

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

Заснований у грудні 1993 р.,
видається 6 разів на рік

№ 2

2021

Редакційна колегія

Головний редактор Л.І. АНАТИЧУК

Л.М. Вихор

Б.І. Стадник

В.В. Лисько

О.Я. Лусте

С.В. Мельничук

О.І. Рогачова

А.О. Снарський

Міжнародна редакційна рада

Л.І. Анатичук, *Україна*

Ю. Грін, *Німеччина*

С.П. Ашмонтас, *Литва*

Т. Кадзікава, *Японія*

Ж.К. Теденак, *Франція*

Т. Трітт, *США*

Х.Дж. Голдсмід, *Австралія*

С.О. Філін, *Польща*

Л. Чен, *Китай*

Д. Шарп, *США*

Т. Кайя, *США*

Ю.Г. Гуревич, *Мексика*

Засновники – Національна академія наук України,
Інститут термоелектрики Національної академії
наук та Міністерства освіти і науки України

Свідоцтво про державну реєстрацію – серія КВ № 15496-4068 ПР

Редактори

В.М. Крамар, П.В. Горський, О.Я. Лусте, Т.Г. Подбегаліна

Схвалено до друку Вченою радою Інституту термоелектрики
Національної академії наук та Міністерства освіти і науки України

Адреса редакції:

Україна, 58002, м.Чернівці, Головноштамт, а/с 86

Тел. : + (380-372) 90 31 65.

Факс :+(380-3722) 4 19 17

E-mail: jt@inst.cv.ua

<http://www.jt.inst.cv.ua>

Підписано до друку: 26.03.2021 Формат 70×108/16. Папір офсетний № 1. Друк
офсетний. Ум. друк. арк. 11.5. Обл.-вид. арк. 9.2. Наклад 400 прим. Замовлення 4.

Надруковано з оригінал-макету, виготовленого редакцією журналу «Термоелектрика»,
у типографії видавництва «Букрек»,
Україна, 58000, м. Чернівці, вул. Радищева, 10.

© Інститут термоелектрики Національної академії
наук та Міністерства освіти і науки України, 2020

ЗМІСТ

Загальні проблеми

- Ріферт В.Г., Анатичук Л.І., Соломаха А.С., Барабаши П.О., Петренко В.Г., Снеговской О.П.* Вплив термодинамічних характеристик термоелектричного теплового насоса на продуктивність та витрати енергії відцентрового дистиллятора 5

Матеріалознавство

- Ромака В.А., Стадник Ю.В., Ромака В.В., Демченко П.Ю., Ромака Л.П., Пашкевич В.З., Горинь А.М., Горпенюк А.Я.* Дослідження властивостей нового термоелектричного матеріалу $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ 18
- Маник О.М., Маник Т.О., Білинський-Слотило В.Р.* Теоретичні моделі упорядковуваних сплавів потрійних систем термоелектричних матеріалів. 1. хімічний зв'язок та діаграми стану $In-Cd-Sb$ 32

Метрологія і стандартизація

- Колобродов В.Г., Тимчик Г.С., Микитенко В.І., Колобродов М.С.* Тест-об'єкт для автоматизованого вимірювання характеристик поляризаційних тепловізорів 43

Термоелектричні вироби

- Анатичук Л.І., Вихор Л.М., Коцур М.П., Кузь Р.В., Черкез Р.Г.* Порівняльний аналіз термоелектричних перетворювачів енергії з проникними та уцільними термоелементами 55
- Анатичук Л.І., Лисько В.В.* Визначення температурних залежностей термоелектричних параметрів матеріалів у складі генераторних термоелектричних модулів при зростаючому перепаді температур 71
- Анатичук Л.І., Лисько В.В.* Комп'ютерне проектування термоелектричного генератора для джерела тепла та електрики для транспортних засобів великої потужності 79
- Дмитриченко М.Ф., Гутаревич Ю.Ф., Трифонов Д.М., Сирота О.В., Шуба Е.В.* Про перспективи використання термоелектричних охолоджувачів для підтримання оптимальної температури повітря у впускному колекторі двигуна внутрішнього згорання з метою підвищення його експлуатаційних характеристик 89

УДК 537.32

Ріферт В.Г., док. техн. наук¹
Анатичук Л.І., акад. НАН України^{2,3}
Соломаха О.С., канд. техн. наук¹
Барабаш П.О., канд. техн. наук¹
Петренко В.Г., канд. техн. наук¹
Снеговской О.П.¹

¹НТУ «КПІ», вул. Політехнічна, 6, Київ, 03056, Україна; e-mail: vgrifert@ukr.net;

²Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул. Науки, 1,
Чернівці, 58029, Україна; e-mail: anatyuch@gmail.com

³Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58000, Україна

**ВПЛИВ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ТЕПЛООВОГО НАСОСА НА
ПРОДУКТИВНІСТЬ ТА ВИТРАТИ ЕНЕРГІЇ
ВІДЦЕНТРОВОГО ДИСТИЛЯТОРА**

У статті проведено аналіз роботи термоелектричного теплового насоса у комплексі з відцентровим дистилятором для регенерації стічних вод системи життєдіяльності людини в умовах майбутніх космічних місій. Показано залежність питомого споживання енергії системи від часу за різних потужностей теплового насоса, проаналізовано вплив різниці температур теплоносіїв на ефективність роботи теплового насоса. Бібл. 24, рис. 5, табл. 2.

Ключові слова: кабіна: термоелектрика, тепловий насос, дистилятор.

Список позначень

СМЕД – відцентровий дистилятор;
 cp - теплоємність, Дж/(кг·К)
 G – витрата рідини, л/год;
 Q – тепловий потік, Вт;
 G – витрата, кг/год;
 I – сила струму, А;
 N - підведена до ТНР потужність, Вт;
 n – обороти, про / хв;
SPC – питома витрата енергії, Вт·годину/кг;
ТНР – термоелектричний тепловий насос;
 T, t – температура, °З;
 U – напруга, В;
 η_{thp} - ефективність теплового насоса,

Індекси:

h – гарячий;
 c – холодний;
 d – дистилят;
avg – середній;
in – вхід;
out – вихід;
thp – тепловий насос;
cd – двигун

Вступ

Однією з важливих вимог до систем відновлення води із рідких відходів в умовах тривалих космічних експедицій на Місяць, Марс та роботі на Міжнародній космічній станції (МКС) є мінімальне споживання енергії.

Команда інженерів та вчених з КПІ ім. Ігоря Сікорського, Інституту термоелектрики НАН України та комерційної компанії «Термодистиляція РВ» розробили у період 2000-2003 років систему очищення стічних вод для роботи в умовах мікрогравітації. У публікаціях [1 – 5] ця система називається системою каскадної дистиляції (CDS). Більш правильна назва, яка тут використовується, це система відцентрової багатоступінчастої дистиляції (CMED). Система містить два головні компоненти – власне відцентровий багатоступінчастий дистилятор та термоелектричний тепловий насос. Застосовується два методи зниження витрат енергії: 1) принцип багатоступінчастого випаровування та концентрування рідини та 2) регенерація енергії за рахунок використання термоелектричного теплового насоса.

У роботах [6 – 15] наведені інтегральні характеристики CMED 3-и ступінчастої та 5-ти ступінчастої дистиляції. Показано результати тестування при концентруванні урини, конденсату атмосферної вологи, сангігієнічної води та їх сумішей при фіксованих режимних параметрах системи, потужності теплового насоса ≈ 400 Вт, швидкості обертання двигуна ротора і т.д.

У цій статті показано результати тестування відцентрового багатоступінчастого дистилятора з термоелектричним тепловим насосом, який було розроблено в Інституті термоелектрики НАН України та виготовлено фірмою ALTEC. Наведено розрахункові значення параметрів, що впливають на ефективність η_{thp} .

Методика досліджень характеристик відцентрового дистилятора з термоелектричного теплового насоса

Компанією «Термодистиляція РВ» були розроблені та виготовлені три ідентичні п'ятиступінчасті відцентрові дистилятори. «Altec» виготовив два термоелектричні теплові насоси, розроблені Інститутом термоелектрики НАН та МОН України (ІТЕ). Ці дистилятори разом із термоелектричними тепловими насосами були випробувані спочатку в компанії «Термодистиляція РВ», а пізніше були передані в компанію Honeywell International Inc. Ці апарати потім випробовувалися на стендах Honeywell та на стенді NASA у Центрі Маршала.

Представлені результати випробувань дистиляторів і ТНР раніше не публікувалися.

На рис. 1 представлено принципову схему стенду для випробувань трьох дистиляторів та двох теплових насосів.

Основне та допоміжне обладнання стенду об'єднуються системою трубопроводів, які утворюють два циркуляційні контури. В одному з них («гарячому») циркулює розчин, що випаровується, а в іншому («холодному») – дистилят.

Працює стенд в такий спосіб. Вмикається двигун дистилятора 1, який забезпечує задані обороти ротора дистилятора, і вакуум-насосом 7 в апараті встановлюється необхідний тиск, який відповідає температурі кипіння розчину. З ємності 13 дистилятом заповнюється холодний контур, в якому забезпечується циркуляція дистиляту через конденсатор дистилятора 1, солемір 9, ротаметр 14, холодну сторону ТНР 2, теплообмінник-охолоджувач 3 і знову конденсатор дистилятора. «Гарячий» контур заповнюється з ємності 4 до рівня, що задається клапаном-регулятором 6. У гарячому контурі розчин циркулює з випарника дистилятора 1 через ротаметр 14, гарячу сторону ТНР 2 і знову випарник дистилятора 1. При підведенні електроенергії до ТНР 2 відбувається охолодження конденсату в холодному контурі і нагрівання розчину в гарячому контурі. Розчин, перегрітий у ТНР 2

відносно температури насичення у випарнику SMED 1, частково випаровується, а отримана пара використовується як гріюча в наступному ступені випаровування дистилятора; пара, отримана в останньому ступені дистилятора, конденсується в контактному конденсаторі SMED 1. У процесі випаровування відбувається зростання концентрації розчинених речовин у гарячому контурі. Надлишок дистиляту з холодного контуру автоматично відводиться в збірник дистиляту 5. Підживлення свіжого розчину відбувається через клапан 6. Для забезпечення стаціонарності процесу дистиляції надлишок тепла відводиться теплообмінником-охолоджувачем 3 в навколишнє середовище. У процесі випаровування відбувається зростання концентрації розчинених речовин у гарячому контурі. Надлишок дистиляту з холодного контуру автоматично відводиться в збірник дистиляту 5. Підживлення свіжого розчину відбувається через клапан 6. Для забезпечення стаціонарності процесу дистиляції, надлишок тепла відводиться теплообмінником-охолоджувачем 3 в навколишнє середовище.

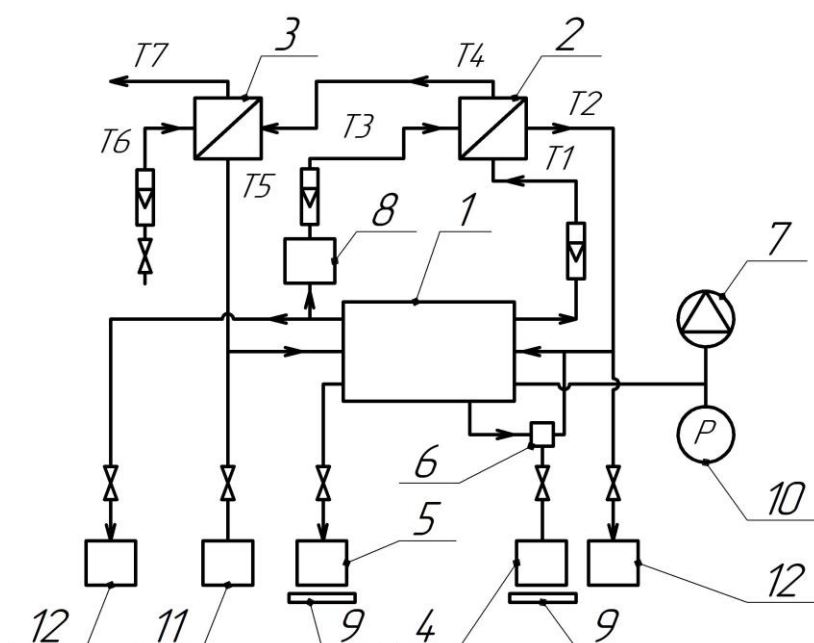


Рис. 1. Схема експериментального стенду.

- 1 - відцентровий вакуумний дистилятор; 2 - термоелектричний тепловий насос;
3 - теплообмінник-охолоджувач; 4 - вихідний розчин; 5 - збірник дистиляту;
6 - клапан - регулятор живлення системи; 7 - вакуум-насос; 8 - солемір;
9 - солемір;
10 - електронні ваги; 11 - вакуумметр; 13 - ємність із дистилятом для
заправки холодного контуру; 14 - ротаметри; 15 - запірний клапан;
16 - ємності для спорожнення контурів.

Після закінчення експерименту відключається електроживлення ТНР 2, а холодний і гарячий контури спорожняються у відповідні ємності 16.

Температура вимірювалася на вході та виході з термобатарей по гарячій (t_1 , t_2) та холодній сторонах (t_3 , t_4), після теплообмінника-охолоджувача у «холодному» контурі (t_5) і на вході та виході з теплообмінника-охолоджувача з боку охолодження (t_6 , t_7). Температури в гарячому і холодному контурах вимірювалися хромель-копелевими терморезисторами, точність вимірювання становила ± 0.1 °C.

Тиск в апараті вимірювався вакуумметром 11 зі шкалою виміру - 1...0 бар (клас точності 1.0) у комплекті з барометром.

Маса отриманого дистиляту (продукту) та вихідного розчину вимірювалася електронними

вагами, точність виміру ± 2 г, діапазон виміру ± 10 кг.

Солевміст у «холодному» контурі вимірювалося солеміром Hanna (0 ... 999 ppm).

Потужності приводу двигуна та теплового насоса вимірювалися вольтметром та амперметром, клас точності 0,5. Оберти вимірювалися тахометром з точністю ± 1 об/хв.

Час випробування (одного тесту) становив 60 ... 120 хв.

Результати експериментального дослідження

У Київському політехнічному інституті було проведено дослідження (випробування) трьох СМЕД. У дослідах використовувалися два теплові насоси. Швидкість обертання теплообмінної поверхні змінювалася від 900 до 1300 об/хв, потужність термоелектричного теплового насоса змінювалася від 100 до 600 Вт. Як робочі рідини використовувалися 1) дистильована вода; 2) розчин NaCl концентрацією 5...30 %; 3) урина концентрацією від 5 до 50%.

Експериментальне визначення η_{thp} залежно від підведеної потужності та різниці температур.

Тепловий потік, що створюється на виході з теплового насоса, визначається як

$$Q_h = G_h c_p (t_2 - t_1), \quad (1)$$

де t_2 і t_1 відповідно температура на виході та на вході ТНР, °С.

η_{thp} – коефіцієнт перетворення (COP – Coefficient of Performance) визначається як $\eta_{thp} = Q_h / N_{thp}$

SPC – питома витрата енергії визначається як сумарні витрати підведеної енергії (потужність, підведена до двигуна дистиллятора, та потужність, підведена до термобатарей) витрачена на виробництво одного кілограма дистилляту:

$$SPC = \frac{(N_{cd} + N_{thp})}{G_d}, \quad (2)$$

Середня різниця температур у термоелектричному тепловому насосі ΔT_{avg} визначається як:

$$\Delta T_{avg} = \frac{(t_1 + t_2)}{2} - \frac{(t_3 + t_4)}{2}, \quad (3)$$

де t_1 – температура на вході зони нагріву ТНР, °С; t_2 – температура на виході зони нагрівання ТНР, °С; t_3 – температура на вході зони охолодження ТНР, °С; t_4 – температура на виході зони охолодження ТНР, °С.

Різниця температур на вході в термоелектричний тепловий насос ΔT_{in} визначається як:

$$\Delta T_{in} = t_1 - t_3, \quad (4)$$

У табл. 1 представлений приклад одного тесту, виконаного на СМЕД з п'ятьма ступенями при $n = 1200$ об/хв на урині. Вказані всі необхідні для аналізу процесу вихідні величини: оберти, потужність, час, температура, витрати тощо; та розрахункові величини: підведена тепла потужність, ступінь концентрування урини на вході та виході з апарату, концентрація у залишку, коефіцієнт корисної дії теплового насоса.

Результатами тестування п'ятиступінчастого відцентрового дисципліатора з термоелектричним тепловим насосом
(швидкість обертання 1100 об/хв, робоча рідина – урина)

Таблиця 1

Час	Двигун			ТНР		Вага		Загальний вміст розчинених твердих речовин	Витрата		Продуктивність	Питома витрата енергії SPE	Температура			
	U	I	N	U	I	Вихідна рідина	Продукт (дисципліат)		Гар, G _h	Хол, G _c			Гарячий, вхід у ТНР, t ₁	Гарячий, вихід із ТНР, t ₂	Холодний, вхід у ТНР, t ₃	Холодний, вихід із ТНР, t ₄
0	24.2	3.1	75	20.5	10.08	0	0	12	60	82	0	0	23.2	23.1	22.9	22.9
6	24.2	3.1	75	22.5	10.9	288	184	22	60	82	1.84	174.1	31.8	43.7	23.4	22.7
12	24.2	3.1	75	28.5	14.3	634	602	38	60	82	4.18	174.1	37.5	48.3	24.5	22.4
18	24.2	3.1	75	29.2	14	1122	1070	51	60	82	4.58	103.4	38.7	49.4	25.1	22.3
24	24.2	3.1	75	30	14.4	1584	1528	61	60	82	4.58	117.0	38.8	50.8	25.1	22.0
30	24.2	3.1	75	31.8	15.2	2078	2006	67	60	82	4.78	116.8	39.4	51.5	25.2	22.1
36	24.2	3.1	75	32.3	14.22	2592	2502	73	60	82	4.96	107.7	40.0	52.2	25.4	22.1
42	24.2	3.1	75	32.1	15.24	3110	3004	76	60	82	5.02	112.4	40.0	52.2	25.4	22.3
48	24.2	3.1	75	31.9	15.2	3628	3500	79	61	82	4.96	112.9	40.1	52.1	24.9	22.0
54	24.2	3.1	75	32.4	15.36	4136	3990	82	61	83	4.90	116.9	40.3	52.2	25.1	22.1
60	24.2	3.1	75	33	15.6	4656	4492	84	62	83	5.02	117.5	40.7	53.5	24.9	22.0
66	24.2	3.1	75	33.2	15.64	5182	5006	87	62	83	5.14	115.6	40.9	53.2	24.9	22.1
72	24.2	3.1	75	33.1	15.56	5702	5508	90	63	83	5.02	117.5	40.9	53.1	24.9	22.0
78	24.2	3.1	75	33	15.58	6220	6010	92	64	83	5.02	117.4	40.9	53.2	24.9	22.0
84	24.2	3.1	75	33.2	15.72	6740	6510	94	65	83	5.00	119.4	41.0	53.5	24.8	22.0
90	24.2	3.1	75	33.2	15.46	7250	7010	96	67	83	5.00	117.7	41.0	53.5	24.8	22.0
96	24.2	3.1	75	32.8	15.34	7755	7500	97	68	83	4.90	118.0	41.0	53.1	24.6	22.0
102	24.2	3.1	75	32.9	15.4	8175	8000	98	71	83	5.00	116.3	41.0	53.1	24.8	22.0
108	24.2	3.1	75	0	0	8280	8205	96	71	83						

У таблиці 2 наведено основні експериментальні параметри по кожному з 32 тестів, виконаних у різний період часу на різних апаратах. Необхідно відзначити ідентичність (при однакових параметрах

вихідної рідини, обертах і потужності) основних характеристик трьох виготовлених відцентрових дистилляторів, а також двох теплових насосів: продуктивність, питоме споживання енергії, якість дистилляту [16 – 19], що підтверджує оптимальність розробленої конструкції CMED у поєднанні ТНР.

