



藏阅

钚-238同位素电池的热源制备

(文献综述)

周贤玉

212 科技图书馆



前 言

热电型 ^{238}Pu 电池在不到二十年的产生和发展过程中,充分证明它是一种结构紧凑、体积小、重量轻、无噪声、不受环境影响和运转可靠的高性能长寿命电池。在某些其它种类的电池不能发挥作用的领域里更显示出它的优越性,因而使它具有广阔的发展前途。

在伟大领袖毛主席的英明领导和敬爱的周总理的亲切关怀下,我国的原子能工业从无到有,获得了迅速的发展。现在,以英明领袖华主席为首的党中央号召我们为实现新时期的总任务而奋斗,可以期望,原子能工业的发展规模和速度将会是空前的, ^{238}Pu 电池的应用也将成为放射性同位素应用中的一个新的重要方面,并为原子能工业的综合利用开辟又一个新的领域。为了适应我国同位素电池发展的需要,我们收集编译了这本资料。

本资料共分四章,主要收集了美国到1976年的有关 ^{238}Pu 同位素电池的研制资料。第一章概述了热电型 ^{238}Pu 电池的工作原理、结构、性能、应用状况和发展前途;后三章是本资料的重点,分别介绍了 ^{238}Pu 燃料的特性和生产方法,热源的制造方法以及与热源的设计有关的若干问题和参数。可供从事有关工作的工人和工程技术人员参考。

初稿于六月初写成,承蒙谢振羽、姚乃兴等同志审核并提出宝贵意见;张树璋同志在编译、编辑和出版过程中做了大量的工作,编译者在此对他们给予的指导和帮助表示衷心的感谢。

限于编译者的水平和经验,书中不妥甚至谬误之处在所难免,恳望读者批评指正。

周 贤 玉

一九七八年九月

目 录

第一章 概论

一、放射性同位素电池的分类	1
二、 ^{238}Pu 电池的特点	2
三、 ^{238}Pu 电池的工作原理	5
四、 ^{238}Pu 电池的结构	6
(一) 热沉	6
(二) 换能器	7
1. 半导体热电材料	7
2. 金属热电材料	10
3. 电极	10
(三) 绝热材料	11
(四) 外壳——散热器	13
(五) 电压变换和功率调节装置	14
五、若干类型的 ^{238}Pu 电池的结构举例	14
(一) 导航卫星和核武器控制系统等用的 ^{238}Pu 电池结构	14
(二) 为阿波罗运载工具供电的 ^{210}Po 电池的结构	19
(三) SNAP—27电池的结构	21
(四) 百瓦级计划的热沉结构	25
(五) 心脏起搏器上应用的 ^{238}Pu 电池结构	26
六、 ^{238}Pu 电池的性能参数	30
七、 ^{238}Pu 电池的应用状况	34
(一) 在空间技术上的应用	34
(二) 在医学上的应用	40
八、 ^{238}Pu 电池的发展前景	41

第二章 ^{238}Pu 同位素燃料的特性

一、 ^{238}Pu 同位素的核性质及某些物理性质	43
二、 ^{238}Pu 燃料的性质概论	43
三、对医学级 ^{238}Pu 燃料的要求	46
四、萨凡那河工厂生产的 $^{238}\text{PuO}_2$ 产品的辐射特性	49

(一) α 放射性	52
(二) γ 放射性	53
1. 由各个铀同位素的衰变及其衰变产物的衰变伴随放出的 γ 射线	53
2. 自发裂变伴随产生的 γ 射线	54
3. 由杂质所发出的 γ 射线	56
4. 由于 α 粒子与 ^{18}O 间的 (α , n) 反应而伴随产生的 γ 射线	56
(三) β 放射性	60
(四) 中子放射性	60

