

· 辐射防护方法 ·

# 辐致光伏效应同位素电池中辐致荧光换能材料的辐照损伤效应研究

许志恒<sup>1,2</sup>, 梁冬冬<sup>1</sup>, 吴益水<sup>1</sup>, 姜同心<sup>1</sup>, 汤晓斌<sup>1,2</sup>

(1. 南京航空航天大学核科学与技术系, 南京 211106;

2. 空间核技术应用与辐射防护工业和信息化部重点实验室, 南京 211106)

**摘 要:**辐致光伏效应同位素电池具有结构紧凑、可小型化、换能材料可选范围宽等独特优势,被视为辐射粒子转换型同位素电池的典型代表。辐致荧光换能材料是影响辐致光伏效应同位素电池性能的关键一环,其辐照稳定性是确保电池能够长期高效服役的前提。基于此,本文选取辐致光伏效应同位素电池中的典型辐致荧光换能材料——ZnS:Cu 作为研究对象,重点探讨了 ZnS:Cu 荧光层在经受不同强度与类型的射线粒子辐照前后的发光性能,对比辐致荧光光谱、发光强度及相应同位素电池电学性能的变化情况。经测试研究,ZnS:Cu 荧光层的耐辐照性能较为良好,在分别经受 200 keV、 $1.25 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  的质子和 100 keV、 $4.32 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  的电子辐照后,其发射光谱的峰值光强相比于未辐照时仅衰减了 15.23% 和 13.94%。同时发现辐照损伤效应会引起辐致荧光强度衰减,这也是导致电池电学性能下降的内在原因。而一定强度的伽马辐照可以促进 ZnS:Cu 荧光层的辐致发光性能,其中基于丙烯薄膜的 ZnS:Cu 荧光层受辐照剂量为 871.0 kGy 的伽马辐照后,相应的辐致光伏效应同位素电池的最大输出功率提升了 24.59%。本工作对辐致荧光换能材料及相关器件的辐照稳定性评估与性能优化等方面的研究具有积极的促进作用。

**关键词:**同位素电池;能量转换;辐致荧光;荧光材料;辐照损伤

中图分类号:TL99

文献标识码:A

深空探测是国家重点加强的战略高技术领域,而研发可持续性、可靠性强的电源系统是大規模开发和利用深空苛刻环境资源的重要前提。放射性同位素电池是一种将辐射能转换为电能的器件装置,其突出优势在于工作寿命长、能量密度高、抗干扰能力强、无需外界太阳光或燃料补给、可全天候连续供电,适用于工作环境恶劣、维护较为困难的供电节点以及自动控制的小体积低功耗电子器件等<sup>[1]</sup>。放射性同位素电池因其可以满足深空、深海和极地等特殊场景下的长期稳定、安全可靠的供电需求而受到广泛关注。其中辐致光伏效应同位素电池具有静态换能、结构紧凑、选材范围宽等特点,经过数十年的持续研究,逐渐发展成为辐射粒子转换型同位素电池的典型代表之一<sup>[2]</sup>。辐致光伏效应同位素电池是利用放射性同

位素衰变释放的载能粒子(如  $\alpha$  粒子、 $\beta$  粒子、 $\gamma$  和 X 射线等)作用于荧光层,使其中的荧光材料产生辐致荧光,再通过光伏组件的光生伏特效应将光能转换成电能输出,如图 1 所示。

通常认为同位素电池的使用寿命较长,是因为电池所用放射源是自发持续向外释放能量、出射粒子,且半衰期较长,可达十几年甚至上百年,在这个过程中不受外界环境因素的影响和干扰。然而同位素电池作为一个完整的功能器件,在实际应用中除了放射源的自然衰变因素外,换能材料的辐照稳定性能也是影响同位素电池使用寿命的关键参数。其中荧光层作为辐致光伏效应同位素电池中实现“辐射能→光能→电能”转换的核心部件,起到“承上启下”的关键作用。荧光层最先接受射线粒子的轰击,并将辐射转换成荧光,同时

收稿日期:2023-04-11

作者简介:许志恒(1991—),男,2012年毕业于东华理工大学核工程与核技术专业,2019年毕业于南京航空航天大学核技术与材料工程,获博士学位,副研究员。E-mail:xuzhiheng@nuaa.edu.cn

