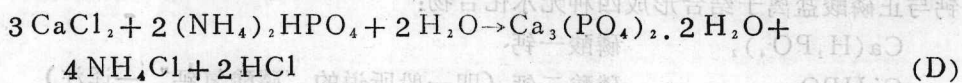
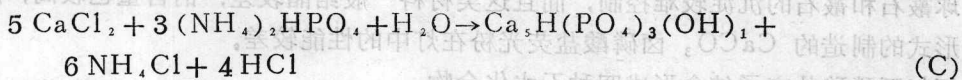
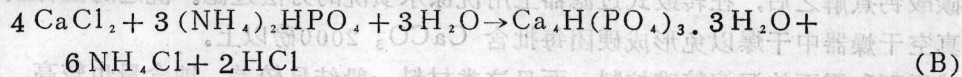
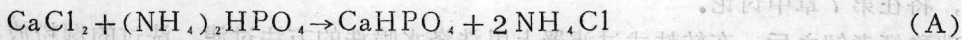
$$K_2 = 6.33 \times 10^{-8}$$

$$K_3 = 4.73 \times 10^{-13}$$

用这些常数我们可以得到 1 克分子/立升的 H_3PO_4 溶液，含有大约

离子	克分子/立升
H ⁺	0.0829
H ₂ PO ₄ ⁻	0.0828
HPO ₄ ²⁻	7.24 × 10 ⁻⁵
PO ₄ ³⁻	5.85 × 10 ⁻⁹

当 CaCl₂ 和 (NH₄)₂HPO₄ 溶液混合时，由于可能生成多种难溶物质而使这里的化学问题更加复杂。可能的反应有：



当 DAP (即 (NH₄)₂HPO₄) 溶液加到 CaCl₂ 溶液 (二者均含 2.0 克分子/立升) 中去时，pH 值的变化见图 3.2。两种溶液都加热到 40°C。

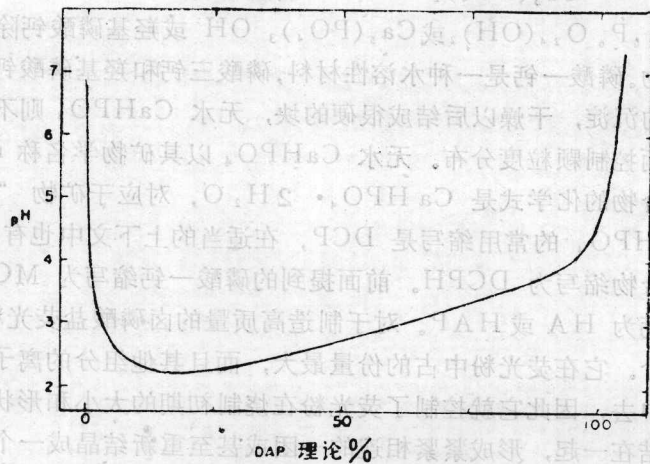


图3.2 在磷酸二钙与CaCl₂之间产生沉淀反应期间的酸碱值变化

磷酸二钙 (DCA)、磷酸八钙 (OCP)、羟基磷酸钙 (HAP) 和磷酸三钙 (TCP) 的溶度积是：

	基础：一个分子量	基础：一个钙离子
DCP(A)	2.77 × 10 ⁻⁷	2.77 × 10 ⁻⁷
OCP(B)	1.25 × 10 ⁻⁴⁷	1.88 × 10 ⁻¹²
HAP(C)	4.8 × 10 ⁻⁵⁹	1.40 × 10 ⁻¹²
TCP(D)	1.20 × 10 ⁻²⁹	1.43 × 10 ⁻¹⁰

很明显，当钙浓度和pH值高时，TCP 或 HAP 会首先沉淀，而释出的 HCl 会使 pH 值下降。因此开始时的沉淀会是我们需要的 CaHPO₄，但其中有少量的羟基磷酸钙

(HAP) 或磷酸三钙 (TCP)。在高温沉淀时, HAP 和 TCP 往往会包在生长的 DCP 晶体中, 结果生成物的 Ca/PO_4 比就高于理想配比 1.0:1.0。如果反应达到很高的最终 pH 值, 可能会生成 HAP。