第三章 ^{238}Pu 同位素的燃料形式和生产方法

一、引言	62
二、金属及合金	63
(一) 研制进展	63
(二) 高纯 ^{238}Pu 金属的生产方法	66
1. $^{238}\text{PuO}_2$ 的溶解	66
2. 过氧化物沉淀	67
3. 过氧化物滤液的处理方法	67
4. PuO_4 转变成 PuF_4	67
5. PuF_4 还原成金属	67
6. 批生产量为 100 克 ^{238}Pu 的电解精炼程序	72
7. 10—30 克 ^{238}Pu 金属铸造法	75
(三) 铀—钚合金的生产方法	75
三、二氧化铀	75
(一) 引言	75
(二) 微球的生产方法	76
1. 等离子炬熔融法	76
2. 溶胶—凝胶法	76
(三) $^{238}\text{PuO}_2$ —Mo 金属陶瓷的生产方法	77
1. 引言	77
2. 几种 $^{238}\text{PuO}_4$ —Mo 金属陶瓷的生产方法比较	79
3. 化学蒸汽镀膜法	82
4. 实用的 $^{238}\text{PuO}_4$ —Mo 金属陶瓷的生产方法	84
(四) 百瓦级纯二氧化铀球的生产方法	87
1. 引言	87
2. 百瓦级纯二氧化铀球的生产方法	88
3. 热扩散法制备贫氧	91

(五) 碎瓷的处理方法	94
(六) 用电解精炼的 ^{238}Pu 金属制备 $^{238}\text{PuO}_2$	98
1. $^{238}\text{PuO}_2$ 粉末的制备	98
2. $^{238}\text{PuO}_2$ 陶瓷的制备	102
3. 用氧同位素交换法制备 $^{238}\text{PuO}_2$ 圆柱体	102
四、氮化物	106
五、碳化物	106
六、硼化物	107

第四章 燃料封装和源盒设计中的若干问题

一、引言	108
二、关于 ^{238}Pu 燃料中氦气的释放问题	109
(一) ^{238}Pu 燃料的气体产物释放特性	109
(二) $^{238}\text{PuO}_2$ 微球的氦气释放特性	110
(三) 氦气积累对沉盒壁所造成的内压力的估计	112
三、关于热沉的制造	114
(一) 引言	114
(二) ^{238}Pu 燃料形式和各种沉盒材料的适应性	114
(三) 沉盒材料的选择	124
(四) 用于心脏起搏器上的 ^{238}Pu 电池热沉的填料方法	128
(五) 沉盒的密封	129
四、沉盒的设计和安全试验	131
(一) 一般考虑	131
(二) 沉盒参数的示范性计算	133
(三) 具体设计	134
(四) 沉盒的安全试验	141
1. 高温爆炸试验	142
2. 振动试验	144
3. 冲击试验	144
4. 温度骤变试验	145
5. 腐蚀试验	145
五、关于 ^{238}Pu 的辐射屏蔽问题	145
(一) 在理论上对 ^{238}Pu 热沉的 γ 屏蔽考虑	145
(二) 实际的屏蔽方法和效果	150

附 录

一、 $^{238}\text{PuO}_2$ 密度与烧结温度的函数关系	157
二、各种 ^{238}Pu 燃料形式的质量检定结果	157
(一) 电解精炼的 ^{238}Pu 金属	157
1. 化学纯度	157
2. 熔点	157
3. 中子发射率	159
4. 自发裂变速率	159
5. γ 辐射	159
(二) $^{238}\text{Pu}-3.0\text{ Ga}$ 合金	163
(三) 用电解精炼的 ^{238}Pu 金属制备的 $^{238}\text{PuO}_2 \cdot 16$ 粉末	163
1. H_2O^{16} 中的氧同位素组成	163
2. 化学纯度	163
3. 中子发射率	164
4. γ 辐射	164
(四) 轧制和烧结的 $^{238}\text{PuO}_2 \cdot 16$ 圆柱体	165
1. 引言	165
2. 球磨机磨细的粉末	165
(五) $^{238}\text{PuN}^{16}$ 粉末	170
1. 化学纯度	170
2. 辐射特性	170
3. γ 能谱	171
三、一些沉盒材料的化学组成及特性	172
(一) 钴基合金	172
(二) 镍基合金	173
(三) 钼合金	174
(四) 钽基合金	175
(五) 钨基合金	175
(六) $\text{Re}-50\text{Mo}$ 合金	175
四、一些材料的机械强度比较	177
五、一些材料在海水中的腐蚀速率	177
参考文献	179

第一章 概论

十九世纪末期Becquerel发现了放射性，二十世纪五十年代中期，人们才开始对射线动能直接转换成别种形式的能（热能和电能）进行研究。但是，这一工作取得卓有成效的进展还是六十年代的事。这主要是空间技术、海洋开发、气象研究及医学等对特殊电源的迫切需要所引起的。