На рис. 2 показано залежність питомого споживання енергії від часу для трьох п'ятиступінчастих дистилляторів потужності теплового насоса 400 Вт. У експериментах на урині концентрація солей збільшувалася з часом до 50 %, і слід зазначити слабку залежність ефективності системи від концентрації розчину (див. рис. 2).



Рис. 2. Залежність питомого споживання енергії від часу для урини, $N_{thp} = 400$ Вт, $n = 1200$ об/хв.

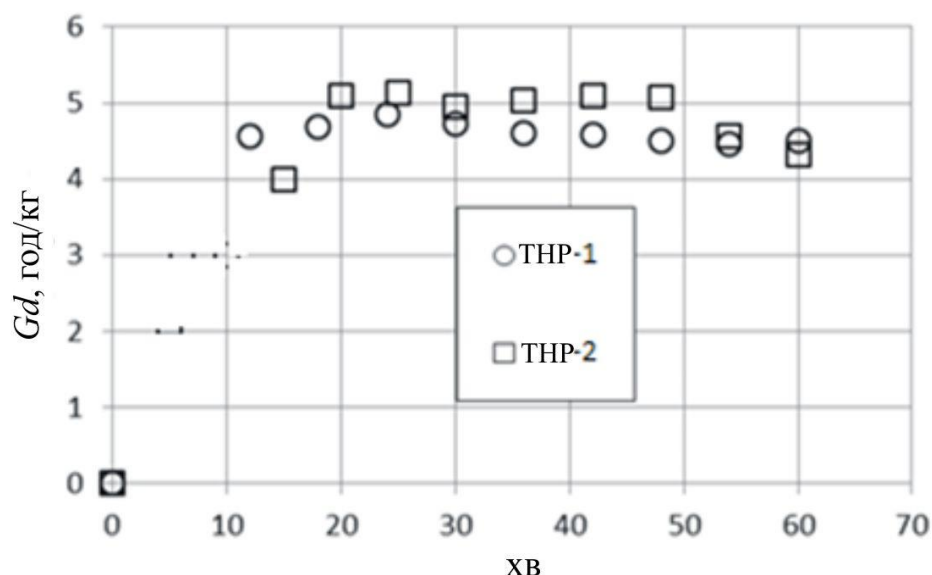


Рис. 3. Залежність продуктивності системи часу для двох зразків термоелектричних теплових насосів, $N_{thp} = 400$ Вт, $n = 1200$ об/хв.

Найважливіший показник ефективності теплового насоса η_{thp} має високі показники у досліджуваному діапазоні сили струму (див. табл. 2). Загалом ефективність термоелектричного теплового

насоса залежить від середньої різниці температур та різниці температур на вході в тепловий насос. Ці величини в основному залежать від процесів теплообміну у багатоступінчастому дистильаторі. У наших роботах [20 – 21] це проаналізовано і показано, що реалізація процесу в полі дії відцентрових сил суттєво інтенсифікує теплообмін, що, у свою чергу, сприятливо позначається на ефективності роботи термоелектричного теплового насоса. В результаті η_{thp} теплового насоса у нашому випадку залежно від потужності струму змінюється від 2 до 5.

У NASA наприкінці 20 століття тестували дистильатор TIMES. Система використовує полімерну мембрану, яка вибірково пропускає воду із джерела стічних вод. Споживання енергії мінімізується за рахунок використання твердотільних теплових насосів. В результаті при експериментальних випробуваннях з неконцентрованою уриною максимальна ефективність термоелектричного теплового насоса приблизно дорівнювала лише двом [22 – 24].

Вплив середнього температурного напору, різниці температур на вході ТНР та сили струму на ефективність теплового насоса ALTEC показані відповідно на рис. 4 та 5.

Таблиця 2

Основні результати експериментального дослідження для 32 вибраних тестів

№	Рідина	Обороти, n , про/хв	Потужність двигуна, N_p , Вт	Потужність теплового насоса, N_{thp} , Вт	Сила струму, I , А	Різниця температур на вході, $\Delta T_{in} = t_1 - t_3$	Середня різниця температур, $\Delta T_{avg} = (t_1 + t_2)/2 - (t_3 + t_4)/2$	Підведена тепла потужність, Q , Вт	Ефективність теплового насоса, η_{thp}
1	Урина	1200	76	386	14.5	12.2	18.8	780	2.02
2	Вода	1000	76	430	17.7	9	16.8	1000	2.33
3	Урина	1000	76	235	11	9	15.8	600	2.55
4	Урина	1000	77	240	11	9.7	15	614	2.56
5	Урина	1200	92	96.4	6.8	2.4	11.3	320	3.32
6	Урина	800	40	150	8.8	6.7	10	490	3.27
7	Урина	1000	71	150	8.8	8.8	12	459	3.06
8	Урина	1200	77	386	14	12	23.5	880	2.28
9	Урина	800	40	150	8.8	6.7	10	491	3.27
10	Урина	1000	70	150	8.8	8.8	12	459	3.06
11	Урина	1200	78	386	14	12	23.5	880	2.28
12	Вода	1200	79	106	7.6	3.9	5.8	360	3.4
13	Вода	1200	78	200	10.4	4.3	9.3	600	3.0
14	Вода	1100	63	100	7.3	3.5	6.8	380	3.8
15	Вода	1200	78	400	14.3	1.0	13.7	972	2.43
16	Вода	1100	78	603	12.8	13.4	15.5	1110	1.84
17	Урина	900	59	150	8.7	5.3	10.5	495	3.3
18	Урина	1100	78	200	10.0	5.0	10.3	640	3.2
19	Урина	1300	100	63	2.0	1.5	3.8	351	5.4
20	Урина	1300	99	61	2.0	6.2	8.0	263	4.3
21	Урина	1300	98	100	7.0	3.2	7.3	330	3.3
22	Урина	1300	99	155	4.6	6.8	9.3	496	3.2
23	Вода	1000	35.4	109	7.5	3.9	8.2	352	3.23
24	Вода	1300	104	110	7.5	3.9	6.3	402	3.66
25	Вода	900	35	200	10	5.1	10	492	2.46
26	Вода	1300	98	200	10	4.5	10.2	528	2.64
27	Вода	1100	78	606	17.6	10.5	16.5	196	1.94
28	Вода	1000	51	101	7.3	3.5	6.8	379	3.75
29	Урина	1100	78	150	8.8	8.0	10.5	465	3.1
30	Урина	1100	77	150	8.8	5.7	9.2	540	3.6
31	Урина	1250	85	164	7.6	12	-	328	2.0
32	Урина	1100	79	165	13	13.5	-	396	2.4

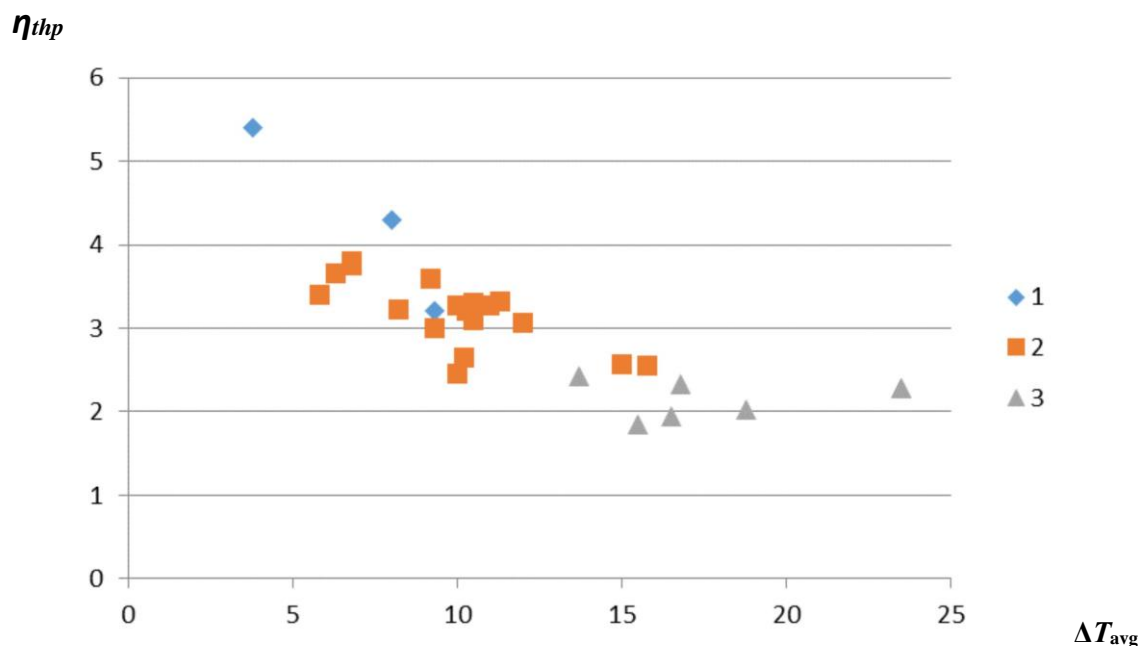


Рис. 4. Залежність ефективності теплового насоса від середньої різниці температур;
сила струму: \blacklozenge 1–2 ... 4А; \blacksquare 2–7 ... 10А; \blacktriangle 3–13 ... 17А.

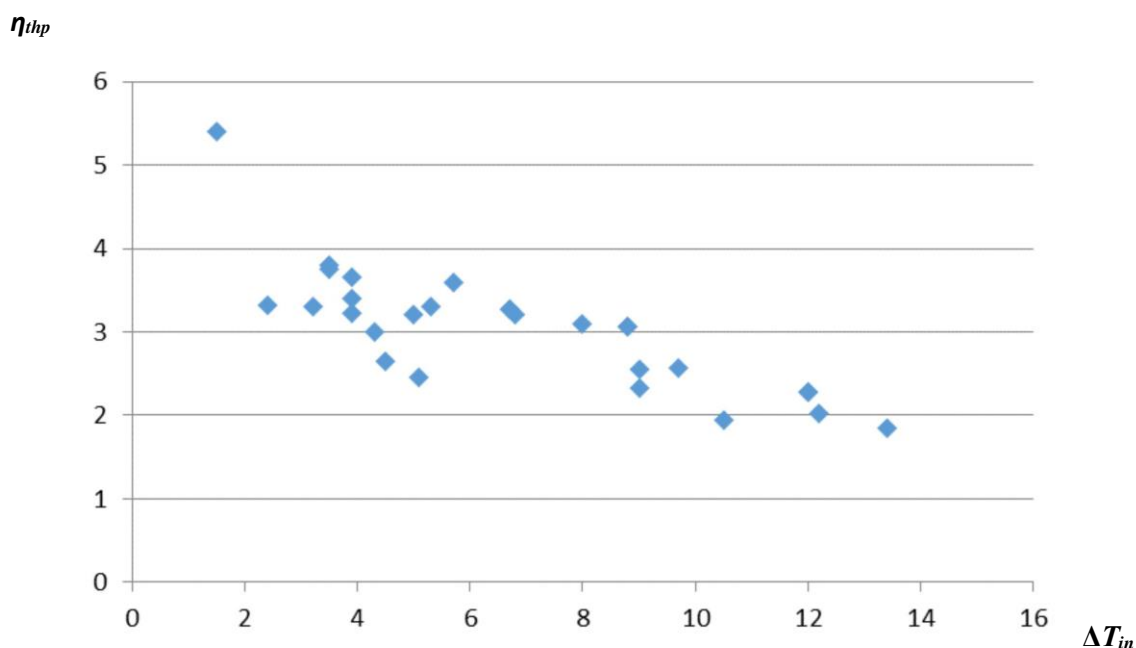


Рис. 5 Залежність ефективності теплового насоса від різниці температури на вході в тепловий насос.

Висновки

Проведені експериментальні дослідження показали, що у розробленій системі відцентрового дистиллятора з термоелектричним тепловим насосом вдається досягти високих показників ефективності роботи термоелектричної батареї, ефективність теплового насоса величина η_{thp} знаходиться в межах 3...5. Цього вдається досягти за рахунок дуже інтенсивного перебігу процесів теплообміну в полі дії відцентрових сил, що дозволяє підтримувати мінімальну середню різницю

температур робочих рідин термоелектричному тепловому насосі. Отримані дані будуть використані для створення математичної моделі системи дистиляції води (відцентровий дистилятор + термоелектричний тепловий насос) та при проектуванні системи регенерації води на задану продуктивність із прогнозованою питомою витратою енергії.

Роботу виконано за підтримки гранту МОН України «Розробка та виготовлення інноваційних дистиляторів для концентрування термочутливих розчинів», Державний реєстраційний номер: 0121U110195.

Література

1. Sargusingh MJ, Callahan MR, "Cascade Distillation System Design for Safety and Mission Assurance," 45th International Conference on Environmental Systems ICES-2015-151. 12-16 July 2015, Bellevue, Washington
2. Ріферт, VG, VI Usenko, IV Zolotukhin, A. MacKnight та A. Lubman, "Каскадовані розтільності технології для термічної води в Space", SAE Paper 2003-01-2625. 34st International Conference on Environmental Systems. Orlando, July 2003.
3. Lubman A, MacKnight A, Rifert V, Zolotukhin I і Pickering K., "Wastewater Processing Cascade Distillation Subsystem. Design and Evaluation". SAE International, 2006-01-2273. July 2006.
4. A. Lubman, A. MacKnight, V. Rifert, і P. Barabash, "Каскальне Distillation Subsystem Hardware Development for Verification Testing". SAE International, 2007-01-3177, July 2007.
5. M.Callahan, V.Patel, KDPickering. Cascade Distillation Subsystem Development: Early Results From the Exploration Life Support Distillation Technology Comparison Test // 40th International Conference on Environmental Systems
6. V.Rifert, P. Barabash, N.Goliad, "Методи і процеси thermal distillation of water solutions for closed water supply systems", SAE Paper 901249, 20th Intersociety Conference on Environmental Systems, Williamsburg, July 199
7. N.Samsonov, L.Bobe, V.Novikov, V.Rifert та інші "Системи для water reclamation від humidity condensate and urine for space station", SAE Paper 941536, 24th International society Conference on Environmental Systems, June, 199.
8. Samsonov, NM, Bobe, LS, Novikov, V., Rifert, VG, Barabash, PA et al., "Development of Urine Processor Distillation Hardware for Space Stations" , July 1995.
9. Samsonov, NM, Bobe, LS, Novikov, V., Rifert, VG, та інші. Nevada, July 1997.
10. Samsonov, NM, Bobe, LS, Novikov, V., Rifert, VG, et al. Systems, 1999.
11. Ріферт, V., V. Usenko, I. Zolotukhin, A. MacKnight, A. Lubman. Comparison Of Secondary Water Processors За допомогою Distillation For Space Applications. - SAE Paper 99-70466, 29th International Conference on Environmental Systems, Denver, July 1999.
12. Rifert V., Stricun A., Usenko V. Study of dynamic and extreme performance of multistage centrifugal distiller with the thermoelectric heat pump. SAE Technical Papers 2000. 30th International Conference on Environmental Systems; Toulouse; Франція; 10-13 липня 2000 року.
13. Rifert V., V. Usenko, I. Zolotukhin, A. MacKnight and A. Lubman, "Дизайн Оптимізація каскадної рогації Distiller with Heat Pump for Water Reclamation from Urine", SAE Paper 2001-01-2248, the 31st International Conference on Environmental Systems, Orlando, July 2001.