制造 DCP 的原料是 CaCl_2 和 DAP, CaCl_2 前面已经讨论过了。DAP 商品是作为一种化肥的组分出售的, 而且可以得到几乎没有杂质的 DAP。它的基本材料是磷灰石, 是矿物形式的羟基磷酸钙。有一种制造磷酸的工艺过程是将磷灰石和焦炭、砂子混合后在电炉中加热, 元素磷挥发并燃烧生成 P_2O_5 。 P_2O_5 与水反应生成很纯的磷酸。这种磷酸再与氨反应生成高纯的 DAP。另一种制造磷酸的工艺是使磷灰石与硫酸反应, 使磷酸与硫酸钙分离。这样生成的磷酸纯度很低。这种湿法生产的 DAP 不能用来制造荧光粉, 因为它的铁含量太高。

因为 CaHPO_4 很重要, 它成为反复研究的课题。先经过试制车间试生产再改进生产方法。下面按改进的历程讲四种类型的磷酸二钙 (DCP)。

I 型 DCP 的生产是从 1948 年开始的, 随后有好几年都以下述方法为标准的生产法: CaCl_2 和 DAP 两种溶液的浓度都是 2 克分子/立升, 它们的加热温度是 90°C 。DAP 以相当快的速度连续流入 CaCl_2 。用一种玻璃衬里、蒸汽封护的大罐, 加上缓慢旋转的搅拌桨进行混合。当 pH 值达到 4.9 时就停止加入 DAP。沉淀出来的无水 DCP 用倾析法洗涤几次后过滤。在鼓式过滤器上再洗。过滤后的沉淀物放在盘子上, 在炉内烘干。I 型 DCP 的粒度分布范围很宽, 而且保留了 CaCl_2 中的少量钠。它也不符合化学配比, Ca/PO_4 比是 1.0 至 31.08:1.00。

1955 年人们已经知道烧成的荧光粉在某种程度上受组分中 DCP 的形状和大小的控制。通过红外吸收发现偏离化学配比是因为有羟基磷酸钙或磷酸八钙存在, 精确的化学测试结果表明有 10% 比较碱性的磷酸盐存在。经过实验室和试制车间试制, 1958 年制成一种改进的 DCP 并投入生产。

II 型 DCP 与 I 型的主要区别在于溶液的浓度和添加的方法。 CaCl_2 的浓度降到 0.8 克分子/立升, DAP 的浓度仍保持在 2.0 克分子/立升。热的 DAP 溶液通过一条钻了孔的管子沿着反应罐的径向加到 CaCl_2 溶液里去, 这样就能分布得比较均匀。洗涤和过滤的工艺也改变了。II 型的 DCP 比 I 型的粒度均匀一些, 结晶形状也好。但是仍然不符合化学配比, 因为有羟基磷酸钙存在。

1961 年随着 III 型 DCP 的试制又有了新的变化。不用太热的溶液, 温度降到 50°C 以下。精确地控制温度和浓度, 沉淀出结晶很好的 DCPH。这种含水结晶似乎是排斥钠的, 因此钠杂质就少了。这种 DCPH 沉淀经过洗涤重新悬浮, 加 HCl 调 pH 值到 4.0 以下。加热, 使 DCPH 逐渐溶解, 生成新的无水 DCP 结晶, 在这个转换过程中 pH 值逐渐降低到 3.5 以下。由于钙和磷酸根浓度都低, 如果有羟基磷酸钙存在, 就会溶解而转换为 DCP。III 型 DCP 接近化学配比, 钠含量低, 通过工艺过程的改变可以控制结晶的大小和形状。

后来, 这种工艺采用了连续制备含水 DCPH 的方法而得到了进一步的改进, 产生 IV 型 DCP。两种溶液在非常仔细的控制下流入一个进行充分搅拌的小罐, 从小罐溢出的混合溶液流入贮存罐, 生成更均匀的 DCPH 晶粒, 随着精确控制流速和溶液浓度而控制了

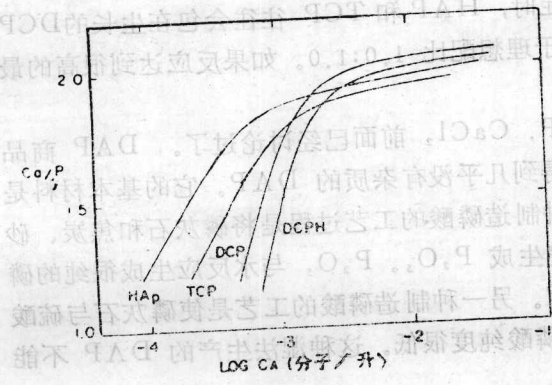


图3.3 在羟基磷酸钙(HAP)、磷酸三钙(TCP)、无水磷酸二钙(DCP)、含水磷酸二钙平衡中的钙磷比。

衡溶液的 pH 值。酸的浓度范围是从 0.0001 至 0.050 克分子/立升。四种磷酸盐在溶液中的 Ca/PO_4 比大约都是 2.0；如果钙浓度在 0.005 克分子/立升以上，(原文如此——译注)溶解量较低，在 25°C 时测量， Ca/PO_4 比就决定于固相的