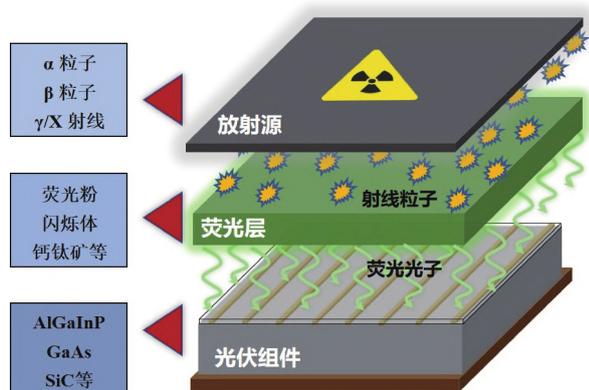


图 1 辐致光伏效应同位素电池的能量转换过程及其主要部件可选材料类型

Fig. 1 Energy conversion process of radioluminescent nuclear batteries and the types of materials available for its main components

可以在一定程度上避免光伏组件中辐射敏感的半导体材料因直接辐照所造成的损伤。由此可知,荧光层的辐致发光性能稳定性在很大程度上,决定了辐致光伏效应同位素电池的输出性能和使用时间,因此开展荧光层的辐照稳定性研究则显得尤为重要。

Maxim Sychov 等人<sup>[3]</sup>研究了  $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Ag}$ ,  $\text{Cl}$  和  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  等不同荧光材料在  $\alpha$  粒子的激发下的辐致发光衰减情况,不同化学成分的荧光材料的辐照稳定性不同,并提出辐照损伤效应低的材料更适合用于制造长寿命辐致光伏效应同位素电池。基于此,本文选取当前辐致光伏效应同位素电池中常用荧光层的辐致荧光换能材料  $\text{ZnS}:\text{Cu}$  作为研究对象。在前期,团队已围绕  $\text{ZnS}:\text{Cu}$  荧光层的材料参数、制备工艺和结构设计等开展了系统性研究,结果表明荧光粉受辐照后产生的表面缺陷、孔洞以及团聚等现象会导致辐致荧光性能下降,而且性能下降程度与荧光层受射线粒子轰击作用的影响程度有关<sup>[4-10]</sup>。

因此,在前期研究基础上,本工作进一步重点探讨了  $\text{ZnS}:\text{Cu}$  荧光材料在质子、电子和伽马等不同射线类型下的辐照损伤效应,对比分析荧光材料在经受不同强度辐照后的性能变化情况,及其用于辐致光伏效应同位素电池换能媒介时的电学输出性能,以此深度剖析辐致荧光换能材料辐照损伤效应的主要影响因素,揭示荧光层的光学性

能变化对电池电学性能的作用规律。

## 1 材料与方法

### 1.1 辐致荧光换能材料

现阶段用于辐致光伏效应同位素电池的辐致荧光换能材料主要有无机荧光材料、闪烁晶体、惰性气体、有机发光材料和量子点材料等。其中目前常见的无机荧光材料是以碱土金属的硫属化合物(如  $\text{ZnS}$ 、 $\text{CaS}$  等)、铝酸盐(如  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  等)等作为发光基质,以  $\text{Cu}$ 、 $\text{Ag}$  等金属或者  $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Er}$  等稀土镧系元素作为激活剂和助激活剂的荧光粉。闪烁晶体包括硅酸钇镧、锗酸铋、 $\text{NaI}(\text{Tl})$ 、 $\text{CsI}(\text{Tl})$ 、 $\text{CdWO}_4$  和  $\text{GAGG}:\text{Ce}$  等。惰性气体有氙气、氦气和氩气等。有机发光材料包括有机小分子化合物、有机高分子聚合物和有机金属配合物等。量子点材料包括  $\text{CsPbBr}_3$  全无机卤化物钙钛矿量子点和  $\text{CdSe}/\text{ZnS}$  核壳结构量子点等。上述不同辐致发光材料在发光机理、物化性质和制备工艺方面有着各自的特点,在实际应用场景中可根据其性能特点发挥不同的作用。对于辐致光伏效应同位素电池而言,理想的辐致荧光换能材料应该具有较高的辐致荧光效率、荧光发射强度以及辐照稳定性。相比较而言, $\text{ZnS}$  基荧光粉发光效率较高、性能稳定、较易制备,在辐致光伏效应同位素电池中应用也最为广泛。本文在前期研究基础上,以  $\text{ZnS}:\text{Cu}$  辐致荧光换能材料为例,开展其作为荧光层在经受质子、电子和伽马射线辐照前后的辐致发光稳定性研究。