14. Rifert, VG, Anatyshuk, LI, Barabash, PA, Usenko, VI, Strikun, AP, Prybyla, AV Improvement distillation методи з використанням центрифугальних методів для water recovery in space flight applications (2017) Journal of Thermoelectricity, pp. 71-83.
15. VG Rifert, PA Barabash, V. Usenko, AS Solomakha, LI Anatyshuk, AV Prybyla. Improvement the cascade distillation system for long-term space flights. 68th International Astronautical Congress (IAC), Adelaide, Australia, 25-29 September 2017. IAC-17-A1.IP.25.
16. Риферт Володимир Г., Анатичук Лук'ян І., Соломаха Андрій С., Барабаш Петро А., Осенко Володимир, Прибила А.В., Наймарк Мілена, Петренко В. Удосконалення центрифужного багаступінчастого дистильатора для далеких космічних місій. 70th International Astronautical Congress (IAC) (Washington DC, United States, 21-25 October 2019). IAC-19-A1, IP, 11x54316.
17. Rifert V.G., Anatyshuk L.I., Barabash P.O., Usenko V.I., Strikun A.P., Solomakha A.S., Petrenko V.G., Prybyla A.V. Evolution of centrifugal distillation system with thermoelectric heat pump for space missions. Part 3. Analysis of local and integral characteristics of centrifugal distillation system with thermoelectric heat pump. Journal of Thermoelectricity, 2019, 3, pp. 5 – 19.
18. Rifert V.G., Anatyshuk L.I., Barabash P.O., Usenko V.I., Strikun A.P., Solomakha A.S., Petrenko V.G., Prybyla A.V. (2019). Comparative analysis thermal destilation methods with heat pumps for long space flights. Journal of Thermoelectricity, 2019, 4, pp. 5 – 17.
19. A.S. Solomakha, L.I. Anatyshuk, V.G. Rifert, P.A. Barabash, V. Usenko, V. Petrenko. Thermal distillation system for deep space missions: rationale for the choice. 71st International Astronautical Congress (IAC) – The CyberSpace Edition, 12-14 October 2020. IAC-20-A1, VP, 15, x61344. 7 сторінок.
20. V.G. Rifert, P.A. Barabash, A.S. Solomakha, V. Usenko, V.V. Sereda, V.G. Petrenko. Hydrodynamics and heat transfer in centrifugal film evaporator // Bulgarian Chemical Communications, Volume 50, Special Issue K. – 2018. – pp.49-57.
21. V.G. Rifert, A.S. Solomakha, P.A. Barabash, V. Usenko, V.V. Sereda. Justification of method for calculating heat transfer in film evaporators with rotating surface // Bulgarian Chemical Communications, Volume 52, Special Issue F, 2020. 95-102.DOI: 10.34049/bcc.52.F.0016
22. Thibaud-Erkey, C., Fort, J., i Edeen, M., "A New Membrane for Thermoelectric Integrated Membrane Evaporative Subsystem (TIMES), 2000. SAE Technical Paper 2000-01-2385 1999-01-1990
23. G.F. Dehner TIMES Regenerator Redesign Description Timothy D. Scull Hamilton Standard Space Systems International, Inc. Addendum development of preprototype times wastewater recovery subsystem. Prepared under contract no. nas 9-15471, 1984.
24. New Membrane for Thermoelectric Integrated Membrane Evaporative Subsystem (TIMES) Catherine Thibaud-Erkey and James H. Fort Hamilton Sundstrand Space Systems International Marybeth A. Eden NASA-Johnson Space Center Water Recovery Technology," SAE Technical Paper 82 82 01-2385.

Надійшла до редакції 31.03.2021

Риферт В.Г., *док. техн. наук*¹
Анатичук Л.І., *акад. НАН України*^{2,3}
Соломаха А. С., *канд. техн. наук*¹
Барабаш П.О., *канд. техн. наук*¹
Петренко В. Г., *канд. техн. наук*¹
Снеговской О. П.¹

¹НТУ «КПИ им. И. Сикорского», ул. Политехническая, 6,
Киев, 03056, Украина, *e-mail: vgrifert@ukr.net;*

²Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины,
ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина,
e-mail: anatyuch@gmail.com;

³Черновицкий национальный университет
им. Юрия Федьковича, ул. Коцюбинского, 2,
Черновцы, 58012, Украина

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО НАСОСА НА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ И РАСХОД ЭНЕРГИИ ЦЕНТРОБЕЖНОГО ДИСТИЛЛЯТОРА

В статье проведен анализ работы термоэлектрического теплового насоса в комплексе с центробежным дистиллятором для регенерации сточных вод системы жизнедеятельности человека в условиях будущих длительных космических миссий. Показана зависимость удельного потребления энергии системы от времени при разных мощностях теплового насоса, проанализировано влияние разности температур теплоносителей на эффективность работы теплового насоса. Библи. 24, рис. 5, табл. 2.

Ключевые слова: термоэлектричество, тепловой насос, дистиллятор.

V.G. Rifert, *D.Sc. in Engineering*¹
L.I. Anatyuchuk, *acad. of the NAS of Ukraine*^{2,3}
A.S. Solomakha, *Ph.D. in Engineering*¹
P.O. Barabash, *Ph.D. in Engineering*¹
V.G. Petrenko, *Ph.D. in Engineering*¹
O.P. Snegovskoy¹

¹NTUU "Ihor Sikorskyi KPI", 6, Politekhnikeskaya str,
Kyiv, 03056, Ukraine, *e-mail: vgrifert@ukr.net;*

²Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1, Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine, *e-mail: anatyuch@gmail.com;*

³Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
2, Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58012, Ukraine

INFLUENCE OF THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF A THERMOELECTRIC HEAT PUMP ON THE PERFORMANCE AND ENERGY CONSUMPTION OF A CENTRIFUGAL DISTILLER

The paper analyzes the operation of a thermoelectric heat pump in combination with a centrifugal distiller for the regeneration of wastewater from a human life system in the conditions of future long-term space missions. The time dependence of the specific energy consumption of the system at different capacities of the heat pump is shown, the influence of the temperature difference of the heat carriers on the efficiency of the heat pump is analyzed. Bibl. 24, Fig. 5, Tabl. 2.

Key words: thermoelectricity, heat pump, distiller.

References

1. Sargusingh M. J., Callahan M. R. (2015). Cascade distillation system design for safety and mission assurance. *45th International Conference on Environmental Systems ICES-2015-151* (12-16 July 2015, Bellevue, Washington).
2. Rifert V. G., Usenko V.I., Zolotukhin I.V., MacKnight A. and Lubman A. (2003). Cascaded distillation technology for water processing in space. SAE Paper 2003-01-2625. *34th International Conference on Environmental Systems* (Orlando, July 2003).
3. Lubman A., MacKnight A., Rifert V., Zolotukhin I. and Pickering K. (2006). Wastewater processing cascade distillation subsystem. Design and evaluation. *SAE International* (2006-01-2273, July 2006).
4. Lubman A., MacKnight A., Rifert V., and Barabash P. (2007). Cascade distillation subsystem hardware development for verification testing. *SAE International* (2007-01-3177, July 2007).
5. Callahan M., Patel V., Pickering K.D. (2010). Cascade distillation subsystem development: early results from the exploration life support distillation technology comparison test. *40th International Conference on Environmental Systems* (11 July 2010 - 15 July 2010, Barcelona, Spain).
6. Rifert V., Barabash P., Goliad N. (1990). Methods and processes of thermal distillation of water solutions for closed water supply systems, SAE Paper 901249. *20th Intersociety Conference on Environmental Systems* (Williamsburg, July 1990).
7. Samsonov N., Bobe L., Novikov V., Rifert V., et al. (1994). Systems for water reclamation from humidity condensate and urine for space station, SAE Paper 941536 *The 24th International Society Conference on Environmental Systems* (June, 1994).
8. Samsonov N.M., Bobe L.S, Novikov V., Rifert V.G., Barabash P.A., et al.(1995). Development of urine processor distillation hardware for space stations, SAE Paper 951605 *The 25th International Conference on Environmental Systems* (San Diego, July 1995).
9. Samsonov N.M., Bobe L.S, Novikov V., Rifert V.G., et al. (1997). Updated systems for water recovery from humidity condensate and urine for the International space station, SAE Paper 972559. *The 27th International Conference on Environmental Systems* (Nevada, July 1997).
10. Samsonov N.M., Bobe L.S, Novikov V., Rifert V.G., et al. (1999). Development and testing of a vacuum distillation subsystem for water reclamation from urine, SAE Paper 1999-01-1993. *The 29th International Conference on Environmental Systems* (Denver, July 1999).
11. Rifert V., Usenko V., Zolotukhin I., MacKnight A., Lubman A. (1999). Comparison of secondary water Processors using distillation for space applications, SAE Paper 99-70466. *The 29th International Conference on Environmental Systems* (Denver, July 1999).

12. Rifert V., Stricun A., Usenko V. (2000). Study of dynamic and extreme performances of multistage centrifugal distiller with the thermoelectric heat pump. SAE Technical Papers 2000. *The 30th International Conference on Environmental Systems* (Toulouse, France, 10-13 July 2000).
13. Rifert V., Usenko V., Zolotukhin I., MacKnight A. and Lubman A. (2001). Design optimisation of cascade rotary distiller with the heat pump for water reclamation from urine, SAE Paper 2001-01-2248. *The 31st International Conference on Environmental Systems* (Orlando, July 2001).
14. Rifert V.G., Anatychuk L.I., Barabash P.A., Usenko V.I., Strikun A.P., Prybyla A.V. (2017). Improvement of the distillation methods by using centrifugal forces for water recovery in space flight applications. *J. Thermoelectricity*, 1, 71-83.
15. Rifert V.G., Barabash P.A., Usenko V., Solomakha A.S., Anatychuk L.I., Prybyla A.V. (2017). Improvement the cascade distillation system for long-term space flights. *The 68th International Astronautical Congress (IAC)* (Adelaide, Australia, 25-29 September 2017). IAC-17-A1.IP.25.
16. Rifert Vladimir G., Anatychuk Lukyan I., Solomakha Andrii S., Barabash Petr A., Usenko Vladimir, Prybyla A.V., Naymark Milena, Petrenko Valerii (2019). Upgrade the centrifugal multiple-effect distiller for deep space missions. *The 70th International Astronautical Congress (IAC)* (Washington D.C., United States, 21-25 October 2019). IAC-19-A1, IP, 11x54316.
17. Rifert V.G., Anatychuk L.I., Barabash P.O., Usenko V.I., Strikun A.P., Solomakha A. S, Petrenko V.G., Prybyla A.V. (2019). Evolution of centrifugal distillation system with a thermoelectric heat pump for space missions. Part 3. Analysis of local and integral characteristics of centrifugal distillation system with thermoelectric heat pump. *J. Thermoelectricity*, 3, 5 – 19.
18. Rifert V.G., Anatychuk L.I., Barabash P.O., Usenko V.I., Strikun A.P., Solomakha A. S, Petrenko V.G., Prybyla A.V. (2019). Comparative analysis of thermal distillation methods with heat pumps for long space flights. *J. Thermoelectricity*, 4, 5 – 17.
19. Solomakha A.S., Anatychuk L.I., Rifert V.G., Barabash P.A., Usenko V., Petrenko V. (2020). Thermal distillation system for deep space missions: rationale for the choice. *The 71st International Astronautical Congress (IAC)* (The CyberSpace Edition 12-14 October 2020). IAC-20-A1,VP,15,x61344. 7 pages.
20. Rifert V.G., Barabash P.A., Solomakha A.S., Usenko V., Sereda V.V., Petrenko V.G. (2018). Hydrodynamics and heat transfer in centrifugal film evaporator. *Bulgarian Chemical Communications*, Vol.50, Special Issue K., 49-57.
21. Rifert V.G., Solomakha A.S., Barabash P.A., Usenko V., Sereda V.V. (2020). Justification of the method for calculating heat transfer in film evaporators with a rotating surface. *Bulgarian Chemical Communications*, Vol.52, Special Issue F,95-102. DOI: 10.34049/bcc.52.F.0016
22. Thibaud-Erkey, C., Fort, J., and Edeen, M. (2000). A new membrane for the thermoelectric integrated membrane evaporative subsystem (TIMES). *SAE Technical Paper* 2000-01-2385 1999-01-1990
23. Dehner G.F. TIMES Regenerator Redesign Description Timothy D. Scull Hamilton Standard Space Systems International, Inc. Addendum development of a preprototype times wastewater recovery subsystem. Prepared under contract no. nas 9-15471, 1984.
24. A new membrane for the thermoelectric integrated membrane evaporative subsystem (TIMES) Catherine Thibaud-Erkey and James H. Fort Hamilton Sundstrand Space Systems International Marybeth A. Edeen NASA-Johnson Space Center Water Recovery Technology, *SAE Technical Paper* 820849, 1982. 2000-01-2385

Submitted 31.03.2021

УДК 37.32; 538.93

Ромака В.А. докт. техн. наук,
канд. фіз.-мат. наук, професор¹,
Стадник Ю.В. канд. хім. наук²,
Ромака В.В. докт. техн. наук,
канд. хім. наук, професор³,
Демченко П.Ю. канд. хім. наук²
Ромака Л.П. канд. хім. наук²,
Пашкевич В.З. канд. техн. наук, доцент¹,
Горинь А.М. канд. хім. наук²,
Горпенюк А.Я. канд. техн. наук¹

¹Національний університет “Львівська політехніка”, вул. С. Бандери,
12, Львів, 79013, Україна, e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua;

²Львівський національний університет ім. І. Франка, вул. Кирила і Мефодія,
6, Львів, 79005, Україна, e-mail: lyubov.romaka@lnu.edu.ua;

³Дрезденський технічний університет, Бергштрассе 66,
Дрезден, 01069 Німеччина, e-mail: vromakal@gmail.com

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НОВОГО ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$

Досліджено кристалічну та електронну структури, термодинамічні, кінетичні, енергетичні та магнітні властивості термоелектричного матеріалу $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ за температур $T = 80 - 400$ К. У залежності від концентрації легуючого компоненту у твердому розчині $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ встановлено різні механізми входження атомів Sc у матрицю напівпровідника, що приводить до різних швидкостей генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи. Співвідношення концентрацій наявних дефектів донорної та акцепторної природи визначає у $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ положення рівня Фермі ϵ_F та механізми провідності. Досліджений твердий розчин $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ є перспективним термоелектричним матеріалом. Бібл. 18, рис. 8.

Ключові слова: електронна структура, електроопір, коефіцієнт термоЕРС.

Вступ

В роботах [1 – 7] започатковано дослідження нового класу напівпровідникових термоелектричних матеріалів на основі сполук $RNiSb$ ($R - Y, Gd - Lu$), які володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [8]. Дослідження сполук $RNiSb$ показало, що вони кристалізуються у структурному типі $MgAgAs$ (пр. група $F\bar{4}3m$) [9], а їхня кристалічна структура є дефектною: у кристалографічних позиціях $4a$ атомів R та $4c$ атомів Ni присутні вакансії. У свою чергу, ці вакансії формують у забороненій зоні ϵ_g напівпровідників $p-RNiSb$ структурні дефекти акцепторної природи та відповідні акцепторні рівні (зони), що підтверджують результати кінетичних досліджень [10].

Термоелектричні матеріали на основі $p-RNiSb$ ($R - Er, Lu$) [4 – 6] отримували легуванням напів-

провідників атомами Zr або Sc шляхом заміщення у кристалографічній позиції $4a$ атомів рідкісноземельних металів. Це супроводжувалося генеруванням структурних дефектів донорної або нейтральної природи, що дозволяло оптимізувати значення коефіцієнтів термоЕРС $\alpha(T, x)$, теплопровідності $\kappa(T, x)$ та питомої електропровідності $\sigma(T, x)$ [8]. Так, легування p - $(Er, Lu)NiSb$ атомами Zr ($4d^25s^2$) [4, 5] приводило до таких змін кристалічної та електронної структури:

– заміщення у позиції $4a$ атомів Er або Lu на атоми Zr генерує структурні дефекти донорної природи, оскільки Zr володіє більшим числом d -електронів, ніж, наприклад, атом Lu ($5d^16s^2$). При цьому у забороненій зоні ε_g з'являється домішкова донорна зона ε_D^1 ;

– зайняття атомами Zr вакансій у позиції $4a$ одночасно ліквідує структурні дефекти акцепторної природи та породжує дефекти донорної природи та донорну зону ε_D^2 .

У випадку легування p - $ErNiSb$ атомами Sc ($3d^14s^2$) у напівпровіднику $Er_{1-x}Sc_xNiSb$ не утворювався донорний рівень, оскільки атоми Er та Sc розташовані в одній групі Періодичної системи елементів [6]. Натомість зайняття атомами Sc вакансій у позиції $4a$ породжує дефекти донорної природи з появою у забороненій зоні ε_g донорної зони ε_D^2 .

Представлені нижче результати дослідження структурних, термодинамічних, кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей напівпровідникового твердого розчину $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ дозволять встановити природу структурних та енергетичних дефектів, що зробить процес оптимізації характеристик термоелектричного матеріалу прогнозованим для отримання максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну.

Методики досліджень

Досліджено кристалічну структуру, розподіл густини електронних станів (DOS), магнітні, термодинамічні, кінетичні та енергетичні властивості $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$. Зразки синтезовані сплавленням шихти вихідних компонентів в електродуговій печі в інертній атмосфері аргону з наступним гомогенізуючим відпалюванням впродовж 720 год за температури 1073 К. Масиви дифракційних даних отримані з використанням порошкового дифрактометра STOE STADI P ($CuK\alpha_1$ -випромінювання). Кристалографічні параметри розраховували за допомогою програми Fullprof [11]. Хімічний та фазовий склад зразків контролювали методом скануючої електронної мікроскопії (ЕДРС) [12]. Розрахунки DOS, функції локалізації електрона (ELF), ентальпії змішування (ΔH_{mix}), а також оптимізацію параметрів кристалічної структури $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ проводили з використанням як методу Корінгі-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) та локальної густини (LDA), так і повнопотенціального методу лінеаризованих плоских хвиль (FLAPW). Моделювання методом KKR проводились з використанням пакету програм AkaiKKR [13] у наближенні локальної густини для обмінно-кореляційного потенціалу з параметризацією Moruzzi, Janak, Williams [14] в напів-релятивістському врахуванні основного (core) рівня та спин-орбітальної взаємодії. При розрахунках методом FLAPW використали пакет програм Elk [15]. Розрахунки здійснювались для k -сітки $10 \times 10 \times 10$ у наближенні як LDA, так і узагальненого градієнта (GGA). Зона Бріллоена була розбита на 1000 k -точок, які використовували для розрахунків спектральної функції Блоха (зонного спектру) та густини електронних станів. Ширина енергетичного вікна вибиралась так, щоб захопити напів-остовні (semi-core) стани p -елементів. Візуалізація об'ємних даних здійснювалась за допомогою програми VESTA [16]. Топологічний аналіз та інтерпретація DOS та ELF проведено в рамках теорії Бейдера [10]. Точність розрахунків положення рівня Фермі $\varepsilon_F \pm 6$ меВ. Вимірювали температурні і концентраційні залежності питомого опору (ρ) та коефіцієнта термоЕРС (α) відносно міді і магнітної сприйнятливості (χ) (метод Фарадея) зразків $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, $x = 0 - 1.0$, у діапазоні температур $T = 80 - 400$ К.

Дослідження структурних характеристик $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків встановив їхню відповідність вихідним складам шихти (рис. 1), а рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що дифрактограми зразків $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, $x=0-0.1$, та $ScNiSb$ індексуються у структурному типі $MgAgAs$ [9] і не містять слідів інших фаз (рис. 2а).