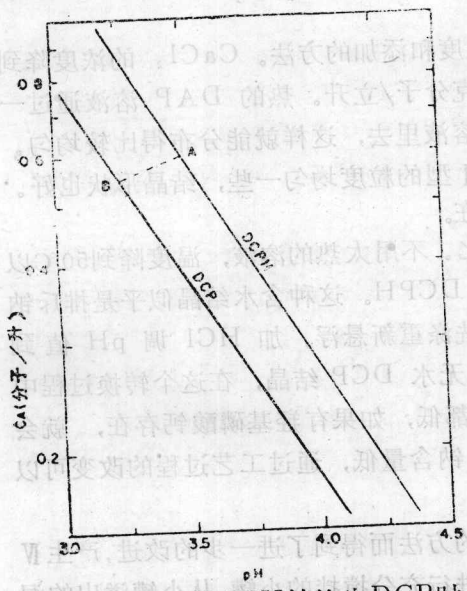


图3.5 当DCPH转换为DCP时 pH 值的变化

颗粒的大小和形状。随后用类似Ⅲ型 DCP 的批量处理方法进行洗涤并转换为 DCP，但不用 HCl 酸化而用 H_3PO_4 。过滤后，在旋转真空干燥器中干燥。

在转换过程中 pH 值的降低是由于无水材料的溶解度较低。Brown 等人对羟基磷酸钙、 β -磷酸三钙、无水磷酸二钙和含两个水的磷酸二钙的溶解度进行了非常精确的测定⁵。

在他们的研究工作中，把细心制备的各种结晶良好的磷酸盐用稀磷酸沥洗、然后测定钙，磷酸盐总量和平

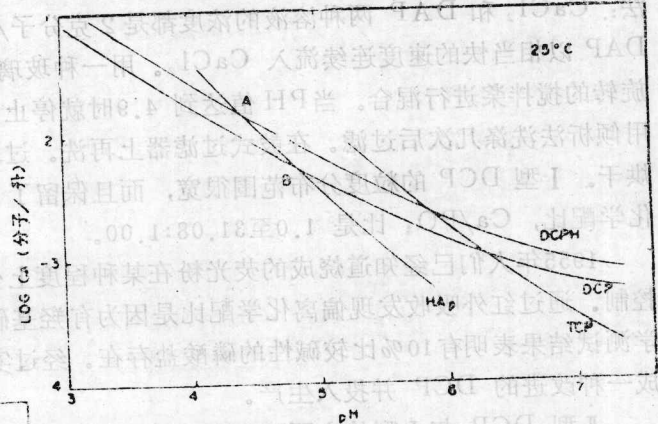


图3.4 四种固体磷酸盐的平衡溶液在不同 pH 值时的钙浓度变化

本质，如图 3.3 所示。平衡溶液的 pH 值与固相的依赖关系如图 3.4 所示，给出的是 25°C 的数据，pH 值在 3.0—4.75 范围内的部份放大如图 3.5 所示。

从图 3.4 可以看出二水化物 (DCPH) 在任何 pH 值时都是亚稳相；但在低温下它却比无水的 DCP 结晶速度快得多，因此当 DAP 加入 $CaCl_2$ 时就形成了。随着 DAP 的继续加入，pH 值超过 4.4 (A 点) 时，沉淀出比较稳定的羟基磷酸钙的几率逐渐增

大。幸亏它的结晶很慢，所以生成的量很小。如果在较高温度下使 DAP 与 CaCl_2 反应，DCP 结晶较快，优先于 DCPH 的形成。当 pH 值超过 4.85 (B 点) 时，我们发现 HAP 比 DCP 更稳定，而且会有相当大量的 HAP 形成。这样，由溶解度等温线就可解释在 I 型和 II 型“二钙”中羟基磷酸钙的存在。当 pH 值超过 6.3 时，我们也会得到磷酸三钙 (TCP) 的沉淀。和 HAP 相似，它也是以一种含水胶状材料的形式沉淀的。

这些等温线是在没有 NH_4 和 Cl 离子的条件下测定的，所以不能准确地应用于沉淀工艺。这些外来的离子对于 DCPH 的平衡溶液的 pH 值是有影响的。在图 3.6 中，Patel 等人的数据⁶说明在 0.5 克分子/立升的 NaCl 溶液中，不论溶液中钙含量多少，pH 值都增大。对其他固体磷酸盐的影响没有测定。