### 1.2 光学与电学性能测试方法

本文所涉及的光学、电学性能测试均是在室温和标准大气压条件下进行,通过多次测量减少测试过程中产生的偶然误差的方法来尽可能提高实验数据的准确度与可靠性。其中辐致荧光材料的光学性能主要采用 Cary Eclipse 荧光分光光度计(Agilent Technologies G9800a)进行测试,测试模式设定为生物/化学发光模式,发射狭缝设定为  $5 \text{ nm}$ 。为了更好地比较不同荧光材料的相对发光强度,测试样品的摆放方式、光电倍增管的电压值等均保持一致,且将荧光材料持续暴露于激发源照射下约 2 分钟,待稳定后再测试获得准确有效的荧光发射光谱。利用傅里叶红外光谱(FT-IR)对荧光层进行透射率测量,用来分析有机官能团

的差异。利用吉时利双通道系统数字源表 (Keithley Model 2636A) 测量得到电池的伏安特性曲线 ( $I-V$ ), 以此对比分析荧光材料辐照前后对电池电学输出性能的影响。为了确保其输出性能仅来自于辐致光伏效应同位素电池所用激发源项, 在测试之前需将相应的荧光材料放置在黑暗无光环境条件下至少 24 小时。同时, 在测试过程中将电池样品置于法拉第暗箱内, 将电池的正负极与双通道系统源表的夹具接口相连, 整个过程避免外界光或者振动等因素对其性能结果造成干扰。

## 2 辐致荧光换能材料的辐照损伤效应研究

### 2.1 质子辐照

图 2 给出了  $ZnS:Cu$ 、 $ZnS:Ag$ 、 $(Zn, Cd)S:Cu$  和  $(Zn, Cd)S:Ag$  四类不同的  $ZnS$  基荧光层在经受过质子辐照前后的辐致荧光发射光谱, 其中具体的辐照参数和荧光发射光强下降百分比列于表 1。不同种类的荧光层在受辐照后, 其发射光谱的峰值均发生了不同程度的下降。相对而言, 辐照强度越大, 荧光层损伤程度也越大。其中  $ZnS:$

$Cu$  荧光层在经受过  $200\text{ keV}$ 、 $1.25 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$  的超高强度的质子辐照后, 发射光谱的峰值光强也仅下降了 15.23%, 而且荧光谱型几乎保持不变, 峰值发射波长也未发现明显偏移。

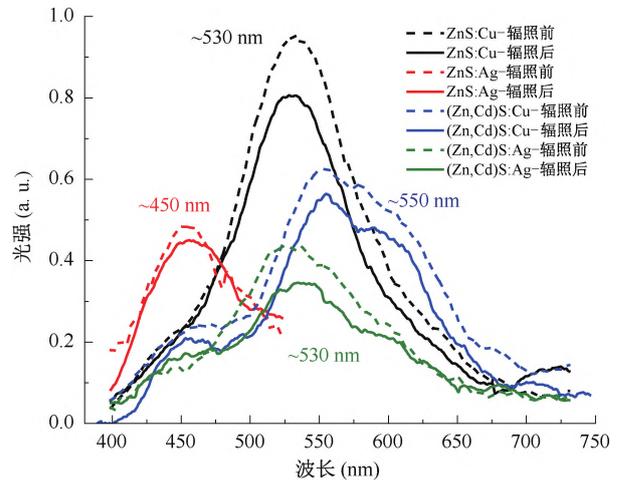


图 2 不同  $ZnS$  基荧光材料在质子辐照实验前后的辐致荧光发射光谱

Fig. 2 Radioluminescence emission spectra of different  $ZnS$ -based fluorescent materials before and after proton irradiation experiments