一、放射性同位素电池的分类

放射性同位素电池按工作原理，可分为热引擎型和非热转换型（即核电池）两大类，如表1-1所示。

表1-1 放射性同位素电池的分类

放射性同位素电池	热引擎型	静态型	热电型放射性同位素电池
			热离子型放射性同位素电池
		动态型	布雷顿循环 (Brayton—Cycle) 发电装置
			兰金循环 (Rankine—Cycle) 发电装置
			斯替林循环 (Stirling—Cycle) 发电装置
	非热转换型 (核电池)	初级核电池	
		次级核电池	
三级核电池			

热引擎型放射性同位素电池是基于放射性同位素在衰变过程中所放射出来的高速粒子，通过与物质的相互作用，将其动能转变为热能，最后再通过换能机构把热能转变为电能的发电装置。根据所用换能机构种类的不同，热引擎型放射性同位素电池又可分为静态型和动态型两种。静态型电池，通过静态换能机构（基于Seebeck效应的热电换能器和基于类似普通二极管的热电子发射过程的热离子换能器）直接将热能转换成电能，功率水平在毫瓦级至500瓦之间。动态型电池则类似于火力发电过程，属于一种间接的热电转换方式，功率达千瓦级。Buck对各种热电换能方式的效率用图象形式进行了评述（见图1-1）〔1〕。现在，热电型换能器的热电换能效率已提高到10%左右〔2,3〕，而热离子换能器的换能效率较高（15-20%），但要求很高的工作温度（约1800℃），用 ^{238}Pu 作燃料很难达到如此高的工作温度，并且这种换能器的制造还有许多难题〔4〕。动态型电池的换能效率最高（20-40%），是一种很有前途的发电方法，其缺点是结构复杂，体积庞大。

非热转换放射性同位素电池与热引擎型电池不同，它不需要经过热能转换成电能这

一物理过程，而是将放射性同位素衰变时放射出来的高速带电粒子的动能直接转变成电能，或者使射线经过某种次级效应而转变成电能。它是一种微型电池。目前功率水平极低（在微瓦至毫瓦级）。

从1956年起美国原子能委员会(USAEC)为了寻找一种新的不受环境影响以满足空间技术需要的电沅，提出了一个SNAP计划(Systems for Nuclear Auxiliary Power)——“核辅助动力体系”计划〔^{5,6}〕。由于热电型放射性同位素电池（在SNAP计划中序以奇数）所固有有的特点，1953年就着手研制〔⁷〕，1954年芒德实验所制成了第一个²¹⁰Po电池，其电功率为1.8毫瓦〔^{8,9}〕，1959年制成第二个²¹⁰Po电池，电功率2.4瓦〔⁸〕，现在，要推这

种类型电池的研制最深入，生产工艺已较成熟，并于1961年正式投入应用〔⁸⁻¹¹〕。迄今为止，在各个领域中正式应用的放射性同位素电池几乎都是热电型的，而在空间技术和心脏起搏器中所用的放射性同位素电池几乎全是用²³⁸Pu同位素作燃料的热电型电池〔¹²〕（以下皆简称²³⁸Pu电池）。本资料除另有特别说明外，全部讨论都是围绕这种热电型²³⁸Pu电池展开的。

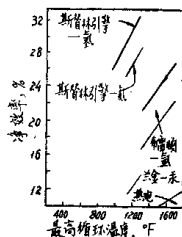


图1-1 各种热力学循环换能方式将放射性同位素衰变热转变成电能的效率

二、²³⁸Pu电池的特点

（一）寿命长

化学电池（如干电池）的寿命，如果连续使用的话有的只有几个小时，就是蓄电池的连续使用期也较短，并且充放电次数有一定的限制。燃料电池的工作寿命长一些，充其量不过是几十天，只适合于短期任务的使用。²³⁸Pu电池寿命的长短主要取决于²³⁸Pu同位素的半衰期和换能器的长期工作的稳定性。随着半导体技术的发展，半导体换能技术日趋成熟，所以，²³⁸Pu电池的寿命基本上取决于²³⁸Pu同位素的半衰期，后者现在准确测得为87.71年〔¹³〕。对若干放射性同位素的热功率输出的下降率所进行的研究〔¹⁴〕（见图1-2和图1-3）表明，即使在5年内热功率下降值仅为4%左右，其使用寿命至少是10年，且不需要功率调坪装置。