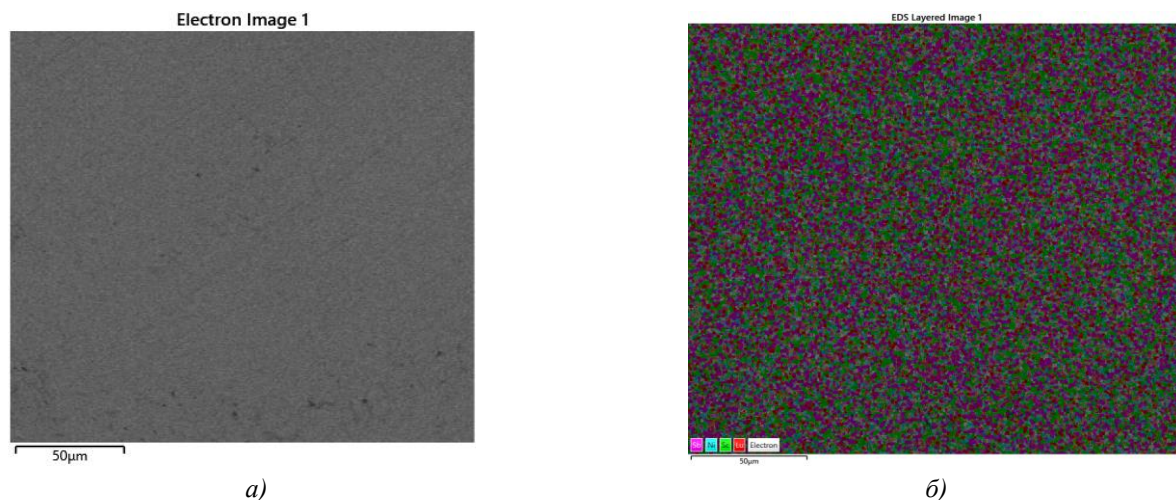
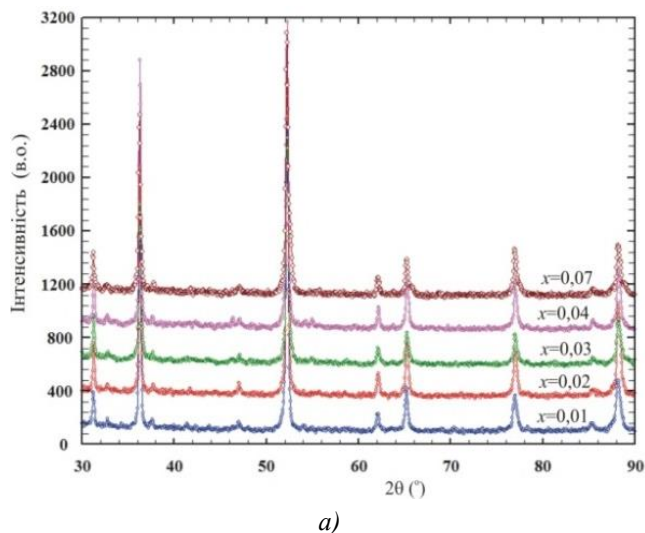


Рис. 1. Фотографія поверхні (а) та розподілу компонентів (б) зразка $Lu_{0.98}Sc_{0.02}NiSb$

Враховуючи, що атомний радіус Lu ($r_{Lu} = 0.173$ нм) більший, ніж Sc ($r_{Sc} = 0.164$ нм), передбачуваним є зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ при заміщенні у позиції $4a$ атомів Lu на атоми Sc (рис. 2б). При цьому у напівпровіднику $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ генеруються структурні дефекти нейтральної природи (атоми Lu та Sc містять однакове число зовнішніх d -електронів). Однак, як видно зі вставки рис. 2б, зменшення значень періоду $a(x)$ $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ за концентрацій $x = 0-0.1$ носить не лінійний характер, що може свідчити про складніші структурні зміни, ніж заміщення атомів Lu на Sc . Такі зміни можуть бути викликані частковим зайняттям атомами Sc вакансій у позиціях $4a$ атомів Lu і/або $4c$ атомів Ni . Це призведе до деформації елементарної комірки та зміни її періоду $a(x)$. Однак точність рентгеноструктурних досліджень не дозволяє безпосередньо ідентифікувати ці зміни.



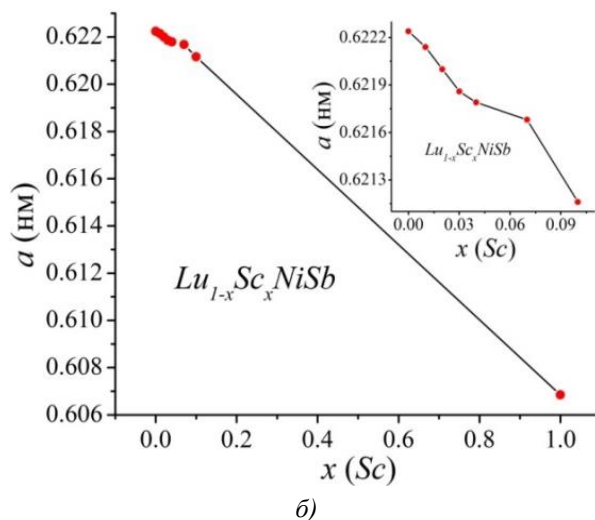
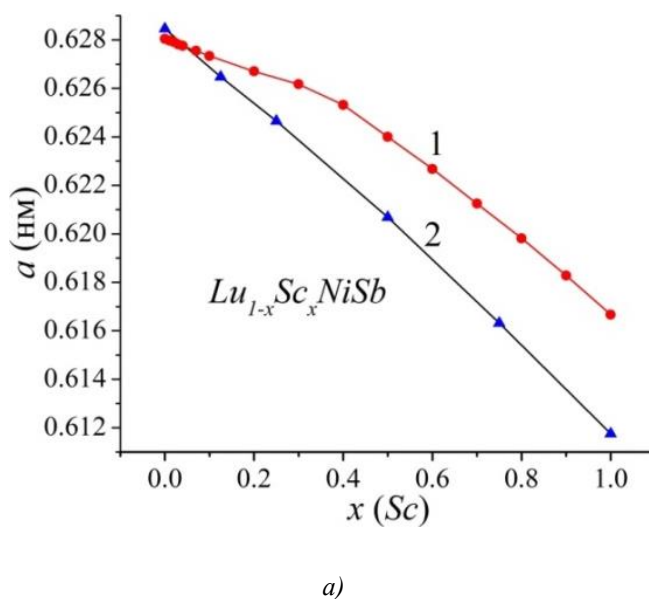


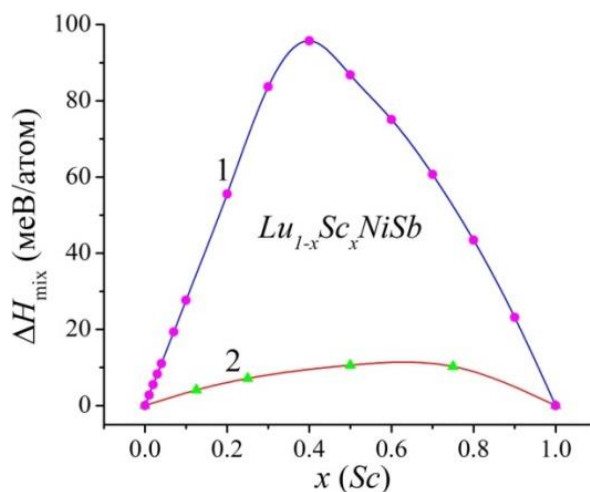
Рис. 2. Дифрактограми зразків (а) та зміна періоду елементарної комірки $a(x)$ (б) $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$

Отже, з результатів рентгеноструктурних досліджень можемо припустити, що у структурі напівпровідника $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ одночасно можуть відбуватися наступні зміни:

- заміщення у позиції $4a$ атомів Lu на атоми Sc генерує дефекти нейтральної природи;
- зайняття атомами Sc вакансій у позиції $4a$ одночасно ліквідує структурний дефект акцепторної природи та відповідну акцепторну зону ε_A^1 у забороненій зоні ε_g . При цьому утворюються структурні дефекти донорної природи та відповідна донорна зона ε_D^1 .
- зайняття атомами Sc вакансій у позиції $4c$ атомів Ni одночасно ліквідує структурні дефекти акцепторної природи та відповідну акцепторну зону ε_A^2 , а в забороненій зоні ε_g утворюється структурний дефект донорної природи з появою донорної зони ε_D^2 .

Нами проведено моделювання зміни значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ для упорядкованого варіанту її кристалічної структури (всі атоми займають власні кристалографічні позиції) з використанням пакетів програм AkaiKKR [13] та Elk [15] (рис. 3а).





б)

Рис. 3. Розрахунок зміни періоду елементарної комірки $a(x)$ (а) та ентальпії змішування $\Delta H(x)$ (б) твердого розчину $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$: 1 – пакет програм AkaiKKR, 2 – пакет програм Elk

Результати моделювання $a(x)$ $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ близькі до результатів рентгеноструктурних досліджень (рис. 2б). І якщо при використанні пакету програм Elk отримуємо лінійне зменшення $a(x)$ $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, то при моделюванні за допомогою пакету програм AkaiKKR на залежності $a(x)$ є перегин за $x \approx 0.4$. Моделювання електронної структури та експериментальні дослідження властивостей $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ покажуть ступінь адекватності зроблених припущень та дозволять зрозуміти механізм входження атомів Sc у матрицю p - $LuNiSb$.

Моделювання термодинамічних характеристик та електронної структури $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$

Моделювання термодинамічних характеристик для гіпотетичного твердого розчину $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$, $x = 0 - 1.0$, у наближенні гармонійних коливань атомів у рамках теорії функціоналу густини DFT дозволяє встановити енергетичну доцільність існування твердого розчину заміщення. На рис. 3б наведено результати моделювання методами KKR [13] та FLAPW [15] зміни значень ентальпії змішування $\Delta H_{mix}(x)$ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$. Характер поведінки залежностей $\Delta H_{mix}(x)$, отриманих обома методами моделювання, показує енергетичну доцільність існування твердого розчину заміщення для досліджених зразків $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$, $x = 0 - 1.0$. У свою чергу, залежності $\Delta H_{mix}(x)$ $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$ незначно відрізняються. Так, залежність $\Delta H_{mix}(x)$, отримана з використанням пакету програм Elk [15], засвідчує, що її ріст у концентраційному діапазоні $x = 0 - 0.4$ пов'язаний з енергетичною доцільністю утворення твердого розчину заміщення, коли атоми Lu у кристалографічній позиції 4a заміщаються на атоми Sc. Окрім того, з рис. 3б, крива 1, також видно, що залежність ентальпії змішування $\Delta H_{mix}(x)$ $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ проходить через максимум за $x \approx 0.4$, а далі монотонно спадає. У свою чергу, залежність $\Delta H_{mix}(x)$ $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, отримана з використанням пакету програм AkaiKKR [13], містить максимум за $x \approx 0.7$.

Важливими параметрами, що характеризують результати легування напівпровідника $LuNiSb$ атомами Sc для отримання термоелектричного матеріалу $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, є поведінки рівня Фермі ϵ_F , ширини забороненої зони ϵ_g та зон неперервних енергій. Виходячи з припущення, що кристалічна структура $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ упорядкована, за допомогою пакету програм Elk [15] проведено моделювання розподілу густини електронних станів DOS (рис. 4а). Видно, що у $LuNiSb$ рівень Фермі ϵ_F лежить посередині забороненої зони ϵ_g , що є характерним для власних напівпровідників [17], а ширина забороненої зони $\epsilon_g = 190.5$ меВ.

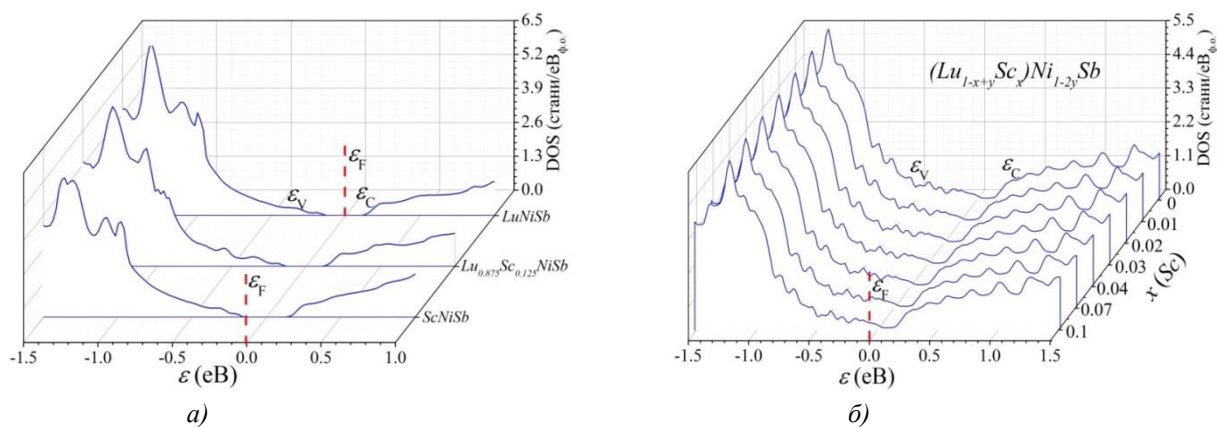


Рис. 4. Розрахунок DOS $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ (пакет програм Elk) для упорядкованого (а) та неупорядкованого (пакет програм AkaiKKR) (б) варіантів кристалічної структури $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$

Результати моделювання DOS для упорядкованого варіанту кристалічної структури $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ $x = 0.125$, (пакет програм Elk [15]) показують перерозподіл густини електронних станів DOS (рис. 4а) та збільшення ширини забороненої зони ϵ_g . При цьому рівень Фермі ϵ_F лежить посередині забороненої зони ϵ_g , оскільки атоми Lu та Sc розташовані в одній групі Періодичної системи елементів, а генеровані структурні дефекти мають нейтральну природу.

Моделювання DOS для упорядкованого варіанту кристалічної структури $ScNiSb$ ($Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ за $x = 1.0$) дає ширину забороненої зони $\epsilon_g = 247,6$ меВ, що більше, ніж у $LuNiSb$. При цьому рівень Фермі ϵ_F також лежить посередині забороненої зони ϵ_g . Можемо прогнозувати, що p - $ScNiSb$ стане базовим напівпровідником для отримання термоелектричних матеріалів.

Отже, моделювання DOS для упорядкованого варіанту структури $LuNiSb$ та $ScNiSb$ не відповідають результатам експерименту [2, 3, 5, 6], які показують, що основними носіями є дірки (p -тип провідності), а рівень Фермі ϵ_F лежить біля валентної зони ϵ_V . Саме на основі цих результатів було запропоновано модель кристалічної структури p - $LuNiSb$ та p - $ScNiSb$, суть якої у наявності вакансій у позиціях 4а та 4с атомів $Lu(Sc)$ та Ni , відповідно.

Розрахунок DOS для неупорядкованого варіанту кристалічної структури $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ (рис. 4б) проведено із застосуванням моделі, запропонованої нами при розрахунках DOS для сполуки $YNiSb$ [7]. Розглядається модель структури напівпровідника $Lu_{1-x+y}Sc_xNi_{1-2y}Sb$, в якій у позиції 4а атоми Lu замінюються на атоми Sc . Окрім цього, атоми Lu частково переходять у позицію 4с атомів Ni і в цій позиції одночасно виникає вакансія (Vac). При чому, скільки атомів Lu переходить додатково у позицію 4с атомів Ni стільки й виникає вакансій у цій позиції. Тобто, якщо атоми Lu за кількості $x = 0.01$ переходять у позицію 4с атомів Ni , то там виникають додатково вакансії з концентрацією $x = 0.01$. Отже, у позиції 4с атомів Ni знаходиться: $Ni - x = 0.98$, $Lu - x = 0.01$, $Vac - x = 0.01$. За такої моделі кристалічної структури $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ розрахунок розподілу густини електронних станів DOS показує наявність забороненої зони ϵ_g , а рівень Фермі ϵ_F лежить біля валентної зони ϵ_V (рис. 4б). Це означає, що в експерименті будуть додатні значеннями термоЕРС $\alpha(T, x)$ за усіх досліджених концентрацій та температур.

Зрозуміло, що дана модель є коректною лише за незначного числа домішкових атомів Sc , оскільки навіть часткове зайняття атомами Lu позиції 4с атомів Ni суттєво деформує структуру з подальшим її розпадом. Недоліком даної моделі також є генерування у забороненій зоні ϵ_g значного числа енергетичних рівнів, які перетинаються із зонами неперервних енергій та фіксують рівень Фермі ϵ_F . Це

утруднює визначення реальної ширини забороненої зони ϵ_g та значення енергії активації $\epsilon_1^p(x)$ з рівня Фермі ϵ_F у валентну зону ϵ_V .

Модельовання розподілу електронної густини та функції локалізації електрона Elf при уведенні до структури сполуки $LuNiSb$ атомів Sc шляхом заміщення у кристалографічній позиції $4a$ атомів Lu (рис. 5) дають наочне уявлення про зміни у кристалічній та електронній структурах термоелектричного матеріалу $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$.

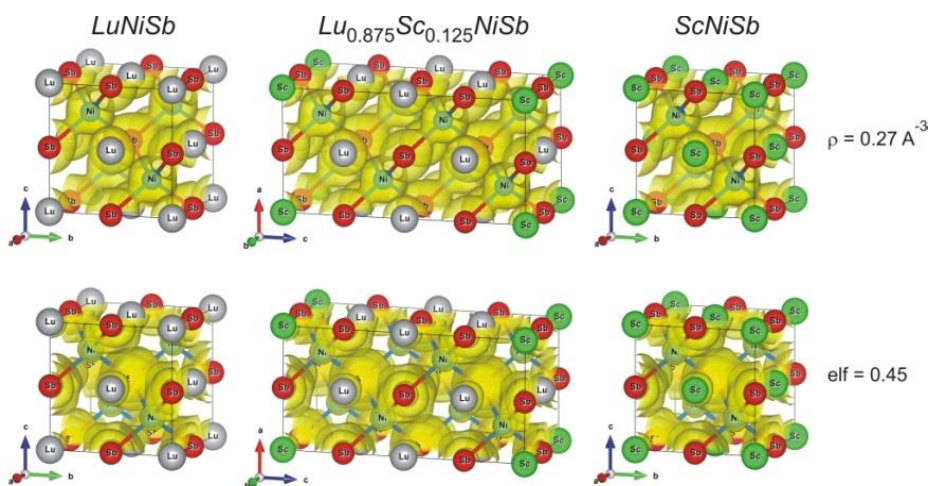


Рис. 5. Модельовання електронної густини $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, $x = 0 - 1.0$ (пакет програм Elk)

Наведені нижче результати експериментальних досліджень кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей покажуть ступінь адекватності запропонованої неупорядкованої моделі кристалічної структури $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ реальній структурі напівпровідника.