表 1 不同  $ZnS$  基荧光材料的质子辐照实验参数及其辐照前后的光强变化

Tab. 1 Experimental parameters of proton irradiation of different  $ZnS$ -based fluorescent materials and their light intensity changes before and after irradiation

荧光材料种类	质子辐照参数	峰值发射波长 (nm)	荧光光强下降百分比 (%)
$ZnS:Cu$	$200\text{ keV}, 1.25 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$	$\sim 530$	15.23
$ZnS:Ag$	$150\text{ keV}, 5.0 \times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$	$\sim 450$	6.99
$(Zn, Cd)S:Cu$	$150\text{ keV}, 5.0 \times 10^{12}\text{ cm}^{-2}$	$\sim 530$	9.64
$(Zn, Cd)S:Ag$	$200\text{ keV}, 1.25 \times 10^{14}\text{ cm}^{-2}$	$\sim 550$	21.08

### 2.2 电子辐照

在此基础上, 进一步针对  $ZnS$  基这一典型荧光层开展电子辐照损伤效应研究。采用能量为  $100\text{ keV}$  和  $10\text{ MeV}$  的电子加速器分别对基于溶胶凝胶法和粉层涂覆法制备的  $ZnS:Cu$  荧光层进行辐照, 其中  $100\text{ keV}$  电子加速器的束流密度为  $2 \times 10^{12}\text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $10\text{ MeV}$  电子加速器的剂量率为  $1.90\text{ kGy/s}$ 。

图 3 为  $ZnS:Cu$  荧光层在经受过不同强度的电子辐照后的辐致荧光发射光谱及其发光强度对比。随着电子辐照注量、累积剂量的增加, 荧光层的发射光谱峰值强度随之下降, 辐致发光性能有所衰减。由光强积分计算结果可知, 在  $100\text{ keV}$  的

束流能量下, 当总注量达到  $4.32 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$  时, 荧光层的辐致发光强度下降了 13.94%。在 高能电子的辐照下, 随着辐照剂量的增加, 荧光粉晶粒表面逐渐出现缺陷孔洞, 会增强材料本身的光自吸收效应, 进而导致辐致荧光强度下降<sup>[4-5]</sup>。但荧光层辐照前后的辐致荧光发射光谱形状与峰值波长几乎没有偏移, 半高宽也没有明显变化, 而且即使在总剂量为  $3.42\text{ MGy}$ 、能量达到  $10\text{ MeV}$  的高能电子辐照下, 其光强也仅减弱了 32.51%。

将经受过不同强度的电子辐照后的  $ZnS:Cu$  荧光层分别用于辐致光伏效应同位素电池换能, 电池的伏安特性曲线及其最大输出功率对比情况如图 4 所示, 其中电池所用的激发源项和光伏组件