（二）对环境适应性强

²³⁸Pu电池的另一个突出优点是对环境的适应性强，能够经受多种恶劣环境的考验。虽然太阳能电池的寿命也较长，但是因受某些环境（如空间辐射带和电离层）的影

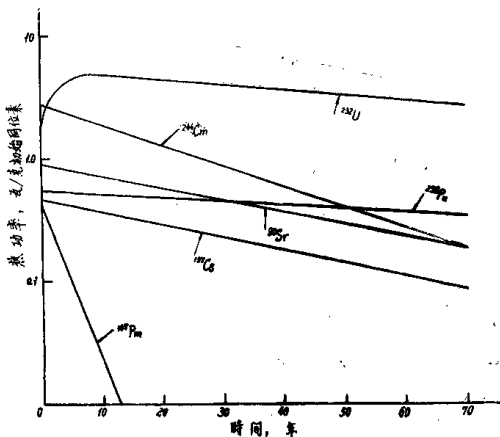


图 1-2 一克初始同位素的热功率输出与时间的关系

响,性能不稳定,而且不能用于无太阳照射的地方。 ^{238}Pu 电池则没有这种局限性,它不依赖阳光,在阴影周期性变化的地球轨道,在具有漫长黑夜的月面,在光通量极低的外层空间,以及强带电粒子场的某些星球(如木星)附近,都能正常运行(如1972年3月2日发射的“先驱者”10号虽然飞经木星附近的强带电粒子场,但并未影响SNAP—19 ^{238}Pu 电池的运转性能)。此外,它能够承受火箭发射时的冲击、加速、振动等空间动力学条件,以及可能发生的热冲击和机械冲击。

(三) 工作性能可靠,且不需维护

^{238}Pu 电池内没有可动部件,没有噪声,工作性能可靠。至于某些杂质使半导体热元件的中毒、氧化和升华,致使材料性能恶化,以及温度升高使恶化加剧的问题,随着技术水平的不断提高,逐步得到了解决。例如杂质问题,可在半导体换能器的制造过程中加以控制;在密封的电池内部充入惰性气体(如氩气)可以防止升华;选择合适的工作温度使电池处在最佳的状态下工作。从已经正式应用的电池的数据资料来看, ^{238}Pu 电池的工作可靠性是相当高的。

由于工作性能可靠,寿命长,无需看管,故特别适用于那些难于更换电池的特殊地区和环境(如空间探索和医学上的应用)中使用。

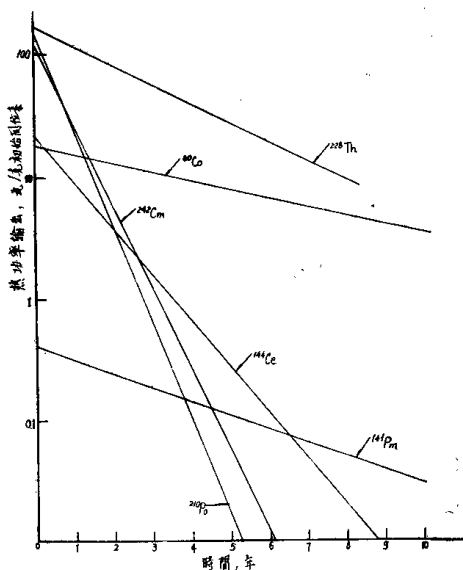


图 1-3 一克初始同位素的热功率输出与时间的关系

(四) 小型化

^{238}Pu 同位素是 α 放射体，没有 β 和硬 γ 射线放出。 α 射线的贯穿本领很低，仅封装该同位素的燃料沅盒就足以将其屏蔽。因此， ^{238}Pu 电池结构紧凑，体积小，重量轻，功率密度高，易于小型化。特别适合于需要节约发射飞行器的火箭推力的空间技术，和便于植入体内的医学上的应用。第一台正式应用于空间技术的 ^{238}Pu 电池（改进的SNAP-3B），其形状像一个球体，直径约12.5厘米，高约13.7厘米，重量2.1公斤，但它所提供的电能却相当于一台重三百公斤左右的镍—镉电池所能提供的电能。第一台在月球上使用的 ^{238}Pu 电池（SNAP-27）是专门为五台科学仪器及向地面传送各种数据资料的讯号发送设备供电的，其输出电功率约70瓦，总长45厘米，直径约40厘米（包括散热片），重量19.3公斤。然而，太阳能电池，按目前水平，每输出一百瓦电功率约需一平方米以上的面积。医用 ^{238}Pu 电池，体积就更小，重量更轻。首次正式应用于驱动