Дослідження електрокінетичних, енергетичних та магнітних властивостей $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термоЕРС α зразків $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ наведені на рис. 6, 7.

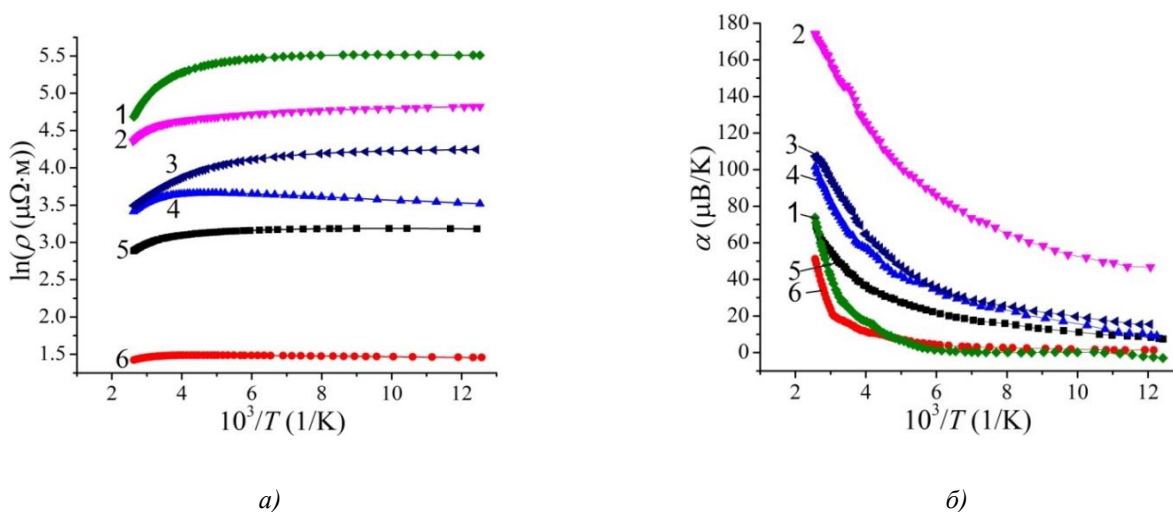


Рис. 6. Температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ (а) та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ (б) $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$; 1 – $x = 0.1$; 2 – $x = 0.07$; 3 – $x = 1$; 4 – $x = 0.04$; 5 – $x = 0$; 6 – $x = 0.01$

Залежності $\ln(\rho(1/T))$ та $\alpha(1/T)$ є типовими для легованих та компенсованих напівпровідників з високо- та низькотемпературними активаційними ділянками, що вказує на наявність кількох активаційних механізмів провідності [17]. Окрім того, високотемпературні активаційні ділянки на залежностях $\ln(\rho(1/T))$ для усіх досліджених зразків $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ (рис. 6а) показує, що рівень Фермі ϵ_F розташований у забороненій ϵ_g , а додатні значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T)$ (рис. 6б) уточнюють його положення – поблизу валентної зони ϵ_v . Отже, дірки є основними носіями електрики $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ практично за усіх досліджених температур.

Зміна значень питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ описується відомим виразом (1):

$$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} \exp\left(-\frac{\epsilon_1^p}{k_B T}\right) + \rho_3^{-1} \exp\left(-\frac{\epsilon_3^p}{k_B T}\right), \quad (1)$$

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму $\epsilon_1^p(x)$ з рівня Фермі ϵ_F на рівень протікання зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність по домішкових станах $\epsilon_3^p(x)$ з енергіями, близькими до рівня Фермі ϵ_F .

Температурні залежності коефіцієнта термо-ерс $\alpha(1/T)$ $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ (рис. 6б) описуються за допомогою виразу (2) [18]:

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left(\frac{\epsilon_i^\alpha}{k_B T} - \gamma + 1 \right), \quad (2)$$

де γ – параметр, що залежить від природи механізму розсіювання. З високо- та низькотемпературних активаційних ділянок залежності $\alpha(1/T)$ обчислено відповідно значення енергій активації $\epsilon_1^\alpha(x)$ та $\epsilon_3^\alpha(x)$ які, як показано в [10], пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації сильнолегованого та компенсованого напівпровідника [17].

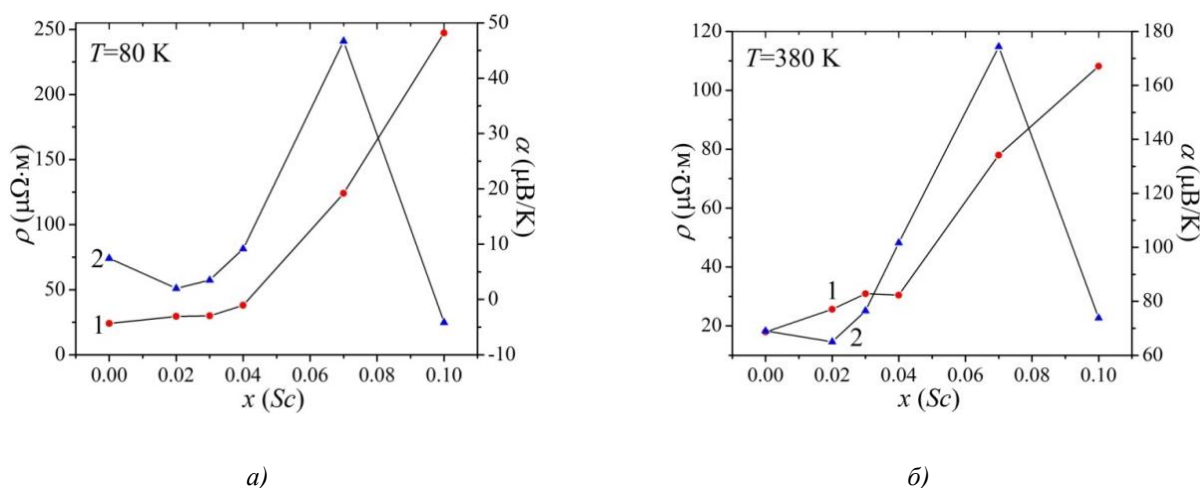


Рис. 7. Зміна значень питомого електроопору $\rho(x, T)$ (1) та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ (2) $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ за різних температур

Так, у випадку $p-LuNiSb$ рівень Фермі ϵ_F розташований на відстані $\epsilon_1^p = 10.2$ меВ від рівня протікання валентної зони ϵ_v , а амплітуда модуляції зон неперервних енергій дорівнює $\epsilon_1^\alpha = 35.7$ меВ. Щодо напівпровідника $p-ScNiSb$, то рівень Фермі ϵ_F лежить на відстані $\epsilon_1^p = 30.1$ меВ від рівня протікання валентної зони ϵ_v , а амплітуда модуляції зон неперервних енергій дорівнює $\epsilon_1^\alpha = 23.1$ меВ. Високі значення енергії активації ϵ_1^α в обох напівпровідниках $p-LuNiSb$ та $p-ScNiSb$ вказують на присутність у них значного числа неконтрольованих донорів, а положення рівня Фермі ϵ_F визначається

співвідношенням концентрацій іонізованих акцепторів і донорів. І якщо природа акцепторів у $p-LuNiSb$ та $p-ScNiSb$ пов'язана з наявністю структурних дефектів у вигляді вакансій, то походження донорів лежить у площині чистоти вихідних компонентів та технології отримання зразків.

Зауважимо, що лише у напівпровідниках $p-LuNiSb$, $Lu_{0.93}Sc_{0.07}NiSb$, $Lu_{0.90}Sc_{0.10}NiSb$ та $p-ScNiSb$ на низькотемпературних ділянках залежностей $\ln(\rho(1/T))$ присутні активаційні ділянки, вказуючи на механізм стрибкової ϵ_3^p -провідності по локалізованих станах. З іншого боку, наявність ϵ_3^p -провідності у напівпровіднику p -типу зі значною концентрацією акцепторів (вакансійна природа дефектів структури $p-LuNiSb$ та $p-ScNiSb$) свідчить про присутність компенсуючої донорної домішки. І якщо у видку $p-LuNiSb$ та $p-ScNiSb$ наявність донорів можна пояснити ступенем чистоти компонентів та особливостями його синтезу і гомогенізуючого відпалу, то що породжує стрибкову ϵ_3^p -провідність за концентрацій Sc , $x = 0.07$ та $x = 0.10$?

І чому для інших зразків $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ за низьких температур значення питомого електроопору зростають зі збільшенням температури (металічна провідність)?

Відповіді на ці питання лежать у площині змін структури $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, що буде показано нижче. Металізація низькотемпературної провідності для окремих зразків $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ свідчить про близьке розташування рівня Фермі ϵ_F до рівня протікання валентної зони, що суттєво полегшує іонізацію акцепторів та появу значного числа вільних дірок валентної зони ϵ_V . Адже відомо, що енергія активації стрибкової провідності ϵ_3^p показує ступінь заповнення дірками у напівпровіднику p -типу провідності дрібномасштабних флуктуацій. Як тільки дірки заповняють дрібномасштабні флуктуації активація дірок між потенціальними ямами не буде здійснюватися, а на залежностях питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ будуть відсутні низькотемпературні активаційні ділянки. Очевидно, що у зразках $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, $x = 0.01 - 0.04$, за низьких температур є значне число іонізованих акцепторів, що приводить до перекриття хвильових функцій домішкових станів поблизу рівня Фермі ϵ_F і, як наслідок, до відсутності стрибкового механізму ϵ_3^p -провідності. При цьому домішкова акцепторна зона перетинається з валентною зоною ϵ_V , утворюючи «хвіст», що проявляється металічною провідністю за низьких температур. Ці експериментальні результати є близькими до розрахованих при моделюванні розподілу густини електронних станів DOS для неупорядкованого варіанта структури $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ (рис. 4б).

На рис. 8а наведено зміну значень енергії активації носіїв струму ϵ_1^p з рівня Фермі ϵ_F на рівень протікання валентної зони (додатні значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ (рис. 6б, 7)). Можемо бачити, що легування базового напівпровідника $p-LuNiSb$ нейтральною домішкою Sc приводить до дрейфу рівня Фермі ϵ_F від рівня протікання валентної зони у напрямку середини забороненої зони ϵ_g $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$. Нагадаємо, що у $p-LuNiSb$ рівень Фермі знаходився на відстані $\epsilon_1^p = 10.2$ меВ від рівня протікання валентної зони ϵ_V , а у випадку $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, $x = 0.10$, – на відстані $\epsilon_1^p = 67.9$ меВ. Таке можливо або у випадку появи та збільшення числа донорів, або зменшення числа акцепторів за сталого числа донорів.

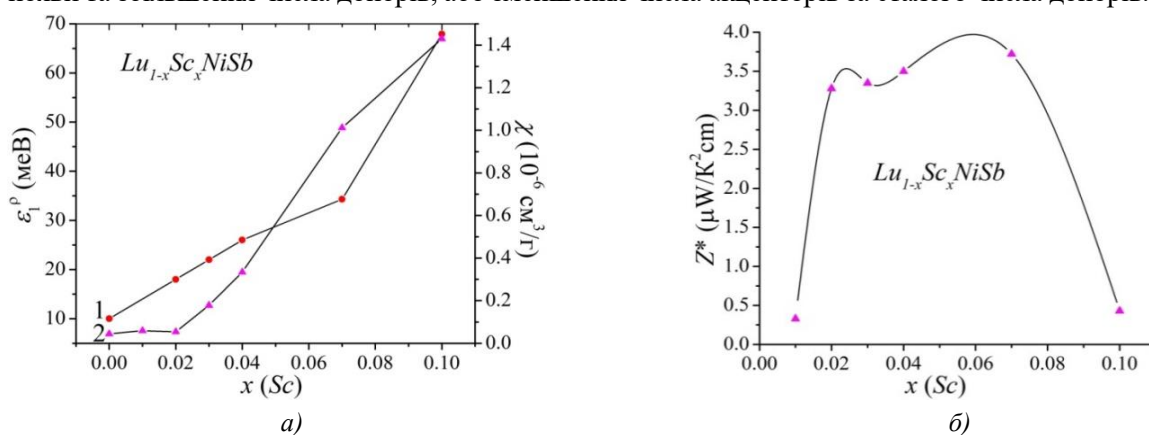


Рис. 8. Зміна значень енергії активації $\epsilon_1^p(x)$ (1) і питомої магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ (2) (а) та термоелектричної потужності Z^* (б) $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$

При аналізі структурних змін ми зазначали, що у результаті уведення атомів Sc до структури сполуки $LuNiSb$ можливим є зайняття атомами Sc вакансій у позиції $4a$, що одночасно ліквідує структурний дефект акцепторної природи та відповідний акцепторний рівень. При цьому утворюється структурний дефект донорної природи з появою у забороненій зоні ϵ_g відповідної донорної зони ϵ_D^1 , яка постачає вільні електрони, роблячи напівпровідник $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ сильно легованим та компенсованим. Саме цей механізм структурних змін $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, які генерують появу донорної зони ϵ_D^1 , є найбільш реальним у напівпровіднику та узгоджується з результатами кінетичних та енергетичних досліджень.

Із характеру поведінки $\epsilon_1^p(x)$ $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ випливає наступна цікава особливість (рис. 8а). Можемо бачити, що на ділянці концентрацій $x = 0 - 0.07$ зміна значень енергії активації $\epsilon_1^p(x)$ є практично лінійною, а швидкість руху рівня Фермі ϵ_F від рівня протікання валентної зони ϵ_V є постійною і складає $\Delta\epsilon_F/\Delta x = 4.9$ меВ/% Sc . За концентрації $x \geq 0.07$ кут нахилу залежності $\epsilon_1^p(x)$ стає крутішим, що вказує на збільшення швидкості руху рівня Фермі ϵ_F від рівня протікання валентної зони ϵ_V до значень $\Delta\epsilon_F/\Delta x = 11.2$ меВ/% Sc . Різна швидкість руху рівня Фермі ϵ_F від рівня протікання валентної зони ϵ_V до середини забороненої зони ϵ_g $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ показує різні швидкості генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи. Видно, що за концентрації $x \geq 0.07$ кількість донорів зростає у ~ 2 рази швидше, ніж на ділянці $x = 0 - 0.07$. А причиною цього є різні зміни у кристалічній структурі $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ у залежності від концентрації домішкових атомів Sc .

Наведені результати зміни значень питомого опору $\rho(x, T)$, коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ (рис. 7) та рівня Фермі ϵ_F (рис. 8а, крива 1) узгоджуються з результатами експериментальних вимірювань магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, $x = 0 - 0.10$, за кімнатної температури (рис. 8а, крива 2). Дослідження показали, що напівпровідник $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ є парамагнетиком Паулі, в якого магнітна сприйнятливість визначається виключно електронним газом і є пропорційною густині станів на рівні Фермі ϵ_F . Як можна бачити з рис. 8а, крива 2, залежність $\chi(x)$, як і $\rho(x, T)$ та $\alpha(x, T)$ (рис. 7), має плато на ділянці концентрацій $x = 0 - 0.02$, яке ми пов'язуємо із незначною концентрацією вільних електронів, породжених утвореною донорною зоною ϵ_D^1 . За більших концентрацій Sc швидкість зміни магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, як і $\rho(x, T)$ та $\alpha(x, T)$, наростає, показуючи збільшення швидкості генерування вільних електронів.

Отже, дослідження електрокінетичних, енергетичних та магнітних властивостей $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ показало за різних концентрацій різні швидкості генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи, що пов'язано з різними механізмами входження атомів Sc у матрицю напівпровідника. Однак дане питання вимагає додаткових досліджень, зокрема структурних та моделювання електронної структури напівпровідникового твердого розчину $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ за різних умов входження у структуру атомів Sc , а наведені вище результати будуть слугувати реперними точками при розрахунках.

Проведені дослідження твердого розчину $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ показали, що він є перспективним термоелектричним матеріалом за концентрацій $x = 0.02 - 0.07$ з високими значеннями коефіцієнта термоелектричної потужності (рис. 8б).

Висновки

Результатом комплексного дослідження кристалічної та електронної структур, термодинамічних, кінетичних, енергетичних та магнітних властивостей термоелектричного матеріалу $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, отриманого легування p - $LuNiSb$ атомами Sc шляхом заміщення у кристалографічній позиції $4a$ атомів Lu , встановлено складний характер структурних змін. Показано, що у залежності від концентрації атомів Sc вони можуть займати різні кристалографічні позиції у матриці

напівпровідника $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, що приводить до різних швидкостей генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи. Співвідношення концентрацій наявних дефектів донорної та акцепторної природи визначає у $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ положення рівня Фермі ϵ_F та механізми провідності. Досліджений твердий розчин $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ є перспективним термоелектричним матеріалом.