我们可以用图 3.5 来看转换过程。假定使 DCPH 悬浮液酸化到 pH 3.5 (A 点)，使固相转换为无水 DCP，溶液中的 Ca 量和 PO_4 的总量会略有降低。转换物质的平衡点相应于 DCP 线上的 B，给出的 pH 值是 3.25。线 AB 的准确方向随 DCPH 中 HAP 的量而改变。

温度也影响溶解度。在图 3.7 的下图中，画出了 5°C 、 25°C 和 37.5°C 的等温线，可看出对于 DCPH 来说，温度引起的变化不大。对 DCP 的溶解度影响要大一些，如图 3.7 的上图所示。

在温度超过 50°C 时，转换实际上在 3.5 pH 的悬浮液中发生。因此没有在较高温度下的数据，我们不能对 pH 值的变化作精确的预测。但从图 3.4 可以清楚地看出，为了保证不生成羟基磷酸钙，酸化到 4.0 pH 以下是很重要的。

3.5 控制气氛的灼烧

1948 年坩埚灼烧卤磷酸盐的工艺中有一些严重的问题。制备硅酸盐磷光体是用敞开的坩埚，而制备卤磷酸盐是用加盖的坩埚。后者的操作比前者困难得多。往炽热的炉子里装、取坩埚不仅费时甚多而且劳动强度很高。烧结的产品是很硬的荧光粉块。测试证明粉很不均匀而且锰有氧化现象。

这些问题引导人们去研究一种新方

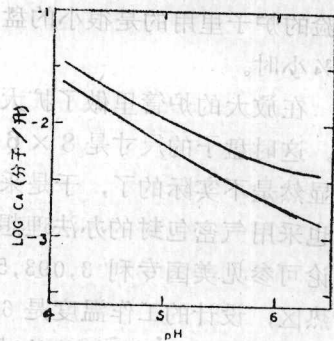


图 3.6 NaCl 对 DCPH 溶解度的影响

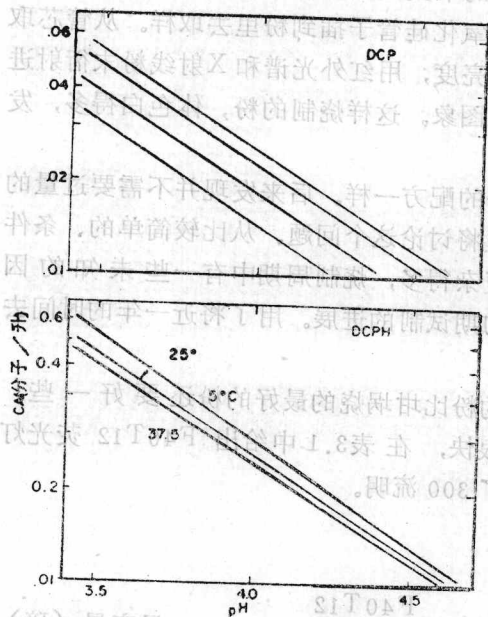


图 3.7 在不同温度和 pH 值时 DCP 和 DCPH 的溶解度

法，目的是：改进产品质量、提高均匀性并使操作机械化。在前面第 2.4 节中提到过 1949 年做的早期试验，用不上釉的陶瓷盘放在管状炉中灼烧，用氮作保护气氛，改进了产品质量。起初是所有的 N 都从出口炉门通入，从进口炉门排出，管子的热区保持在一个均匀的温度。发现在排气口和管状炉的进口一端凝聚了一些固体，这是由灼烧初期放出的水和氨与灼烧后期放出的氯化铈反应生成的。因此采用了两个不同温度的加热区，并从炉子两端对着通 N 气，而从炉管加热区的排气口排出，使凝聚的现象尽量减少。在实验的炉子里用的是很小的盘子，2 英寸长，1 ½ 英寸宽，1 英寸深，灼烧时间可以不到 ¼ 小时。

在放大的炉管里做了扩大试验后，1957 年设计了一套试制车间的炉子，开始试生产。这时盘子的尺寸是 $8 \times 6 \times 4 \frac{1}{2}$ 英寸，炉子全长 20 英尺。用管式炉或膛式炉隔绝空气显然是不实际的了，于是采用在砖砌的炉子外面加一个气密的钢壳，并对电气联接部份也采用气密封的办法理想地解决了这个问题。关于建筑用的材料和操作问题的一些讨论可参见美国专利 3,093,594 号 (1963 年 Homer 和 Butler 的专利)。炉子有两个予热区，设计的工作温度是 600 和 750 °C，三个高温区，工作温度在 1050 至 1200 °C 之间，此外还有一个不加热的减温区和一个水冷区，使荧光粉在出炉前温度降到 200 °C。每一个温区都用砖砌的间隔分开。每一个区域都分别有充气口和排气口，各自有温度控制系统。这种能够随意控制温度和气流对于实验性操作是很重要的。传送烧粉舟的推动机械也设计成可以在很宽范围内控制灼烧时间的系统。