植入式心脏起搏器的 ^{238}Pu 电池，其重量仅约 0.2 公斤，长约 5 厘米，直径约 2.3 厘米。

(五) 成本高*

电池中的燃料成本在 ^{238}Pu 电池的造价中占很大部分。 ^{238}Pu 同位素是人造放射性同位素，其生产过程相当复杂，成本很高，价格昂贵。尽管随着原子能工业的发展，价格有所降低，但目前生产能力还是非常有限的。 ^{238}Pu 电池的这一缺点限制了它的广泛应用，因此，目前还只能应用于那些暂不能为别的电源所代替的特殊领域中。

此外， ^{238}Pu 同位素的生物学毒性大，并且由于衰变过程中所放出的 α 粒子形成氦气，故在燃料沉盒的设计中必须准备足够大的空腔，以容纳电池运转期间氦气的积聚，或者增设氦气泄漏装置，以确保 ^{238}Pu 电池的核安全。

三、 ^{238}Pu 电池的工作原理

早在 1832 年，德国物理学家 Seebeck 发现了热电现象：把两种不同的金属连接成闭合回路，当其两接头有温差存在时，在回路中就有电流产生。产生这种热电电流的电动势就称为热电电动势，这就是 Seebeck 效应。当两接头温差 ΔT 很小时，热电电动势 ΔV 正比于 ΔT ，比例系数 α 称为 Seebeck 系数：

$$\alpha = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1.1)$$

如果将 ^{238}Pu 同位素放出的 α 粒子阻挡吸收，使 α 粒子的动能转变成燃料沉盒的热量，则沉盒温度升高，并使金属热电偶或半导体热电偶的一端加热至温度 T_1 ；而冷端维持 T_0 ，如图 1-4 所示。假设热电偶材料是均匀的，而且接触电阻为零，热电参数不随温度变化，则外负载电阻 R 上有电流 I 流过，由其产生的电功率 P_0 为：

$$P_0 = I^2 R = \frac{\alpha^2 (T_1 - T_0)^2}{(R + r)^2} R \quad (1.2)$$

式中： r 为热电偶的内阻， $r = r_N + r_P = \left(\frac{1}{\sigma_N S_N} + \frac{1}{\sigma_P S_P} \right) L$ ，

α 为热电偶两臂的 Seebeck 系数之和，即 $\alpha = \alpha_N + \alpha_P$ ；

σ 为热电偶的电导率；

L, S 分别为热电偶的长度和截面积；

下标 N, P 分别表示热电偶的 N, P 臂。

* 在美国，早期的研究工作都是用 ^{210}Po 作燃料进行原理验证的 [79-81]，一则由于 ^{210}Po 有着与 ^{238}Pu 类似的核特性，再则，当时正在研究用铋作载热剂的液态金属动力堆， ^{210}Po 作为付产品可大量生产，且回收经济。

在金属中，自由电子的浓度不依赖于温度及电子速度，化学势随温度的变化很小，因而其热电动势率很小。但在半导体中这些参数较强烈地依赖于温度，因而热电动势率较大（通常比金属大2—3个数量级）。

四、 ^{238}Pu 电池的结构

文献[15—19]对美国空间技术上应用的 ^{238}Pu 电池的结构、性能以及改进过程作了评述。

不同用途的 ^{238}Pu 电池的结构是不同的，但其基本结构是一致的：中心部分是 ^{238}Pu 同位素燃料及其封装沉盒——热沉，紧贴着热沉安装着换能器（见图1—5）。热量流过换能器时，一部分被转化为电能输出，大部分则通过外壳和散热器排弃到周围环境中。为了减少漏热，使绝大部分热量从换能器中通过，在热沉与外壳之间常常填充有绝热材料。为了使换能器输出的电能与外电路的负载相匹配，一般配备有电压变换和功率调节装置。下面简要介绍一下 ^{238}Pu 电池的主要部件。