Література

1. Karla I., Pierre J., Skolozdra R.V. (1998). Physical properties and giant magnetoresistance in $RNiSb$ compounds. *J. Alloys Compd.*, 265, 42–48.
2. Romaka V.V., Romaka L., Horyn A., Rogl P., Stadnyk Yu., Melnychenko N., Orlovskyy M., Krayovskyy V. (2016). Peculiarities of thermoelectric half-Heusler phase formation in $Gd-Ni-Sb$ and $Lu-Ni-Sb$ ternary systems. *J. Solid State Chem.*, 239, 145–152.
3. Wolańska I., Synoradzki K., Ciesielski K., Załęski K., Skokowski P., Kaczorowski D. (2019). Enhanced thermoelectric power factor of half-Heusler solid solution $Sc_{1-x}Tm_xNiSb$ prepared by high-pressure high-temperature sintering method. *Materials Chemistry and Physics*, 227, 29–35.
4. Romaka V.A., Stadnyk Yu., Romaka L., Krayovskyy V., Horyn A., Klyzub P., Pashkevych V. (2020). Study of structural, electrokinetic and magnetic characteristics of the $Er_{1-x}Zr_xNiSb$ Semiconductor. *J. Phys. Chem. Sol. State*, 21(4), 689-694.
5. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Romaka L.P., Pashkevych V.Z., Romaka V.V., Horyn A.M., Demchenko P.Yu. (2021). Study of structural, thermodynamic, energy, kinetic and magnetic properties of thermoelectric material $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$. *J. Thermoelectricity*, № 1, 32–50.
6. Romaka V.A., Stadnyk Yu., Romaka L., Krayovskyy V., Klyzub P., Pashkevych V., Horyn A., Garanyuk P. (2021). Synthesis and Electrical Transport Properties of $Er_{1-x}Sc_xNiSb$ Semiconducting Solid Solution. *J. Phys. Chem. Sol. State*, 22(1), 146-152.
7. Romaka V.V., Romaka L., Horyn A., Stadnyk Yu. (2021). Experimental and theoretical investigation of the $Y-Ni-Sb$ and $Tm-Ni-Sb$ systems, *J. Alloys Compd.*, 855, 157334–12.
8. Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelectricheskie ustroystva. Spravochnik. [Thermoelements and thermoelectric devices. Reference book]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
9. Romaka V.V., Romaka L.P., Krayovskyy V.Ya., Stadnyk Yu.V. (2015). *Stanidy ridskizozemelnykh ta perekhidnykh metaliv [Stannides of rare earth and transition metals]* Lviv: Lvivska Polytechnika [in Ukrainian].
10. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Krayovskyy V.Ya., Romaka L.P., Guk O.P., Romaka V.V., Mykyuchuk M.M., Horyn A.M. (2020). *Novitni termochutlyvi materialy ta peretvoriuvachi temperatury [New thermosensitive materials and temperature converters]*. Lviv, Lvivska Polytechnika [in Ukrainian].
11. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. (2001). WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis. *Mater. Sci. Forum*, Proc. EPDIC7 378–381, 118–123.
12. Babak V.P., Shchepetov V.V. (2018). Wear Resistance of Amorphous-Crystalline Coatings with Lubricants. *J. Friction and Wear*, 39(1), 38–43.
13. Akai H. (1989). Fast Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation and its application to FCC $Ni-Fe$ systems. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 1, 8045–8063.
14. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. (1978). *Calculated electronic properties of metals*. NY: Pergamon Press.
15. Savrasov S.Y. (1996). Linear-response theory and lattice dynamics: A muffin-tin-orbital approach. *Phys. Rev. B*, 54(23), 16470–16486.
16. Momma K., Izumi F. (2008). VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J. Appl. Crystallogr.*, 41, 653–658.
17. Shklovskii B.I. and Efros A.L. (1984). *Electronic properties of doped semiconductors* NY: Springer;

(1979) Moscow: Nauka.

18. Mott N.F., Davis E.A. (1979). *Electron processes in non-crystalline materials*. Oxford: Clarendon Press.

Надійшли до редакції: 06.04.2021

Ромака В.А., док. тех. наук, профессор,
канд. фіз.-мат. наук, професор¹,
Стадник Ю.В., канд. хим. наук²
Ромака В.В., док. тех. наук,
канд. хим. наук, профессор³
Демченко П.Ю., канд. хим. наук²
Ромака Л.П., канд. хим. наук²
Пашкевич В. З., канд. техн. наук¹
Горынь А.М., канд. хим. наук²
Гопернюк А. Я., канд. техн. наук¹

¹Национальный университет "Львовская политехника",
ул. С. Бандеры, 12, Львов, 79013, Украина,
e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua;

²Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, Львов, 79005, Украина,
e-mail: lyubov.romaka@lnu.edu.ua

³Technische Universität Dresden, Bergstrasse 66, 01069, Dresden, Германия

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВОГО ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$

Исследованы кристаллическая и электронная структуры, термодинамические, кинетические, энергетические и магнитные свойства термоэлектрического материала $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ при температуре $T = 80-400$ К. В зависимости от концентрации легирующего компонента в твердом растворе $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ установлены различные механизмы вхождения атомов Sc в матрицу полупроводника, что приводит к разным скоростям генерирования структурных дефектов акцепторной и донорной природы. Соотношение концентраций имеющихся дефектов донорной и акцепторной природы определяет положение уровня Ферми ϵ_F и механизмы проводимости $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$. Исследованный твердый раствор $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ является перспективным термоэлектрическим материалом. Библиографический список: 18, рис. 8.

Ключевые слова: электронная структура, электросопротивление, коэффициент термоЭДС.

Romaka V.A. doc. tech. Science
cand. phys.-math. Science, professor¹,
Stadnyk Yu.V. nd. chem. Science²,

Romaka V.V. *c. tech. Science*³,
Demchenko P.Yu. *cand. chem. Science*²
Romaka L.P. *cand. chem. Science*²,
Pashkevych V.Z. *cand. tehn. Science, docent*¹,
Horyn A.M. *cand. chem. Science*²,
Horpenyuk A.Ya. *cand. tehn. Science*¹

¹National University “Lvivska Politechnika”, 12,
S. Bandera Str., Lviv, 79013, Ukraine, *e-mail: vromaka@polynet.lviv.ua;*

²Ivan Franko National University of Lviv, 6, Kyryla and Mefodiya Str.,
Lviv, 79005, Ukraine *e-mail: lyubov.romaka@lnu.edu.ua;*

³Technische Universität Dresden, Bergstrasse 66,
01069 Dresden, Germany, *e-mail: vromakal@gmail.com*

INVESTIGATION OF PROPERTIES OF NEW THERMOELECTRIC MATERIAL $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$

The crystalline and electronic structures, thermodynamic, kinetic, energy and magnetic properties of the thermoelectric material $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ at temperatures $T=80-400$ K have been studied. Depending on the concentration of the alloying component in the solid solution $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$, different mechanisms of Sc atoms entering the semiconductor matrix have been established, which leads to different rates of generation of structural defects of acceptor and donor nature. The ratio of the concentrations of existing defects of donor and acceptor nature determines the position of the Fermi level ε_F and the conduction mechanisms in $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$. The investigated solid solution $Lu_{1-x}Sc_xNiSb$ is a promising thermoelectric material. Bibl. 18, Fig. 8.

Keywords: electronic structure, electric resistivity, Seebeck coefficient.

References

1. Karla I., Pierre J., Skolozdra R.V. (1998). Physical properties and giant magnetoresistance in $RNiSb$ compounds. *J. Alloys Compd.*, 265, 42–48.
2. Romaka V.V., Romaka L., Horyn A., Rogl P., Stadnyk Yu., Melnychenko N., Orlovskyy M., Krayovskyy V. (2016). Peculiarities of thermoelectric half-Heusler phase formation in $Gd-Ni-Sb$ and $Lu-Ni-Sb$ ternary systems. *J. Solid State Chem.*, 239, 145–152.
3. Wolańska I., Synoradzki K., Ciesielski K., Załęski K., Skokowski P., Kaczorowski D. (2019). Enhanced thermoelectric power factor of half-Heusler solid solution $Sc_{1-x}Tm_xNiSb$ prepared by high-pressure high-temperature sintering method. *Materials Chemistry and Physics*, 227, 29–35.
4. Romaka V.A., Stadnyk Yu., Romaka L., Krayovskyy V., Horyn A., Klyzub P., Pashkevych V. (2020). Study of structural, electrokinetic and magnetic characteristics of the $Er_{1-x}Zr_xNiSb$ Semiconductor. *J. Phys. Chem. Sol. State*, 21(4), 689-694.
5. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Romaka L.P., Pashkevych V.Z., Romaka V.V., Horyn A.M., Demchenko P.Yu. (2021). Study of structural, thermodynamic, energy, kinetic and magnetic properties of thermoelectric material $Lu_{1-x}Zr_xNiSb$. *J. Thermoelectricity*, 1, 32–50.
6. Romaka V.A., Stadnyk Yu., Romaka L., Krayovskyy V., Klyzub P., Pashkevych V., Horyn A., Garanyuk P. (2021). Synthesis and Electrical Transport Properties of $Er_{1-x}Sc_xNiSb$ Semiconducting Solid Solution. *J. Phys. Chem. Sol. State*, 22(1), 146-152.

7. Romaka V.V., Romaka L., Horyn A., Stadnyk Yu. (2021). Experimental and theoretical investigation of the $Y\text{-Ni-Sb}$ and $Tm\text{-Ni-Sb}$ systems, *J. Alloys Compd.*, 855, 157334–12.
8. Anatyshchuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelectricheskie ustroystva. Spravochnik. [Thermoelements and thermoelectric devices. Reference book]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
9. Romaka V.V., Romaka L.P., Krayovskyy V.Ya., Stadnyk Yu.V. (2015). *Stanidy ridskizozemelnykh ta perekhidnykh metaliv [Stannides of rare earth and transition metals]* Lviv: Lvivska Polytechnika [in Ukrainian].
10. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Krayovskyy V.Ya., Romaka L.P., Guk O.P., Romaka V.V., Mykyuchuk M.M., Horyn A.M. (2020). *Novitni termochutlyvi materialy ta peretvoriuvachi temperatury [New thermosensitive materials and temperature converters]*. Lviv, Lvivska Polytechnika [in Ukrainian].
11. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. (2001). WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis. *Mater. Sci. Forum*, Proc. EPDIC7 378–381, 118–123.
12. Babak V.P., Shchepetov V.V. (2018). Wear resistance of amorphous-crystalline coatings with lubricants. *J. Friction and Wear*, 39(1), 38–43.
13. Akai H. (1989). Fast Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation and its application to FCC $Ni\text{-Fe}$ systems. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 1, 8045–8063.
14. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. (1978). *Calculated electronic properties of metals*. NY: Pergamon Press.
15. Savrasov S.Y. (1996). Linear-response theory and lattice dynamics: A muffin-tin-orbital approach. *Phys. Rev. B*, 54(23), 16470–16486.
16. Momma K., Izumi F. (2008). VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J. Appl. Crystallogr.*, 41, 653–658.
17. Shklovskii B.I. and Efros A.L. (1984). *Electronic properties of doped semiconductors* NY: Springer; (1979) Moscow: Nauka.
18. Mott N.F., Davis E.A. (1979). *Electron processes in non-crystalline materials*. Oxford: Clarendon Press.

Submitted: 06.04.2021

Маник О.М., канд. фіз.-мат. наук, доцент¹
Маник Т.О., канд. фіз.-мат. наук²
Білінський-Слотило В.Р., канд. фіз.-мат. наук¹

¹Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58012, Україна, e-mail: o.manyk@chnu.edu.ua,
e-mail: slotulo@gmail.com

²Військово-технічний університет
ім. Ярослава Домбровського, вул. ген. Сільвестра Каліського, 2,
Варшава 46, 00-908, Польща, e-mail: tetjana.manyk@wat.edu.pl

ТЕОРЕТИЧНІ МОДЕЛІ УПОРЯДКОВУВАНИХ СПЛАВІВ ПОТРІЙНИХ СИСТЕМ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ. 1. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК ТА ДІАГРАМИ СТАНУ *In-Cd-Sb*

*Використовуючи розроблений комплексний підхід для побудови теоретичних моделей упорядкованих сплавів потрійних систем термоелектричних матеріалів побудовано схему розподілу фазових областей для рівноваги у твердому стані та ізотермічні перерізи на основі проміжних бінарних сполук *In-Sb*, *Cd-Sb*, *In-Cd*. Представлено розрахунки ефективних зарядів, ефективних радіусів, перерозподілу електронної густини та енергії дисоціації нееквівалентних гібридних орбіталей (НГО) в системі *In-Cd-Sb* в залежності від міжатомних віддалей. Результати теоретичних розрахунків можуть бути використані при розробці технології одержання нових термоелектричних матеріалів на основі потрійних систем *In-Cd-Sb*. Бібл. 13, рис. 4, табл. 3.*

Ключові слова: діаграми станів, фазові переходи, хімічний зв'язок, нееквівалентні гібридні орбіталі, енергія дисоціації.

Вступ

Пошук нових перспективних термоелектричних матеріалів все частіше зводиться до необхідності вивчення багатокомпонентних систем. Слід відмітити кілька головних особливостей таких систем. Це насамперед утворення твердих фаз змінного складу в межах яких здійснюється неперервний перехід по хімічному складу та поступовий перехід від щільно упакованих кристалічних ґраток до шаруватих структур з відповідними змінами фізичних властивостей.

Природа хімічного зв'язку в таких сполуках змінюється в межах від металевого до іонного-меполярного в шаруватих підґратках. В свою чергу, зміна хімічного зв'язку вище згаданих сполук відображається на зміні структури ближнього порядку міжатомної взаємодії, що в свою чергу пов'язане з особливостями діаграм стану та фазових перетворень, як у твердому стані, так і в розплавах. Однак слід відзначити, що послідовної теорії фазових перетворень з позицій хімічного зв'язку ще немає. У зв'язку з цим, в даній роботі було поставлено задачу: отримати теоретичні схеми

діаграм стану потрійних систем (на прикладі *In-Cd-Sb*) за допомогою діаграм стану подвійних сплавів і провести розрахунки необхідних параметрів з використанням молекулярних моделей мікроскопічної теорії. Такий підхід дозволяє узагальнити експериментально отримані результати для бінарних та проміжних квазібінарних діаграм стану [1 – 4] на випадок потрійних систем. В свою чергу, це дозволило б додатково використати можливості цих діаграм стану: інформацію про характер фаз та фазовий склад речовини в залежності від температури, тиску та концентрації, об'єму, напруженості електричного та магнітного полів при розробці технологій отримання термоелектричних матеріалів на основі потрійних сполук. Наявність такої інформації дає можливість наблизитися до розв'язку проблеми теоретичного опису процесів плавлення та кристалізації таких систем.

Діаграми стану

Для розв'язку поставленої задачі необхідно було узагальнити результати експериментальних досліджень бінарних діаграм стану [3 – 7], фізико-хімічних властивостей та теоретичних досліджень квантових закономірностей вихідних компонентів [8, 9] при побудові діаграм стану потрійних сполук. Розроблені теоретичні підходи було апробовано на потрійних сполуках *In-Cd-Sb*. Вибір був не випадковим, тому що на цих сполуках аналізувався вплив низькотемпературного елемента *In* на формування стабільних і метастабільних фаз в потрійних системах. Вплив *In* проводився шляхом побудови проміжних квазібінарних ізотермічних перерізів *In-Cd-Sb* (*In-Cd*, *In-Sb*, *Cd-Sb*) та розв'язку оберненої задачі. Суть її полягає в тому, що коли аналіз складної багатокомпонентної системи з проміжними сполуками є неможливим, то дослідження таких систем треба проводити, шляхом їх розділення на більш прості, згідно встановлених правил та закономірностей [10]. Вихідними даними було обрано елементи *In*, *Cd*, *Sb* та діаграми стану бінарних сполук *In-Cd*, *In-Sb*, *Cd-Sb*. На основі проаналізованих теоретичних і експериментальних правил і закономірностей слід побудувати потрійну діаграму стану *In-Cd-Sb*.

Представлена робота розпочинається з припущення, яке полягає в тому, що проміжні потрійні сполуки з потрібними властивостями на основі елементів *In*, *Cd*, та *Sb* існують і потрібно знайти умови їх отримання. На рис. 1 подана схема розподілу фазових областей для рівноваги у твердому стані *Cd-In-Sb*. На рис. 2-4 приведені ізотермічні перерізи при температурах: $t_2 = 200^\circ\text{C}$, $t_3 = 300^\circ\text{C}$, $t_4 = 400^\circ\text{C}$.

На рис. 1-4 введено наступні позначення :

δ – тверда фаза на основі проміжної потрійної сполуки *In-Cd-Sb*;

α – твердий розчин на основі *Cd*;

β – твердий розчин на основі *In*;

γ – твердий розчин на основі *Sb*;

L – рідина (рідка фаза);

ε – твердий розчин на основі проміжних бінарних сполук *Cd-In*;

ρ – твердий розчин на основі *In-Sb*;

σ – твердий розчин на основі *Cd-Sb*.

Згідно рис. 1 кожному квазіподвійному перерізу на основі потрійної сполуки відповідає замкнений комплекс точок і ліній сумісної кристалізації двох фаз. Дані квазіподвійні перерізи поділяють загальну трикомпонентну систему *In-Cd-Sb* на шість вторинних потрійних систем. Слід зауважити, що при наявності додаткових експериментальних даних про проміжні квазіподвійні перерізи в потрійній системі число вторинних потрійних систем може бути і більшим. На рис. 2 приведено ізотермічний переріз при температурі $t = 200^\circ\text{C}$, яка нижча від температури плавлення *Cd* та

Sb але вища за температуру плавлення *In*. З Рис. 2 можна зробити висновки, що значну частину перерізу займає рідина *L*. Присутній на рис. 2 конодний трикутник з рівноважними фазами $L + \alpha + \varepsilon$; $L + \beta + \varepsilon$. Двофазна рівновага здійснюється первинними виділеннями кристалів $\sigma + \gamma$; $\rho + \gamma$, а також ε – кристалами (на основі сполуки *In-Cd*) і рідиною.