这种炉子在工作中的一个关键因素是控制气流和排气口大小，使每一区域都保持一个正压。排气口的直径约为 1 ½ 英寸，是在炉子的中央线上设置的一些垂直的管子。利用这些排气管，在荧光粉灼烧的过程中可以把二氧化硅管子插到粉里去取样。从管芯取出的样品粉用涂膜试验法 (Plaque tester) 测亮度，用红外光谱和 X 射线粉末衍射进行鉴定，对于荧光粉的形成过程给出一个清晰的图象。这样烧制的粉，体色白得多，发光亮度也提高了。

在初期的试验中，组分的配方和用坩埚烧粉的配方一样。后来发现并不需要过量的氯化物，铈也可以减少一些。在后面第 3.6 节里将讨论这个问题。从比较简单的、条件控制得很好的坩埚烧粉过渡到连续烧粉，条件复杂得多，烧制周期中有一些未知的因素，加上通常要遇到的机械上的困难，阻滞了初期试制的进展。用了将近一年的时间去解决这些问题。

到 1958 年年中，开始小批量生产，烧出来的粉比坩埚烧的最好的粉还要好一些。1959 年 1 月开始三班轮流全部开工生产，进展很快，在表 3.1 中给出 F40T12 荧光灯的一些数据，可以看出比坩埚烧的荧光粉提高了 300 流明。

表 3.1 试制车间的进展

日期	100 小时光输出 (lm)	F40T12 粉重 (克)	日产量 (磅)
1957 年坩埚	2600	5.4	—

1957年 8月	2600	4.8	—
1957年12月	2660	4.8	—
1958年12月	2770	5.0	—
1959年 6月	2850	5.5	400
	冷白色卤磷酸盐		
1958年坩埚	2600	5.7	—
1959年 1月	2700	5.4	300
1959年 6月	2700	5.5	400
1959年12月	2870	5.3	400
1960年 3月	2890	5.5	500
1960年12年	2900	5.8	500

1959年进一步扩大到正式生产规模。炉子全长50英尺，宽4英尺，高7英尺。保留了予热、高温和冷却区的基本设计。用这些大炉子，舟的尺寸也增大了许多，所以又要做最佳化研究来保证产品质量达到要求。烧粉全过程约需6小时。从1961年以后，又增加了几台炉子来满足增长的需求，不过在设计上没什么改变。

在炉子的予热部份中，烧粉用的各组分分解而放出水汽、氨和二氧化碳。在高温部份，铈和镉的化合物有些挥发，被砖吸收。如果用较高的灼烧温度或输入的原料中这些化合物的含量较低，原料被砖吸收的组分就可能再蒸发。这样，如不经过长时间的试验就很难确定改变条件的作用。而且，不能用这些炉子烧别的荧光粉，尤其是在需要还原气氛的情况下，铈和镉凝入粉中而使粉发灰。另一个影响因素是排气管里凝聚的固体，这就要求定期清理排气管，用可拆卸的衬管来解决这个问题。

3.6 混合料的组分

在第3.2节中给出了用坩埚烧白色灯（色温3500°K）用的卤磷酸盐的组分配比。其中有相当过量的 NH_4Cl ，在灼烧过程中损耗掉。此外，在荧光粉形成过程中还有相当多的氧化铈损耗。铈的损耗一直持续到灼烧终了，并延续到冷却的初期。它的好处是在坩埚中形成一种保护气氛，防止了锰的氧化。

在控制气氛烧粉的初期实验中也用了同样的组份配比。但很快就发现用不着过量的氯化物，铈也可以减少很多。我们发现，当铈的进料量大时，会形成一种铈酸钙， CaSb_2O_7 ，是一种无用的、不溶于酸的残渣。后来又发现如果用镉取代少量的铈能改进亮度，提高灯的寿命和光输出，因此对组分配比又作了进一步的改变。加镉可减少由于汞弧中185nm辐射引起的荧光粉中色心的形成。