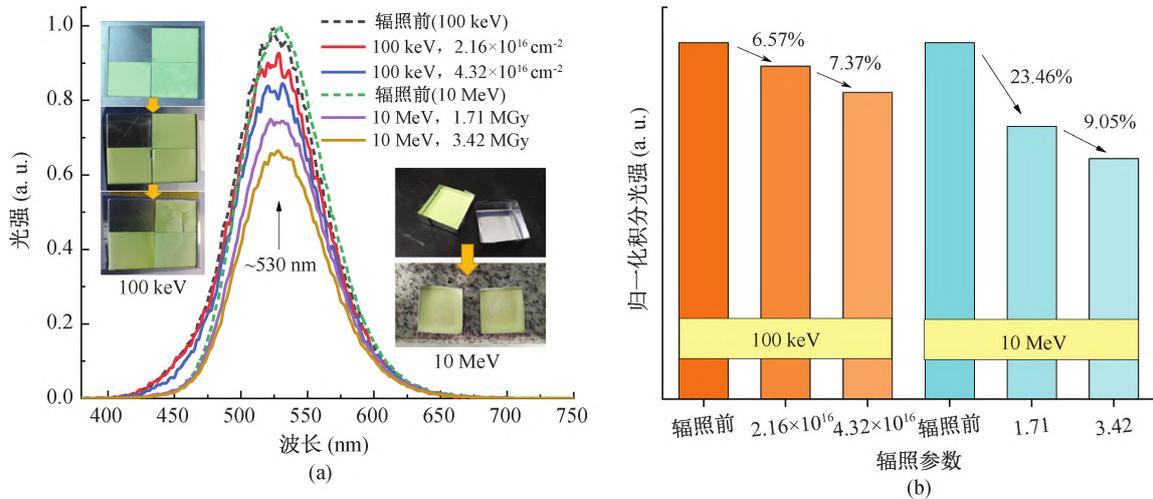


图 3 ZnS:Cu 荧光层在电子辐照前后的辐射荧光发射光谱与光强衰减情况

Fig. 3 Radioluminescence emission spectra and light intensity decay of ZnS:Cu fluorescent layers before and after electron irradiation

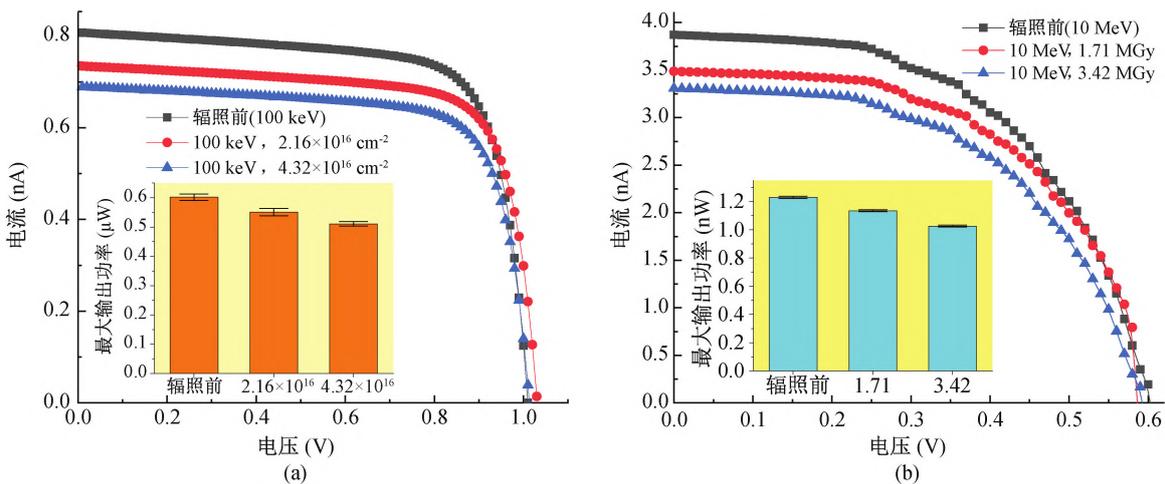


图 4 电子辐照前后的 ZnS:Cu 荧光层用于辐射光伏效应同位素电池时的性能表现

Fig. 4 Performance of ZnS:Cu fluorescent layers before and after electron irradiation when used in radioluminescent nuclear batteries

分别为 Ni-63 片状源和 AlGaInP 基光伏组件。随着辐照强度的增加,电池的短路电流和最大输出功率逐渐下降,与 ZnS:Cu 荧光层受辐照后的辐射发光性能衰减趋势表现一致。这主要是由于辐照导致荧光层辐射发光强度减弱,入射到光伏组件的荧光光子也相应减少。由测试结果可知,ZnS:Cu 荧光层即使经过 100 keV、 $4.32 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  和 10 MeV、3.42 MGy 的高强度电子辐照后,此时电池的最大输出功率相比于未辐照时也仅分别下降了 15.78% 和 17.34%。这也表明 ZnS:Cu 荧光层适合作为辐射光伏效应同位素电池的换能媒介,可

实现长周期服役。

### 2.3 伽马辐照

在此基础上,继续开展了 ZnS:Cu 荧光层的伽马辐照损伤实验研究。所用伽马激发源项为 <sup>60</sup>Co 源,伽马射线的平均能量为 1.25 MeV,辐照剂量率为 12.34 kGy/h。荧光层采用粘附法制备,主要包含 ZnS:Cu 荧光粉、丙烯酸酯粘结剂和 BOPP 基底三部分。