（一）热沉

热沉是 ^{238}Pu 电池的“心脏”，它由两部分构成：内部是所需用的 ^{238}Pu 燃料形式，外部是多层封装的且与该燃料形式相适应的高强度、耐腐蚀的燃料沉盒，它确保将 ^{238}Pu 燃料在电池寿命期间安全可靠地密封起来。

空间技术应用的 ^{238}Pu 电池热沉的结构和性能在不断改进。早期用的电池热沉由于功率小，多采用金属 ^{238}Pu 作燃料；但它的物理性能（如熔点低，各相体积系数差别大等）致使它在应用上不够安全，所以现在在制造大功率电池时一般采用 $^{238}\text{PuO}_2\text{—Mo}$ 金属陶瓷燃料形式。燃料沉盒由内外两部分组成，外部是石墨套，在空气动力加热时起保护作用；内部是多层的金属密封结构，其中内层主要考虑与燃料在化学上的适应性（不相互腐蚀），一般由钽或钽基合金制成；外层的作用主要是承受外部的各种作用力，用耐高温的钴基或镍基超合金制成。为了解决氦气积累引起的高内压问题，早期

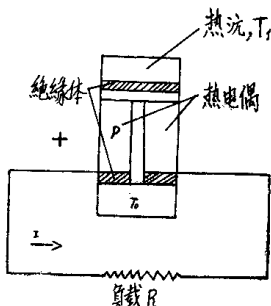


图1—4 热电转换的原理示意图

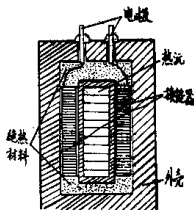


图1—5 ^{238}Pu 电池的结构示意图

采用的内层沉盒留有很大的空腔，以便积累氦气(如图1—6所示)。现在每层密封沉盒都设有氦气泄漏孔，它仅允许氦气漏出，而燃料却不会泄漏出去。这样在燃料沉盒内部就不必预先留空腔，从而缩小了热沉的体积。

(二) 换能器

换能器是 ^{238}Pu 电池的另一个主要部件，它也是决定电池性能的重要因素之一。对换能器的要求是：具有高的热电转换效率、能长期运转、稳定性高。换能器主要由半导体热电偶(或金属热电偶)和电极两部分组成。

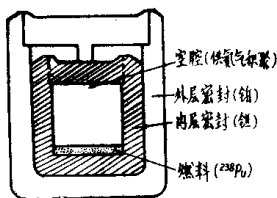


图1—6 早期空间技术用的 ^{238}Pu 电池热沉结构示意图

1. 半导体热电材料

通常用一个称为性能因子 (figure of merit) Z 的参数来衡量半导体热电材料的优劣。它与该热电材料的特性和工作温度有关 (见图1—7至图1—10)。换能器的能量转换效率的高低，与半导体热电材料性能因子及其两端间的温差有关 (见图1—11)。为了获得高换能效率，热电材料的工作温度范围应尽可能宽，并在这一温度范围内具有高性能因子。现有的半导体热电材料主要有三种：以碲化铋为基础的低温 (低于 300°C) 热电材料，以碲化铅为基础的中温 ($300-600^\circ\text{C}$) 热电材料和硅—锗合金高温 (1000°C) 热电材料。由于各种热电材料各自具有最佳的工作温度范围，几种热电材料串连使用是 ^{238}Pu 电池的发展方向之一，主要的难题在串连方法和工艺上。

据报道^[22]，碲化铋和碲化铋类合金 (bismuth telluride alloy)，其性能因子 Z

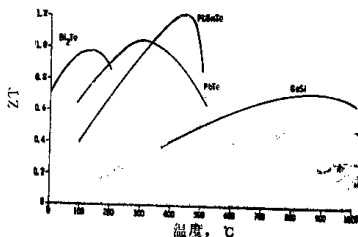


图1—7 N型热电材料的特性曲线^[11]