组分配比对于控制发光颜色是非常关键的。随着锰的增加，橙红带的发射加强而使发光颜色从蓝白变为黄白以至红白。当氟化物增加而相应减少氯化物时，两个发光带都向短波移动。因此当从氯化物含量过高变到氟化物含量过高时，颜色就从发紫变到发绿（原文如此——译注）。钙和磷酸根的比例变化也对颜色有直接影响，因为会改变氯化物的残留量。

各种组分（按克分子计）的配比大致如下：

	色 温 (K)			
	3000	3500	4500	6500
CaHPO ₄	3.000	3.000	3.000	3.000
CaCO ₃	1.150	1.200	1.205	1.330
CdO	0.060	0.060	0.060	0.060
CaF ₂	0.420	0.430	0.425	0.410
NH ₄ Cl	0.280	0.250	0.180	0.210
MnCO ₃	0.160	0.125	0.089	0.040
Sb ₂ O ₃	0.048	0.043	0.038	0.030
Ca的总量	4.570	4.630	4.630	4.740
Ca + Cd + Mn 的总量	4.79	4.815	4.779	4.840

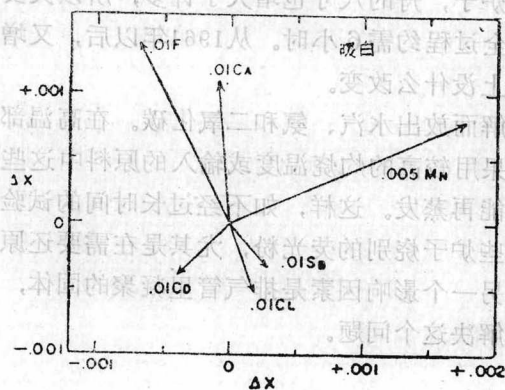


图3.8 组分变化对于暖白卤磷酸盐荧光粉色座标的影响

颜色对锰量的改变比较敏感，所以箭头表示的是增加 0.005 原子/分子 Mn 的影响。颜色的改变也带来流明输出的改变。一般说来，向绿色移动可得较高的流明数，向紫色或红色移动则降低流明数。

上述的组分配比，如果忽略锑的话，阳离子总量都是不足的。假定两个锑离子取代三个钙离子，那么 3500K 白色荧光粉的总阳离子量是相当于 4.944 个原子/3 个磷原子。由于阳离子的不足，总是有不完全反应和一些残留的焦磷酸钙。这可以通过特征的红外吸收带强度进行粗略的检测。

3.7 颗粒度控制

对研磨的实验工作和对荧光粉光学的研究说明：一方面需要除去大颗粒以使粉都牢固地粘附在灯管上并得到良好的外观；另一方面也需要有较大的平均颗粒度以获得最高的流明输出。

在酸-碱洗涤过程中，直径小于 3 μ m 的颗粒沉淀很慢，所以能用倾析成离心的办

法分离出去。这些“超细”的颗粒做到灯里去会使亮度损失许多。典型的例子是用大粒粉能得到2750流明时，用0—3 μm 粉只能得到2590流明。

可以用 Alpine Microplex 型的空气分选机对颗粒进行干式分选，除去大于30 μm 和小于3 μm 的颗粒。然后进行酸-碱洗涤。关于这种处理过程的详细讨论可参见 Butler 与 Homer 的一篇专论。这篇论文在照明工程学会的一次会议上报告后，讨论时有其他一些荧光粉制造者也谈到他们通过分选来改进灯的性能，但是没有提到技术细节。

分选带来的一个问题是荧光粉的损失。损失多少取决于颗粒大小分布。在第7章中将提到这种分布一般是对数正态分布，可以用两个参数来说明：重量平均直径 d_g 和标准偏离值 σ_g 。如取3至30 μm 的一段，除去过小和过大的颗粒，从理论计算的量如下：

重量平均直径	标准偏离值	小于3 μm 的%	大于30 μm 的%
10	1.5	0.2	0.3
10	2.0	3.7	5.5
10	2.5	8.0	11.2
10	3.0	11.8	14.8

过小的部份只能弃去，过大的部份可在研磨后再次分选，至少还可以回收一部份。显然，最理想的是能生产出颗粒很均匀的荧光粉。从1959至1964年采用干式分选，获得了很好的效果；但后来这种办法被更有效的湿式淘析法取代，淘析后可用湿磨法回收粒颗粒。淘析法的关键是要用分散剂消除结团现象。在早期试验中发现硅酸钠和焦磷酸钠是很好的分散剂，但在荧光粉处理之后不能完全除去。残余的钠盐使粉的寿命缩短。后来采取螯合剂与氨合用的办法获得了分散很好的悬浮液。