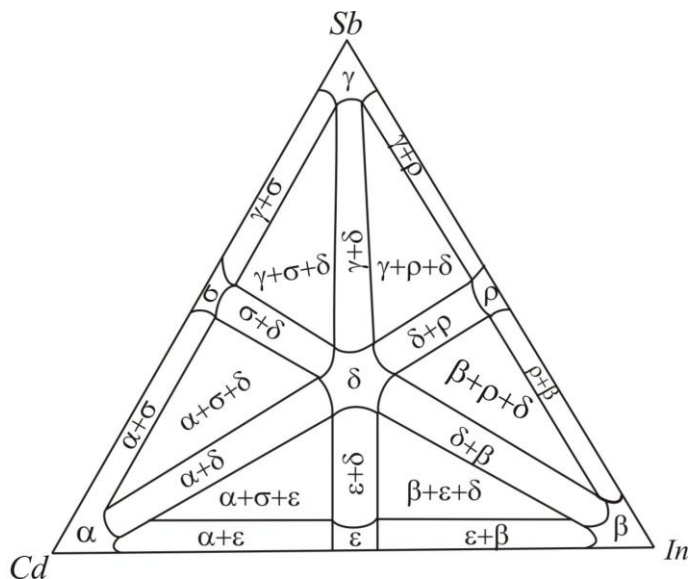


Рис. 1. Схема розподілу фазових областей для рівноваги у твердому стані *Cd-In-Sb*

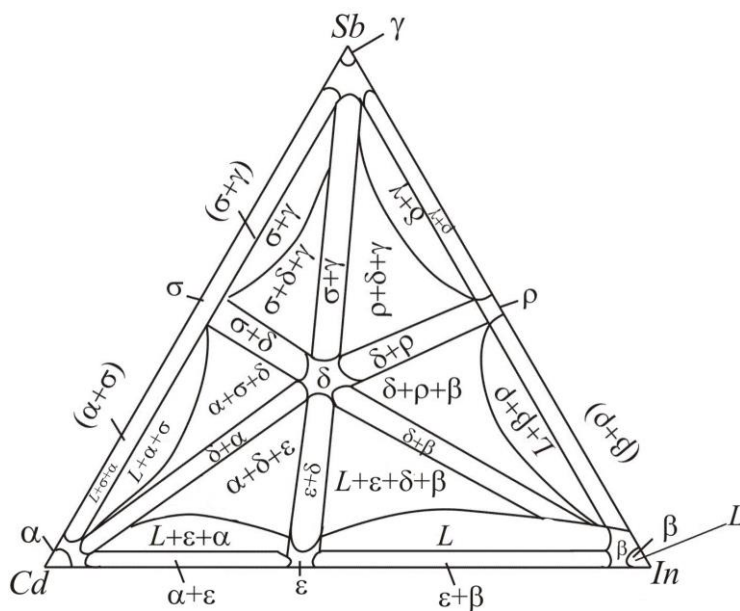


Рис. 2. Ізотермічний переріз *Cd-In-Sb* при $t = 200\text{ }^\circ\text{C}$

На Рис. 3 ізотермічний переріз, при $t = 300\text{ }^\circ\text{C}$, яка нижча температури плавлення *Sb*, близька до температури плавлення *Cd* і вища температури плавлення *In*. Присутні конодні трикутники з рівноважними фазами $L + \alpha + \varepsilon$; $L + \beta + \varepsilon$; $\sigma + \delta + \gamma$; $\rho + \delta + \gamma$. У рівновазі з рідиною знаходяться

первинні виділення кристалів Cd та In і проміжна бінарна сполука $Cd-In$.

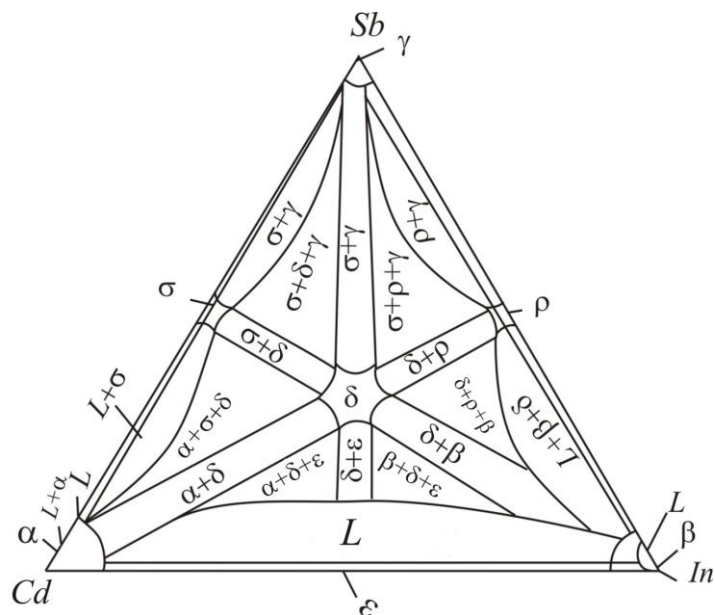


Рис. 3. Ізотермічний переріз $Cd-In-Sb$ при $t = 300\text{ }^\circ\text{C}$

Третій ізотермічний переріз відповідає $t = 400\text{ }^\circ\text{C}$ (див. рис.4), яка вища від температури плавлення Cd та In і нижча від температури плавлення Sb . Трифазні рівноваги представлені конодними трикутниками $\alpha + \sigma + \delta$; $\gamma + \sigma + \delta$; $\gamma + \rho + \delta$; $\beta + \rho + \delta$, двофазні рівноваги – лінійчатиими поверхнями $\alpha + \sigma$; $\sigma + \gamma$; $\rho + \gamma$; $\rho + \beta$; $\delta + \rho$; $\delta + \gamma$; $\delta + \sigma$.

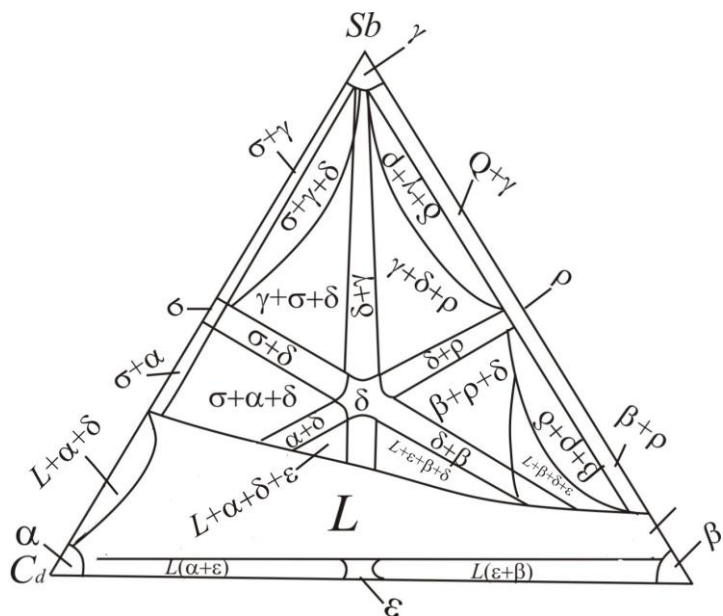


Рис. 4. Ізотермічний переріз $Cd-In-Sb$ при $t = 400\text{ }^\circ\text{C}$

Таким чином, приведені ізотермічні зрізи дають можливість:

1. визначити кількісні співвідношення співіснуючих фаз та їх концентрації;

2. встановити межі рівноваги фаз в областях рідина-кристал (діаграма плавлення), а також рівноваги фаз, пов'язаних з поліморфними перетвореннями в твердому стані;
3. розрізнити діаграми стану, що відповідають неперервному ряду твердих розчинів з точками рівних концентрацій де ліквідус та солідус торкаються (склад обох фаз в цих точках однаковий);
4. відділити межі діаграм стану евтектичного типу, коли компоненти змішуються у всіх відношеннях в рідкому стані, від діаграм з обмеженою розчинністю в твердій фазі перитектичного типу;
5. передбачити випадки інконгруентного плавлення, коли хімічна сполука при плавленні розпадається на тверду і рідку фази, склад яких відрізняється від складу вихідної сполуки.

Однак, ізотермічні зрізи не вказують температурних точок фазових переходів. В таких випадках для багатокомпонентних систем застосовують методи, що поєднують аналітичні та топологічні підходи, з розрахунками енергії взаємодії компонентів в обох фазах, що підвищує роль теоретичних розрахунків в побудові діаграм стану потрійних систем.

При цьому, слід також враховувати, що теоретичний аналіз багаточисельних емпіричних залежностей пов'язаний з переглядом поглядів на проблему міжатомної взаємодії, а також з появою якісно нових представлень, які не завжди є результатом розвитку існуючих теорій, а здебільшого заперечують деякі з них.

Теоретичні моделі упорядкованих сплавів та хімічний зв'язок

Найбільш прості співвідношення, що відображають квантові закономірності будови і міжатомної взаємодії бінарних сполук були приведені в працях [8, 9]. Вони були отримані шляхом постулювання лінійної залежності числа електронів n на зовнішній оболонці атома від логарифма його радіуса Фермі R_u . Взаємозв'язок тангенса кута нахилу $tg\alpha = \frac{\Delta \lg R_u}{\Delta n}$ та електронегативностей не дає можливості змінювати величини, що співставляються довільно.

Добре узгодження експериментальних даних дає наступна залежність:

$$\lg R_u^x = \lg R_{uA}^{(0)} - xtg\alpha_A, \quad (1)$$

де $R_{uA}^{(0)}$ – радіус атома в незбудженому стані та x – валентність.

Так як рівняння (1) описує зміну R_u атомів A і B при зміні числа електронів на орбітах кожного, то допускаючи рівність абсолютних значень зарядів взаємодіючих атомів, залежність (1) приймає вигляд системи рівнянь :

$$\lg R_{uA}^{+x} = \lg R_{uA}^{(0)} - xtg\alpha_A, \quad (2)$$

$$\lg R_{uB}^{-x} = \lg R_{uB}^{(0)} + xtg\alpha_B, \quad (3)$$

$$d_1 = R_{uA}^{+x} + R_{uB}^{-x}, \quad (4)$$

d – сума іонних, радіусів, що дорівнює міжатомній віддалі.

Система рівнянь (2)-(4) розглядає геометричні умови контакту сферичних електронних густин з різним рівнем густини на межі. Тому необхідні додаткові критерії, які дозволяють перевести систему (2)-(4) на формалізм квантової хімії, з урахуванням тонкої структури хімічного зв'язку. Для цього необхідно проаналізувати залежність міжатомних віддалей від ефективних зарядів. Результати аналізів показали, що в довільній точці, крім $d_1 = d_{min}$ густина заряду на межі іонів різна. Утворення

зв'язку $A-B$ супроводжується переходом електронів на інші напрямки міжатомної взаємодії, тобто зв'язок стає донорним. При цьому відхід електронів ($+\Delta q$) чи їх локалізація ($-\Delta q$) на даному напрямку зв'язку однаково змінює значення зарядів, які має дана пара при $d_1 = d_{min}$. При такому підході система рівнянь (2)-(4) переходить в систему, що дозволяє узгодити теоретичну частину з експериментальною і була розв'язана при відомому d_1 . Таким чином, в результаті врахування квантової інтерпретації емпіричного матеріалу, вираз для енергії хімічних зв'язків набуває виду:

$$D_{A-B}^{(i)} = \frac{c_1 (R_{uA}^0 + R_{uB}^0)}{(tg\alpha_A + tg\alpha_B)} \left(\frac{c_2 d_i}{d_1^2 - R_{uA} R_{uB}} - \frac{1}{d_i} \right), \quad (5)$$

де $R_{uA(B)}^0$ і $tg\alpha_{A(B)}$ – коефіцієнти рівнянь (2)-(4) для атомів A і B , а R_{uA} і R_{uB} – ефективні радіуси їх іонів, в зв'язках $A-B$ довжиною d_i ; i – кількість нееквівалентних міжатомних відстаней в сполучі; c_1 і c_2 – постійні, c_1 – коефіцієнт, що відображає взаємозв'язок розмірних і енергетичних характеристик міжатомної взаємодії (у випадку використання несистемних одиниць, коли віддаль вимірюється в ангстремах, c_1 вимірюється в електронвольтах) та c_2 – коефіцієнт, залежний від типу кристалічної структури та хімічного зв'язку і вибирається безрозмірним.

Приведені рівняння були використані при розрахунках ефективних зарядів, ефективних радіусів і енергій дисоціації нееквівалентних хімічних зв'язків, що описуються нееквівалентними гібридними орбіталями в розплавах антимонідів кадмію та індію. Особливістю хімічного зв'язку в кристалах є те, що кожен атом Cd в своєму найближчому оточенні має три атоми Sb і один Cd , а кожен атом Sb має три найближчих атоми Cd і один атом Sb . Всього п'ять сімейств НГО, різних як по міжатомних відстанях, так і по складу компонентів ($\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ – відповідають зв'язкам $Cd-Sb$ різної довжини а також $\varphi_4 (Sb-Sb)$ і $\varphi_5 (Cd-Cd)$). Аналогічно оцінено структуру $In-Sb$. Результати розрахунків коефіцієнтів рівнянь (2)-(4) вихідних компонентів приведені в табл. 1. Ефективні заряди, ефективні радіуси і енергії дисоціації НГО в кристалах $CdSb$ і $InSb$ приведені в табл. 2 і табл. 3. При цьому, значення коефіцієнтів c_1 і c_2 в першому наближенні вибрані рівними одиниці.

Таблиця 1

Коефіцієнти рівнянь (2)-(4) вихідних компонентів

Z	Елемент	R_u^0 (Å)	$tg\alpha$
48	<i>Cd</i>	1.51	0.097
49	<i>In</i>	1.66	0.106
51	<i>Sb</i>	1.45	0.074

Таблиця 2

Ефективні заряди, ефективні радіуси і енергії дисоціації НГО CdSb

Параметри	Cd-Sb			Sb-Sb	Cd-Cd
	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5
$d_j^{експ} (\text{Å})$	2.8400	2.9100	2.8100	2.8100	2.9900
$d_j^{теор} (\text{Å})$	2.8390	2.9102	2.8102	2.810	2.9846
$R_u^{Cd} (\text{Å})$	1.4406	1.4813	1.4239	-	1.4947
$R_u^{Sb} (\text{Å})$	1.3990	1.4290	1.3860	1.405	-
$\Delta q (\varphi_j)$	0.2100	0.0860	0.2630	0.185	0.0500
D^i (eB)	2.0300	1.9800	2.0500	2.3180	1.734

Таблиця 3

Ефективні заряди, ефективні радіуси і енергії дисоціації НГО InSb

Параметри	InSb
	φ_1
$d_j^{експ} (\text{Å})$	2.7973
$d_j^{теор} (\text{Å})$	2.797
$R_u^{In} (\text{Å})$	1.1839
$R_u^{Sb} (\text{Å})$	1.6137
$\Delta q (\varphi_j)$	0.385
D^i (eB)	1.9893

Обговорення результатів

Аналіз отриманих результатів показав, що запропонований в праці алгоритм розподілу фазових областей рівноваги потрійних систем у твердому стані та внесені уточнення шляхом побудови ізотермічних перерізів і розрахунків енергії міжатомної взаємодії вихідних компонентів, в залежності від міжатомних відстаней, добре узгоджуються з результатами досліджень термічного перегрупування атомів при формуванні ближнього порядку хімічного зв'язку, що відповідає за появу стабільних та метастабільних фаз в розплавах потрійних систем наведеними в працях [11–13].

Представлені в статті результати розширюють технологічні можливості отримання нових матеріалів, шляхом врахування особливостей тонкої структури хімічного зв'язку, потрійних діаграм стану, евтектико-перитектичних і екзотермічних та ендотермічних реакцій при формуванні ближнього порядку в розплавах потрійних систем *In-Cd-Sb*.

Висновки

1. Побудована схема розподілу фазових областей у твердому стані та ізотермічні перерізи, що уточнюють динаміку формування ближнього порядку хімічного зв'язку в потрійних системах розплавів *In-Cd-Sb*.
2. Запропоновано метод розрахунку параметрів хімічного зв'язку в потрійних системах *In-Cd-Sb*.
3. Проведено розрахунки ефективних радіусів та енергії дисоціації в потрійних системах *In-Cd-Sb*.
4. Отримані теоретичні результати узгоджуються з результатами розрахунків параметрів хімічного зв'язку, з використанням методів мікроскопічної теорії та результатами досліджень термічного перегрупування атомів у розплавах, а також можуть бути використані під час розробки технологічних режимів отримання нових матеріалів на основі *In-Cd-Sb* для застосування в термоелектриці.

Література

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. – Киев: Наукова думка. 1979. – 768 с.
2. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения группы $A^{\text{II}}B^{\text{V}}$. – М: Наука, 1978. – 252 с.
3. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. – М. Металургиздат. 1962. Т. 1, 2.
4. Chang Y.A., Chen S., Zhang F., Yan X., Xie F., Schmid-Fetzer R., Oates W.A. Phase diagram calculation: past, present and future // *Progress in Materials Science*. – 2004. – 49(3-4). – P. 313-345.
5. Ghasemi Masoomeh, Zanolli Zeila, Stankovski Martin, Johansson Jonas. Size- and shape-dependent phase diagram of In-Sb nano-alloys // *Nanoscale*. – 2015. – Vol.7. – Iss. 41. – P. 17387-17396.
6. Ya Liu, Jean-Claude Tedenac. Thermodynamic modeling of the Cd–Sb–Zn ternary system // *Calphad*. – 2009. – Vol. 33. – Iss. 4. – P.684-694.
7. Snugovsky L., Perovic D. D., Rutter J. W. Experimental study of Bi–Cd–In phase diagram using conventional methods plus quenching and “solidification path” techniques // *Materials Science and Technology*. – 2000. – 16(9). – P. 968-978.
8. Маник М.О. Багатофакторний підхід в теоретичному матеріалознавстві. // Україна. Чернівці: Прут. – 1999. – С. 432.
9. Маник О.М., Маник Т.О., Білінський-Слотило В.Р. Теоретичні моделі упорядкованих сплавів антимонідів кадмію // *Термоелектрика*. – 2018. – №4. – с. 14-28.

10. Дремлюженко С.Г. Системы на основе CdSb: диаграммы состояния, получение и свойства сплавов. Справочник. – Черновцы: Рута. – 202. – 127 с.
11. Псарев В.И. Термическая перегруппировка атомов в расплавах Cd-Sb // Журнал физической химии. – 1997. – т.21. – №6. – С. 1022-1059.
12. Belotskij D.P., Manik O.N. (1996). On the relationship between thermoelectric materials melts properties and structures and the state diagrams. 1. *J. Thermoelectricity*, 1, 21-47.
13. Belotskij D.P., Manik O.N. (1996). On the relationship of electronic properties and structures of melts to the diagrams of state in the thermoelectric material. 2. Phase changes and electronic properties of melts, *J. Thermoelectricity*, 2, 23-57.

Надійшла до редакції 14.04.2021

Маник О.Н., канд. физ.-мат. наук, доцент¹

Маник Т.О. канд. физ.-мат. наук²

Билинский-Слотило В.Р., канд. физ.-мат. наук¹

¹Черновицкий национальный университет
имени Юрия Федьковича, ул. Коцюбинского 2, Черновцы,
58012, Украина, e-mail: o.manyk@chnu.edu.ua,
e-mail: slotulo@gmail.com

²Военно-технический университет
им. Ярослава Домбровского, ул. ген. Сильвестра Калиского, 2,
Варшава 46, 00-908, Польша, e-mail: tetjana.manyk@wat.edu.pl

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ УПРАВЛЯЕМЫХ СПЛАВОВ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ. 1. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ *In-Cd-Sb*

Используя разработанный комплексный подход для построения теоретических моделей упорядочиваемых сплавов тройных систем термоэлектрических материалов построена схема распределения фазовых областей для равновесия в твердом состоянии и изотермические сечения на основе промежуточных бинарных соединений *In-Sb*, *Cd-Sb*, *In-Cd*. Представлены расчеты эффективных зарядов, эффективных радиусов, перераспределения электронной плотности и энергии диссоциации неэквивалентных гибридных орбиталей (НГО) в системе *In-Cd-Sb* в зависимости от межатомных расстояний. Результаты теоретических расчетов могут использоваться при разработке технологии получения новых термоэлектрических материалов на основе тройных систем *In-Cd-Sb*. Библ. 13, рис. 4, табл. 3.