为 3×10^{-3} ——“P”型和 2×10^{-2} ——“N”型。热电转换效率大于7% (在50—270℃间), 性能因子高, 使用寿命长。英国和法国的心脏起搏器中的 ^{238}Pu 电池都采用这种类型的半导体材料^[6], 因为人体的温度怎么也不会超过50℃, 这正好处在它的正常工作温度范围内。它也特别适用于大型的毫瓦级电池中作热电材料。例如在老式的SNAP-15A的1.5瓦(热) ^{238}Pu 电池中, 使用金属热电偶仅产生1毫瓦的电功率; 而同样这个热沉用碲化铋热电偶则可产生50毫瓦的电功率^[2,3,24]。

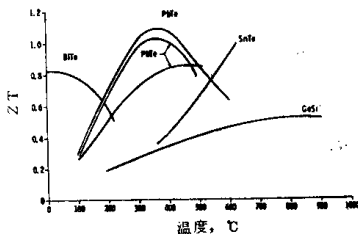


图 1-8 P型热电材料的特性曲线^[11]

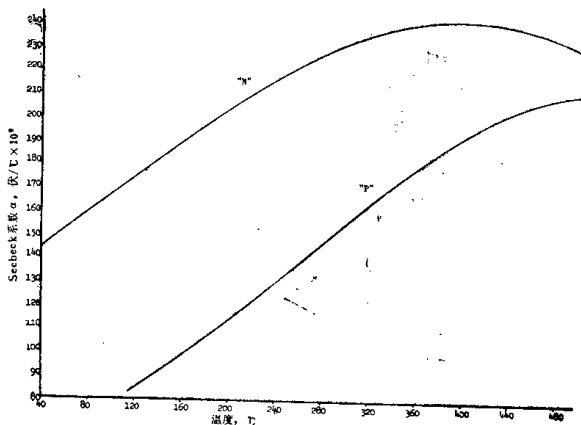


图 1-9 碲化铅的Seebeck系数与温度的关系^[20]

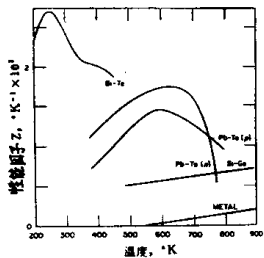


图 1-10 若干热电材料的性能因子与热端温度的关系^[21]

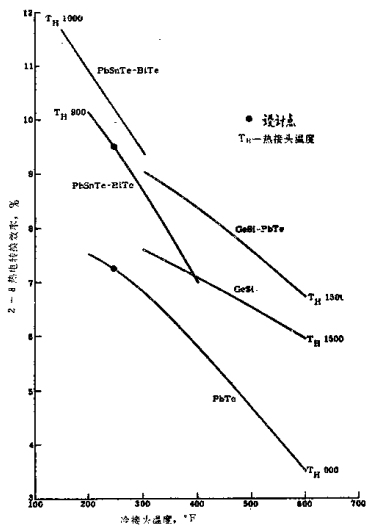


图 1-11 若干热电材料的换能效率与温度的关系^[8]

碲化铅热电材料的性能因子也较高,工作温度比碲化铋高,在 ^{238}Pu 电池中也用得很多,缺点是抗氧化性能差,容易升华和中毒,机械强度也不够理想,需要密封在惰性气氛中。如果让碲化铅在 1000°F 的热端温度下工作,转换效率很高,但衰老现象加剧^[12]。Bradshaw 对其衰老机构进行了全面的探讨,并研究了掺杂浓度对其性能的影响^[26]。目前好的耐高温热电材料是硅-锗合金,虽然其性能因子低,但机械性能和抗氧化性能都很好。

Perkins 报道了硅-锗热电材料的性能^[26]。Warren 等人认为^[27],为了获得最高的转换效率,硅-锗必须在约 1500°F 的高温下工作。Nicolau^[17]应用硅锗的金属互化物和合金制成热电材料:即将锡化锗、锗化锗和硅化锗三种金属互化物的固溶体按 $\text{Mg}_2\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{Sn}_{1-x-y}$ 的组分配制,然后再进行适当掺杂。这种热电材料对空间技术应用特别好,可以将换能器制成“空气—真空”结构,以避免麻烦的密封充气工艺。据 Davia 报道^[28],现在所用的热电材料中,其最大的热电转换效率及其相应的工作温度分别为:碲化铋——5.6%(300°C),碲化铅——8.2%(600°C),硅-锗合金——7.8%(900°C),特制的托佛尔—特制的库普朗合金(Tophel Special—Cupron Special)——1.4%(800°C)。据报道^[2],3 M公司*从1973年起一直在研制低成本高效率的 ^{238}Pu 电池,应用高性能的碲化钷半导体热电材料,换能效率大于10%, ^{238}Pu 电池的比功率大于3瓦(电)/磅。