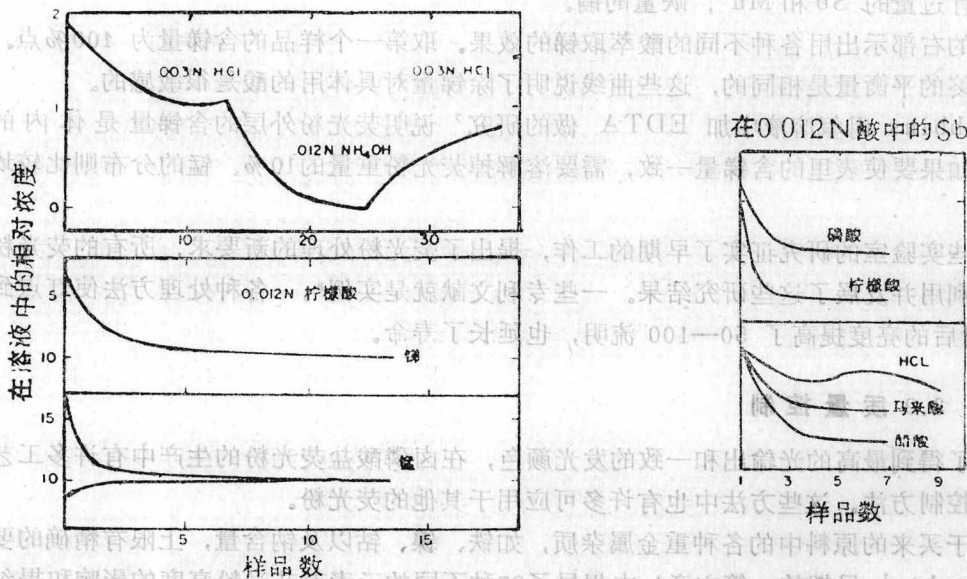


图3.9 用稀酸溶液从卤磷酸盐荧光粉上除去磷

烧好的荧光粉破碎后用最轻微的研磨，然后放入含有1%EDTA（乙二胺四酸）的水中，做成粉浆，加氢氧化铵，使pH值升到稍高于7.5。把粉浆喷入一个柱形淘析罐中（关于罐的描述见美国专利3,3511,94），细颗粒被从下往上流的去离子水冲上来，粗颗粒则沉到罐底，取出后在湿球磨罐中磨碎，再加入到喷入淘析罐的粉浆中去。从淘析罐上面溢出的粉浆中包含的粉粒直径在0—20 μm 之间，再喷入一个直径较大的沉淀罐中，从这个罐中溢出的粉，粒径基本上都小于3 μm ，都弃去不用。沉淀下来的粉从罐底取出后可作任何方式的表面处理，然后干燥。

如果细致地制备配料，严格地控制烧粉过程，尽量减少烧结，分选的问题就比较简单，由于弃除“超细”粉带来的损失也可减少甚至避免了。

3.8 表面处理

在酸-碱洗的初期研究中看到：如果是用少量的酸溶解下来的材料，离子组分和荧光粉的计算组分相差很大；如果继续洗下去，溶液的组分又会变化。因此我们就面临荧光粉表面组分和体内组分不同情况。

荧光粉与稀酸溶液或氢氧化铵溶液相互作用的情况是复杂的。用非常稀的盐酸洗时，一部份荧光粉溶解了，同时也溶下了表面上的过剩氧化铈。如果溶液继续与荧光粉接触，一些铈又会重新沉淀到粉上去。可用稀氢氧化铵洗掉，这个过程实际上是荧光粉外层萃取铈而使表面缺铈，如果再用酸洗，缺铈的外层就会溶解。

图3.9左部的曲线是用0.003N的HCl和0.012N的 NH_4OH 洗的一个例子，说明了这个复杂的过程。其中的100%线是荧光粉体内的铈含量。用1克荧光粉和10毫升酸或碱溶液混合10分钟，然后过滤，得到下一个样品，依此类推。另一系列的试验是用0.012N的柠檬酸。这种酸弱得多，可以用较高的浓度。结果示于图3.9的中部，可看出表面有过量的Sb和Mn，缺量的镉。

图的右部示出用各种不同的酸萃取铈的效果。取第一个样品的含铈量为100%点。假定最终的平衡量是相同的，这些曲线说明了除铈量对具体用的酸是很敏感的。

Robbins用氨溶液中加EDTA做的研究⁷说明荧光粉外层的含铈量是体内的3倍。如果要使表里的含铈量一致，需要溶解掉荧光粉重量的10%。锰的分布则比较均匀。

这些实验室的研究证实了早期的工作，提出了荧光粉处理的新要求，所有的荧光粉厂家都利用并发展了这些研究结果。一些专利文献就是实例⁸。各种处理方法使灯点到100小时后的亮度提高了50—100流明，也延长了寿命。