图 5 为经受不同伽马累积剂量辐照后的 ZnS:Cu 荧光层用于辐射光伏效应同位素电池时的伏安特性曲线及其电学性能特征参数的对比。其中

电池电学输出性能测试所采用的激发源为 X 射线, X 射线管的管电压和管电流分别设置为 20 kV 和 0.4 mA。实验结果表明,基于伽马射线辐照后的 ZnS:Cu 荧光层,辐致光伏效应同位素电池的输出性能未下降,反而略有提升,且在一定程度上随着辐照剂量的增加,电池的短路电流和最大输出功率逐渐增大。当受照射剂量达到 871.0 kGy 时,短路电流和最大输出功率分别可提升约 14.25% 和 24.59%。

为剖析伽马射线对 ZnS:Cu 荧光层的辐照改性机制,进一步探究了荧光层在经受不同剂量的伽马射线辐照后的吸收光谱与傅里叶红外光谱变

化情况,所得结果如图 6 所示。由吸收光谱可以看出,伽马辐照后的 ZnS:Cu 荧光层在 250~325 nm 波段的吸光度随辐照剂量增加且成定向红移趋势,在本身不吸收或是很少量吸收的光子波段产生了明显的光子吸收,并且还和辐照剂量之间存在关联性,这说明伽马辐照后荧光层产生了能够起到增强辐致发光效果的物相。傅里叶红外光谱进一步表明 ZnS:Cu 荧光层在  $1712\text{ cm}^{-1}$  波数处产生增色现象,C—O 伸缩振动峰强度增强,由此推测荧光粉中的金属离子在伽马辐照作用下,与基底层材料中的“—COO—官能团”反应形成了“C—O—金属键”,通过引入新能级提高了辐致荧

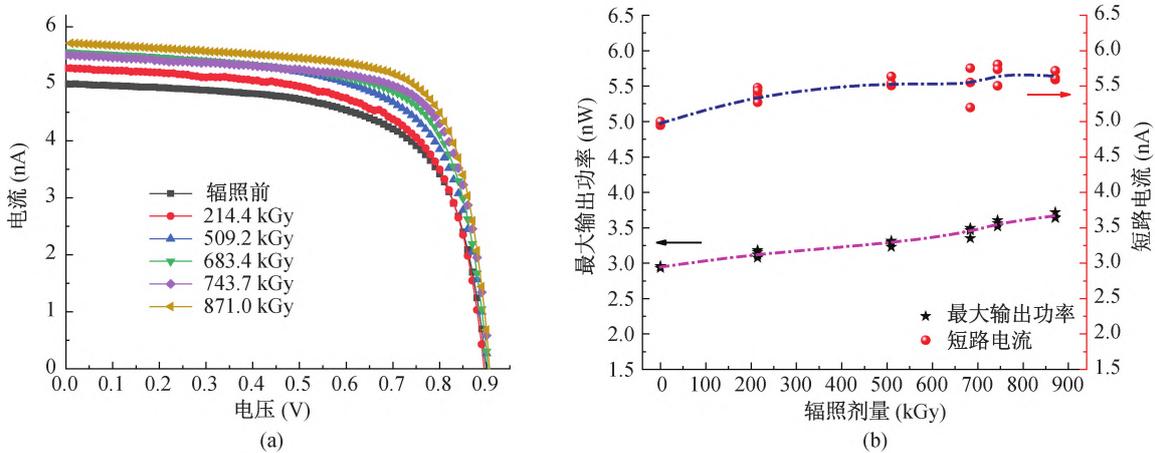


图 5 伽马辐照前后的 ZnS:Cu 荧光层用于辐致光伏效应同位素电池时的性能表现

Fig. 5 Performance of ZnS:Cu fluorescent layers before and after gamma irradiation when used in radioluminescent nuclear batteries