2. 金属热电材料

由于金属热电材料可以抽成细金属丝,用细金属丝热电偶制成长度/面积比值非常大的热电堆,并且能耐高温,因此,美国将金属热电偶广泛地应用于 ^{238}Pu 电池中。Birden 等人援引的一些金属热电偶的特性(见表1—2至表1—5和图1—12)^[29]表明,特制的库普朗合金对铂具有很高的负电势,而特制的托佛尔则有很高的正电势。其它关于热电材料的研制和应用可参见文献[20, 30, 31]。

3. 电极

电极是指连接两种不同类型热电元件之间的金属,它主要起电联接、机械支撑及传热作用。由于换能器将在高温下工作,而且电池在运行过程中还会遭到各种热冲击和机械冲击,因此,对电极及其焊接方法有严格的要求。

电极材料必须满足下列要求:(1)有高的电导率和热导率,使尽可能降低换能器的内电阻和热阻;(2)机械强度高;(3)与热电材料在化学上有适应性(即相互间不发生化学反应);(4)电极材料与热电材料有相近的热膨胀系数,以消除热循环中的切应力。常用的电极材料有铁、镍、铜等。

* 3 M公司即明尼苏达采矿和制造公司(Minnseotaa Mining and Manufacturing Company)。

表 1—2 将下列金属丝当作常规的热电偶的一臂与铂—27组成热电偶时的热电势(冷端温度为32°F)

热端温度		热电势, 毫伏			
°F	°C	特制的托佛尔	托佛尔	特制的库普朗	库普朗
500	260	+ 8.69	+ 7.97	-11.58	- 9.98
1000	537.78	+18.86	+17.51	-26.31	-22.55
1200	648.89	+22.80	+21.26	-32.41	-27.77
1500	815.56	+28.44	+26.72	-41.56	-35.58

注: 特制的托佛尔的化学组成为: 9.25%(重量)铬的镍基合金, 特制的库普朗的化学组成为: 60%铜, 39.5%镍和0.5%锰的铜镍合金。
托佛尔是普通的铬镍合金, 库普朗是普通的铜镍合金。

表 1—3 若干金属丝热电偶的物理性质和电气性能

特 性	库普朗	托佛尔	特制的库普朗	特制的托佛尔
熔 点, °F	2210	2600	2210	2550
比热, 卡/克·度(20°C)	0.095	0.11	0.094	0.11
密度, 克/厘米 ³	8.90	8.63	8.90	8.63
电阻率, 欧姆/圆密耳·英尺(20°C)	294	410	270	375
电阻的温度系数, $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (20—100°C)	40	390	-85	450
热膨胀系数, $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$	14.9	13.37	14.9	13.37
屈服强度, 磅/英寸 ² (20°C)	50000	30000	26000	32000
抗拉强度, 磅/英寸 ² (20°C)	85000	88000	45000	62000
延伸率, %(20°C)	45	45	30	35

注: 圆密耳·英尺即直径为1密耳(0.0254毫米)的圆截面, 长度为1英尺。

(三) 绝热材料

²³⁸Pu 电池的效率不仅与热电堆的转换效率有关, 而且与通过热绝缘材料的热泄漏而浪费的热量有关。热绝缘问题仅近几年才引起人们的注意。绝热材料的主要作用是减少漏热, 确保绝大部分热量从热电元件中通过。减少漏热的办法很多, 最常用的方法是, 在热沉和外壳之间以及热电元件之间的所有空隙内填充绝热材料。

目前, 应用最广的一种绝热材料是 Microtherm 绝热材料有限公司 (Microtherm Insulation Ltd.) 生产的一种商品名为 Microtherm 的微孔绝热材料。它是用微孔的二氧化硅、玻璃纤维和少量遮光剂制成的。其微孔的尺寸比充满其中的气体分子的平均自