3.9 质量控制

为了得到最高的光输出和一致的发光颜色，在卤磷酸盐荧光粉的生产中有许多工艺过程的控制方法。这些方法中也有许多可应用于其他的荧光粉。

对于买来的原料中的各种重金属杂质，如铁、镍、钴以及钠含量，上限有精确的要求。Wachtel早期的一篇文章⁹中报导了27种不同的元素对荧光粉亮度的影响和提纯的问题。买进的原料都在接收前先用原子吸收光谱分析。在有些情况下，对其他的物理

或化学性质也有规定, 并进行测试。

对 CaHPO_4 的测试包括光谱分析、体密度测量、测定羟基磷酸钙的含量、颗粒度分布和结晶形状的显微镜检查。对 CaCO_3 和 CaF_2 的测试程序和对 CaHPO_4 差不多。

在为生产用的大批量配料之前, 先做 Ca/P 比稍有不同的小量配料试验。因为 Ca/P 比对于荧光粉质量非常关键, 而化学分析的精确度还不足以准确地测定这个比例, 所以还必须采用反复试验的经验方法。

对用连续炉生产的荧光粉总是频频取样作粉层测试, 给出亮度和颜色。对颗粒大小也作定期的测量。根据这些测量可以对灼烧温度进行精细的调节补偿组分中的小变化, 烧好的荧光粉经过表面处理并在分选后进行干燥, 再一次取样作粉层测试和粒度分布测量, 此外还要有一份样品作制灯试验。

制灯试验涉及涂管粉浆的制备, 用手工方法涂一些灯管, 并把它们放到生产线中去处理。同时也用已知质量的标准荧光粉样品做一些灯管。对这两种灯管进行 0 小时和 100 小时的颜色和流明输出测量, 以确定二者之间的质量差别。根据测定的差别决定是否采用这批荧光粉制灯。

3.10 发光对温度的依赖关系

尽管荧光粉的光谱能量分布曲线一般是室温下测定的, 灯的实际工作温度却稍有所不同。一支标准的 F40T12 灯在空气流通的条件下工作时, 管壁温度是 35—40°C。如果在带外罩的灯具中, 管壁温度可达 50°C 以上。对负载大的灯 (如极高光输出型 VHO 灯), 灯管大小一样, 但不是用 40W 作而是用 115W 工作, 在空气流通的条件下, 管壁温度可达到 85—90°C, 而在封闭灯具中达到 100°C。

这样的温度变化对效率稍有影响, 也影响发光的颜色。在 VHO 灯中, 荧光粉的成份配比需要稍加改变, 以适应发光的变化和汞线强度的变化。

如果把荧光粉冷却到 -160°C 或加热到 200°C 测它的光谱能量分布, 就会发现有很大改变。这种改变对于灯的应用并不重要, 但却给出了重要的理论信息。在后面第 4.9 节中有一些卤磷酸盐的光谱分布图画出了这样的变化, 在第 14 和 15 章中讨论了它们的理论启示。

参 考 文 献

1. Br. Pat. 57812.
2. Butler, K.H., et al. JECS 97(1950):117; Wanmaker, W.L., et al., PRR 10(1955):11; 11(1956):1; Hoekstra, A.H. Thesis (Eindhoven, 1967).
3. Homer, H.H., Butler, K.H., and Bergin, M.J. Ill. Eng. 51(1956):214.
4. Wray, J.L., and Daniels, F. JACS 79(1957):2031.
5. Moreno, E.C., et al., J. Res., NBS 70A(1966):545; DCPHh72A (1968):773, HAp; Geegnry, T.M., et al., J. Res. NBS 74A(1970):461; DCPH, McDowell, H., et al., Inorg. Chem. 10(1971):1638, DCP; Avnimelech, Y., Moreno, E.C., and Brown, W.E. J. Res. NBS 77A(1973):149, HAp; Gregory, T.M., et al., J. Res. NBS 78A(1974):667, DCPH.
6. Patel, P.R., Gregory, T.M. and Brown, W.E. J. Res. NBS 78A (1974):675.
7. Robbins, D. Extended Abstracts. JECS(1962):66C.
8. Martyny, W.C. U.S. Pat. 3,047,512; Vodoklys, F.V. US. Pat. 3,023,339.
9. Wachtel, A. JECS 105(1958):256. (朱文曼译)