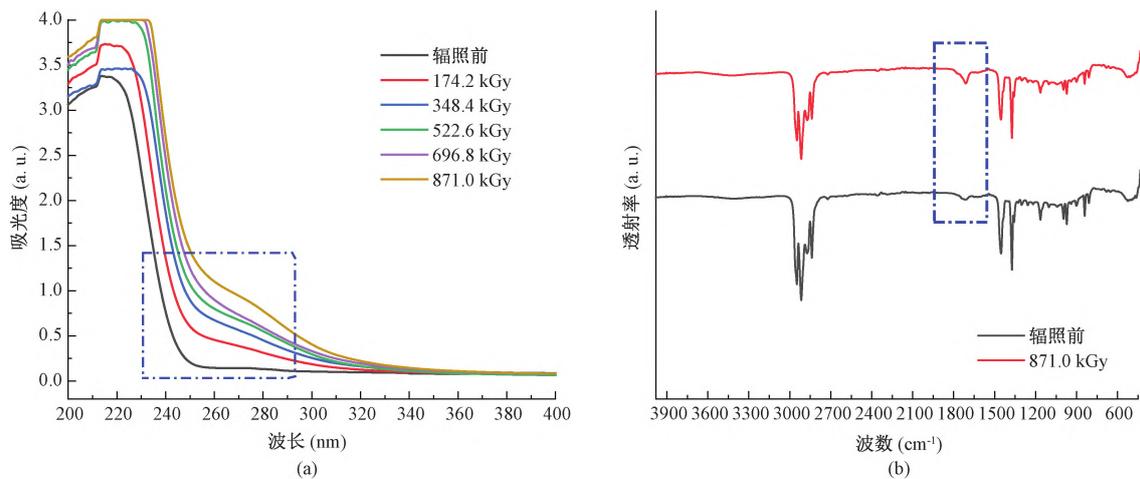


图 6 伽马辐照前后的 ZnS:Cu 荧光层的吸收光谱与傅里叶红外光谱

Fig. 6 Absorption and Fourier infrared spectroscopy of ZnS:Cu fluorescent layers before and after gamma irradiation

光效率,促使荧光发射增强,进而提升电池输出性能<sup>[11]</sup>。伽马射线辐照也常作为一种有效的材料改性技术,在改善材料性能方面发挥重要作用<sup>[12]</sup>。

### 3 小结

本文针对辐致光伏效应同位素电池中的典型辐致荧光换能材料的辐照稳定性开展研究,探究了 ZnS:Cu 荧光层分别在质子、电子和伽马等不同射线类型辐照下的辐致发光性能变化情况,对比了荧光层辐照前后荧光光谱、光强、吸收光谱、傅里叶红外光谱及其用于电池时的电学输出特性的变化。研究表明,ZnS:Cu 荧光层的耐辐照性

能均较为优越,即使在经受高强度的辐照后其辐致荧光发射光谱形状与峰值发射波长均未发生明显变化,且荧光层辐照损伤效应导致的光学性能衰减是电池电学性能衰减的内在原因。同时发现,基于胶带粘附法制备的 ZnS:Cu 荧光层可在伽马辐照诱导下形成“C—O—金属键”促使辐致荧光强度增强。本研究作为提升优化辐致光伏效应同位素电池性能提供了新的研究思路,对辐致光伏效应同位素电池面向实际应用起到了一定的推动作用,也为辐射探测及相关功能器件的材料选取、性能优化和稳定性评估等方面的研究提供一定的参考依据。

### 参考文献:

- [ 1 ] Bower K E, Barbanel Y A, Shreter Y G, et al. Polymers, phosphors, and voltaics for radioisotope microbatteries[M]. Boca Raton: CRC Press, 2002: 35-155.
- [ 2 ] Prelas M, Boraas M, Aguilar F D L T, et al. Interactions of ionizing radiation with matter and direct energy conversion [M]. Nuclear Batteries and Radioisotopes. Springer, Cham, 2016: 81-175.
- [ 3 ] Sychov M, Kavetsky A, Yakubova G, et al. Alpha indirect conversion radioisotope power source[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2008, 66(2): 173-177.
- [ 4 ] JIANG T, XU Z, TANG X, et al. Comparison and study of the preparation methods for phosphor layer in nuclear battery [J]. International Journal of Energy Research, 2021, 45(8): 11712-11720.
- [ 5 ] JIANG T, XU Z, MENG C, et al. In-depth analysis of the internal energy conversion of nuclear batteries and radiation degradation of key materials[J]. Energy Technology, 2020, 8(12): 2000667.
- [ 6 ] XU Z, LIU Y, ZHANG Z, et al. Enhanced radioluminescent nuclear battery by optimizing structural design of the phosphor layer[J]. International Journal of Energy Research, 2018, 42(4): 1729-1737.
- [ 7 ] XU Z, TANG X, LIU Y, et al. ZnS: Cu phosphor layers as energy conversion materials for nuclear batteries: a combined theoretical and experimental study of their geometric structure[J]. Energy Technology, 2017, 5(9): 1638-1646.
- [ 8 ] XU Z H, TANG X B, HONG L, et al. Structural effects of ZnS: Cu phosphor layers on beta radioluminescence nuclear battery[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2015, 303: 2313-2320.
- [ 9 ] HONG L, TANG X B, XU Z H, et al. Radioluminescent nuclear batteries with different phosphor layers[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2014, 338: 112-118.
- [ 10 ] HONG L, TANG X B, XU Z H, et al. Parameter optimization and experiment verification for a beta radioluminescence nuclear battery[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2014, 302: 701-707.
- [ 11 ] Konishi M, Isobe T, Senna M. Enhancement of photoluminescence of ZnS: Mn nanocrystals by hybridizing with polymerized acrylic acid[J]. Journal of Luminescence, 2001, 93(1): 1-8.
- [ 12 ] Farahmandzadeh F, Molaei M, Alehdaghi H, et al. The significant increasing photoluminescence quantum yield of the CdTe/CdS/ZnS core/multi-shell quantum dots (QDs) by <sup>60</sup>Co gamma irradiation[J]. Applied Physics A, 2022, 128(3): 239.

## Research on irradiation damage effect of radioluminescent materials in radioluminescent nuclear battery

XU Zhiheng<sup>1,2</sup>, LIANG Dongdong<sup>1</sup>, WU Yishui<sup>1</sup>, JIANG Tongxin<sup>1</sup>, TANG Xiaobin<sup>1,2</sup>

(1. Department of Nuclear Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106;

2. Key Laboratory of Nuclear Technology Application and Radiation Protection in Astronautics, Ministry of Industry and Information Technology, Nanjing 211106)

**Abstract:** Radioluminescent nuclear batteries have unique advantages such as compactness, miniaturization, and a wide range of transducer materials to choose from, and are regarded as a typical representative of radiation-particle-conversion nuclear batteries. Fluorescent material is the key link that affects the performance of the battery, and its irradiation stability is a prerequisite to ensure that the battery can serve efficiently for a long period of time. Based on this, ZnS:Cu, a typical material in radioluminescent nuclear batteries, was selected for the study. The changes in luminescence properties of ZnS:Cu radioluminescent materials after irradiation with different types and intensities of ray particles were emphasized. The changes of parameters such as irradiated fluorescence spectra, luminescence intensity, and the influence laws of fluorescent materials before and after irradiation on the electrical output performance of the corresponding nuclear batteries were compared. The irradiation resistance of the ZnS:Cu fluorescent layers was tested and investigated to be relatively good, and the peak light intensity of its emission spectrum was only attenuated by 15.23% and 13.94% compared with that of the unirradiated one after being irradiated by protons at 200 keV and  $1.25 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> and electrons at 100 keV and  $4.32 \times 10^{16}$  e/cm<sup>2</sup>, respectively. It was also found that the irradiation damage effect causes radioluminescent intensity decay, which is intrinsic to the degradation of the electrical performance of the battery. And a certain intensity of gamma irradiation can promote the irradiation luminescence performance of ZnS:Cu fluorescent layer. Among them, the ZnS:Cu fluorescent layer based on acrylic thin film was subjected to gamma irradiation with an irradiation dose of 871.0 kGy, and the maximum output power of the corresponding nuclear battery was enhanced by 24.59%. This work has positively contributed to the research on irradiation stability assessment and performance optimization of fluorescent materials and related devices.

**Key words:** nuclear battery; energy conversion; radioluminescence; fluorescent material; irradiation damage