Ключевые слова: диаграммы состояний, фазовые переходы, химическая связь, неэквивалентные гибридные орбитали, энергия диссоциации.

Manyk Orest M., Dr. of Phys. and Math. Sciences, docent¹
Manyk Tetiana O., Dr. of Phys. and Math. Sciences²
Bilynskiy-Slotylo Volodymyr R., Dr. of Phys. and Math. Sciences¹

¹Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University
2 Kotsiubynskiy str., Chernivtsi, 58012, Ukraine,
e-mail: o.manyk@chnu.edu.ua

²Yaroslav Dombrowski Military University of Technology,
2 gen. Sylwester Kaliski str., Warsaw 46, 00-908, Poland,
e-mail: tetjana.manyk@wat.edu.pl

THEORETICAL MODELS OF ORDERED ALLOYS OF THERMOELECTRIC MATERIAL TERNARY SYSTEMS. 1. CHEMICAL BOND AND STATE DIAGRAMS OF *In-Cd-Sb*

Using the developed comprehensive approach for building theoretical models of ordered alloys of ternary systems of thermoelectric materials, a diagram of the distribution of phase regions for equilibrium in the solid state and isothermal sections based on intermediate binary compounds In-Sb, Cd-Sb, In-Cd are constructed. Calculations of effective charges, effective radii, electron density redistribution, and dissociation energy of nonequivalent hybrid orbitals (NHOs) in the In-Cd-Sb system depending on interatomic distances are presented. The results of theoretical calculations can be used in the development of technology for new thermoelectric materials based on ternary In-Cd-Sb systems. Bibl. 13, Fig. 4, tabl. 3.

Key words: state diagrams, phase transitions, chemical bond, nonequivalent hybrid orbitals, dissociation energy.

References

1. Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiye ustroystva: Spravochnik [Thermoelements and thermoelectric devices: Handbook]*. Kyiv: Naukova dumka (in Russian).
2. Lazarev V.B., Shevchenko V.Ya., Grinberg Ya.Kh., Sobolev V.V. (1978). *Poluprovodnikovyye soedineniya grupy $A^{II} B^V$ [Semiconductor compounds of $A^{II} B^V$ group]*. Moscow: Nauka (in Russian).
3. Khansen M., Anderko K. (1962). *Struktura dvoynykh splavov T.1, 2 [Structure of double alloys. Vol.1, 2]*. Moscow: Metalurgizdat (in Russian).
4. Chang Y.A., Chen S., Zhang F., Yan X., Xie F., Schmid-Fetzer R., Oates W.A. (2004). Phase diagram calculation: past, present and future. *Progress in Materials Science*, 49(3-4), 313-345.
5. Ghasemi Masoomeh, Zanolli Zeila, Stankovski Martin, Johansson Jonas. (2015). Size- and shape-dependent phase diagram of In-Sb nano-alloys. *Nanoscale*, 7(41), 17387-17396.
6. Liu Ya., Tedenac Jean-Claudeac (2009). Thermodynamic modeling of the Cd-Sb-Zn ternary system. *Calphad*, 33(4), 684-694.
7. Snugovsky L., Perovic D. D., Rutter J. W. (2000). Experimental study of Bi-Cd-In phase diagram using conventional methods plus quenching and "solidification path" techniques. *Materials Science and Technology*, 16(9), 968-978.
8. Manik O.M. (1999). *Bahatofactoryni pidkhid v teoretichnomu materialoznavstvi [Multi-factor approach*

- in theoretical material science*]. Ukraine. Chernivtsi: Prut, 432 (in Ukrainian).
9. Manik O.M., Manik T.O., Bilynskyi-Slotylo V.R. (2018). Theoretical models of cadmium antimonide ordering alloys. *J. Thermoelectricity*, 4, 14-28.
 10. Dremliuzhenko S.G. (2002). *Sistemy na osnove CdSb: diagrammy sostoianii, poluchenii i svoistva splavov. Spravochnik [CdSb-based systems: diagrams of state, preparation and properties of alloys. Handbook]*. Chernivtsi: Ruta [in Russian].
 11. Psarev V.I. (1997). Thermal rearrangement of atoms in Cd-Sb melts. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 21(6), 1022-1059.
 12. Belotskij D.P., Manik O.N. (1996). On the relationship between thermoelectric materials melts properties and structures and the state diagrams. 1. *J. Thermoelectricity*, 1, 21-47.
 13. Belotskij D.P., Manik O.N. (1996). On the relationship of electronic properties and structures of melts to the diagrams of state in the thermoelectric material. 2. Phase changes and electronic properties of melts, *J. Thermoelectricity*, 2, 23-57.

Submitted 14.04.2021

УДК 537.32

Колобродов В.Г., докт. техн. наук, професор
Тимчик Г.С., докт. техн. наук, професор
Микитенко В.І., докт. техн. наук, доцент
Колобродов М.С.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
проспект Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна
e-mail: deanpb@kpi.ua

ТЕСТ-ОБ'ЄКТ ДЛЯ АВТОМАТИЗОВАНОГО ВИМІРЮВАННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛЯРИЗАЦІЙНИХ ТЕПЛОВІЗОРІВ

Зростаюча популярність підвищення ефективності дистанційних спостережень за рахунок аналізу ступеню поляризації оптичного випромінювання в інфрачервоному діапазоні спектру вимагає розроблення теоретичних і практичних методів визначення характеристик нового класу оптико-електронних приладів – поляризаційних тепловізорів. На відміну від розрахункових методів питання практичної реалізації вимірювальних стендів наразі опрацьовані недостатньо. В даній статті запропоновано і проаналізовано варіанти структури тест-об'єктів для експериментальних досліджень поляризаційних тепловізорів. Розглянуто металеву пластину, що може нахилитись відносно лінії візування, а також сферичну металеву поверхню, яка не потребує додаткових механічних приводів. В першому випадку ступінь поляризації, еліптичність і поляризаційний кут варіюються шляхом зміни її кутової орієнтації у вертикальній і горизонтальній площині. Сферична поверхня формує фотометричне тіло, в якому випромінювання концентричних зон має певну постійну ступінь поляризації. Такі тест-об'єкти забезпечують вимірювання еквівалентної шуму різниці температур і мінімальної роздільної різниці температур поляризаційних тепловізорів для різних станів поляризації вхідного випромінювання, яке характеризується інтенсивністю, ступенем поляризації, еліптичністю і поляризаційним кутом. Бібл. 17, рис. 9.

Ключові слова: поляризаційний тепловізор, тест-об'єкт, просторове розділення, температурне розділення, вимірювальний стенд

Вступ

Тепловізійні системи спостереження знаходять широке застосування у різних галузях науки і техніки [1 – 3]. Особливо ефективно тепловізори можна застосувати при дослідженні термоелектричних явищ, під якими розуміють сукупність фізичних явищ, які обумовлені взаємозв'язком між тепловими і електричними процесами в металах і напівпровідниках [4]. До термоелектричних явищ відносяться ефекти Зеебека, Пельте і Томсона. Для оцінки ефективності термоелектричних перетворювачів необхідно безконтактно вимірювати статичний і динамічний температурний стан перетворювачів [5].

Принцип роботи класичних тепловізорів ґрунтується на перетворенні яскравості (інтенсивності) випромінювання об'єкта спостереження і фону площини предметів в адекватний розподіл яскравості зображення фоно-цільової обстановки (ФЦО) на екрані дисплея. Граничні

характеристики таких тепловізорів визначаються радіаційним контрастом ФЦО. Для істотного покращення цих характеристик в останні роки розробники активно намагаються використовувати поляризаційні властивості випромінювання елементів ФЦО. Як правило, випромінювання від цілі є частково поляризованим, а від фону – природним [3, 6]. Таким чином, поляриметричні зображення за певних умов демонструють суттєве збільшення сигналу від об'єкта і подавлення фонових завад.

Основними характеристиками поляризованого випромінювання є інтенсивність, ступінь поляризації, азимут і еліптичність поляризації [7–9]. Для вимірювання цих характеристик в інфрачервоній (ІЧ) області спектру використовують поляризаційні тепловізори (ПТ). В той же час основною характеристикою будь якого класичного тепловізора є енергетичне розділення, яке визначається пороговим радіаційним контрастом об'єкта спостереження, що розташований на фоні.

Для визначення і вимірювання енергетичного (температурного) розділення використовуються тест-об'єкти, які задані відповідними стандартами або методами. Існує значна кількість монографій і статей, присвячених розрахунку і вимірюванню енергетичного розділення класичних тепловізорів [2, 10–12]. При цьому практично відсутня науково-технічна інформація стосовно вибору тест-об'єкта для моделювання і вимірювання основних характеристик ПТ. Досить важливим фактором експериментального визначення характеристик ПТ на сучасному етапі також є можливість автоматизації цього процесу, наприклад, в умовах крупносерійного виробництва.

Постановка задачі

Метою цієї статті є обґрунтування вибору тест-об'єкта і розробка методів вимірювання характеристик поляризаційних тепловізорів. Вказані вимірювальні засоби мають враховувати чинні для сучасного теплобачення стандарти та піддаватись автоматизації процесів вимірювання.

Основні характеристики тепловізорів

Узагальненими характеристиками тепловізорів є просторове і температурне розділення, які визначають якість тепловізійного зображення і температурну чутливість. Для вимірювання температурної чутливості використовують еквівалентну шуму різниці температур (ЕШРТ) *NETD* (Noise Equivalent Temperature Difference) [2, 10].

Поляризаційні параметри частково поляризованого випромінювання

Тест-об'єкт повинен забезпечити вимірювання еквівалентної шуму різниці температур *NETD* і мінімальної роздільної різниці температур *MRTD* для різних станів поляризації вихідного випромінювання, яке характеризується інтенсивністю I_0 , ступенем поляризації P , еліптичністю χ і поляризаційним кутом θ (рис. 1).

Процес отримання еліптично поляризованого світла було розглянуто в монографіях [13–15]. Узагальнене рівняння цього виду поляризації можна представити у вигляді:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} - 2\frac{x}{a}\frac{y}{b}\cos\Delta\varphi = \sin^2\Delta\varphi, \quad (1)$$

де $\Delta\varphi$ – різниця фаз між лінійно поляризованими у взаємно перпендикулярних площинах складовими E_{01} і E_{e1} частково поляризованого випромінювання, $x = E_0$; $a = E_{01}$; $y = E_e$; $b = E_{e1}$ – параметри еліпса.

Рівняння (1) являє собою рівняння еліпса, який довільно орієнтований відносно оптичної осі OO кристала (фазової пластинки) (рис. 1). Орієнтація еліпса визначається поляризаційним кутом θ , а форма еліпса – кутом еліптичності χ . В залежності від цих кутів еліптично поляризоване світло перетворюється в лінійно поляризоване світло, а також в циркулярно поляризоване світло з обертанням результуючого вектору $\vec{E}_r = \vec{E}_0 + \vec{E}_e = \vec{x} + \vec{y}$ вправо або вліво.

В загальному випадку еліпс (1) розташований всередині прямокутника розміром $2E_{o1} \times 2E_{e1}$ і дотикається його контуру в чотирьох точках (рис. 1). Якщо третій доданок в рівнянні (1) дорівнює нулю, то осі еліпса є паралельними осям x і y .

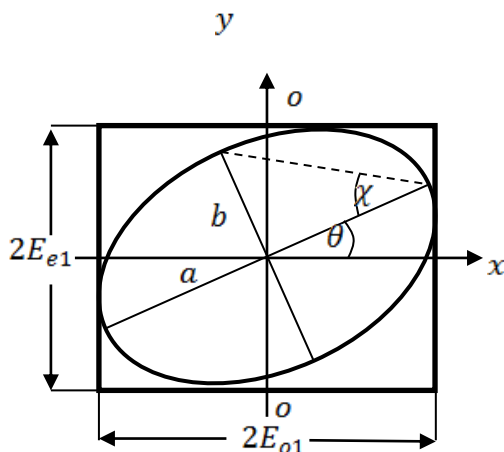


Рис. 1. Траєкторія при еліптичній поляризації

Поляризаційний кут θ – це кут між основною віссю еліпса і горизонтальною віссю X , який визначається компонентами електричного поля світла:

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{2E_{0x}E_{0y} \cos \Delta\varphi}{E_{0x}^2 + E_{0y}^2}, \text{ де } 0 < \theta < \pi. \quad (2)$$

Кут еліптичності χ задається відношенням довжин малої та великої осей еліпса:

$$\operatorname{tg} \chi = \frac{\pm b}{a}, \text{ де } -\pi/2 < \chi < \pi/2 \quad (3)$$

Кут еліптичності χ визначається також компонентами електричного поля світла:

$$\operatorname{tg} 2\chi = \frac{2E_{0x}E_{0y} \cos \Delta\varphi}{E_{0x}^2 + E_{0y}^2}, \text{ де } 0 < \theta < \pi. \quad (4)$$

Поляризація теплового випромінювання

Дослідження законів теплового випромінювання нагрітих об'єктів свідчать про те, що металеві поверхні мають більш високу ступінь поляризації випромінювання порівняно з діелектричними і прозорими поверхнями. Найбільша ступінь поляризації спостерігається у випромінюванні полірованих поверхонь при спостереженнях під великим кутом відносно нормалі до поверхні. Це пояснюється законами заломлення випромінювання на межі «метал – повітря».

Згідно до закону Кірхгофа спектральний коефіцієнт випромінювання $\varepsilon(\lambda)$ поверхні об'єкта спостереження, який знаходиться у стані температурної рівноваги, дорівнює коефіцієнту поглинання $\alpha(\lambda)$ і пов'язаний з коефіцієнтом відбивання $R(\lambda)$ співвідношенням:

$$\varepsilon(\lambda) = \alpha(\lambda) = 1 - R(\lambda). \quad (7)$$

Амплітуда теплового випромінювання E_t на межі «метал – повітря» є частково поляризованою, в якій паралельна складова $E_{t\parallel}$ є більшою за перпендикулярну складову $E_{t\perp}$ (рис. 2). Вісь візування (спостереження) ПТ розташована в площині спостереження xy .

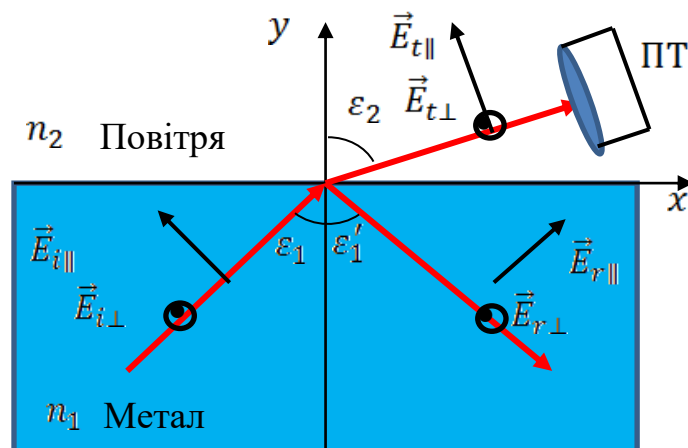


Рис. 2. Випромінювання і відбивання світла, яке падає під похилим кутом ε_1 із металу на межу «метал – повітря»

Використовуючи закон Кірхгофа (7) і формули Френеля для часткових енергетичних коефіцієнтів відбивання R_{\parallel} і R_{\perp} [15, 16], отримаємо формули для розрахунку паралельної і перпендикулярної складових (часткових) коефіцієнтів випромінювання

$$\varepsilon_{\parallel} = \left| \frac{E_{t\parallel}}{E_{i\parallel}} \right|^2 = \frac{4n_1 \cos \varepsilon_2}{\cos \varepsilon_2 + 2n_1 \cos \varepsilon_2 + n_1^2 + \kappa_1^2}, \quad (8)$$

$$\varepsilon_{\perp} = \left| \frac{E_{t\perp}}{E_{i\perp}} \right|^2 = \frac{4n_1 \cos \varepsilon_2}{(n_1^2 + \kappa_1^2) \cos \varepsilon_2 + 2n_1 \cos \varepsilon_2 + 1}, \quad (9)$$

де $n_c = n_1 - j\kappa_1$ – комплексний показник заломлення металу; ε_2 – кут заломлення (візування). Результуючий коефіцієнт випромінювання – це середнє значення паралельної і перпендикулярної складових

$$\varepsilon = \frac{1}{2}(\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_{\perp}). \quad (10)$$

Ступінь поляризації випромінювання визначається як

$$DOP(\varepsilon_v) = \frac{\varepsilon_{\perp}(\varepsilon_v) - \varepsilon_{\parallel}(\varepsilon_v)}{\varepsilon_{\perp}(\varepsilon_v) + \varepsilon_{\parallel}(\varepsilon_v)}, \quad (11)$$

де $\varepsilon_v = \varepsilon_2$ – кут візування.

Залежність часткових коефіцієнтів випромінювання $\varepsilon_{\parallel}(\varepsilon_v)$ і $\varepsilon_{\perp}(\varepsilon_v)$ та ступеню поляризації $DOP(\varepsilon_v)$ на межі «алюміній – повітря» від кута візування ε_v наведені на рис. 3 і 4. Для випромінювання поверхні алюмінію перпендикулярна складова є більшою за паралельну складову. Перпендикулярна складова збільшується із збільшенням кута візування до максимального значення біля 0.92, а потім зменшується при великих кутах. Перпендикулярна складова монотонно

зменшується із збільшення кута ε_v . Загальний коефіцієнт випромінювання ε незначно збільшується із збільшення кута ε_v . Ступінь поляризації із збільшенням кута візування зростає до максимального значення 92 % при $\varepsilon_v \approx 90^\circ$. При побудові графіків для врахування шорсткості і окислення поверхні алюмінієвої пластини було використано комплексний показник заломлення $n_c = 4.45 - j3.3$.

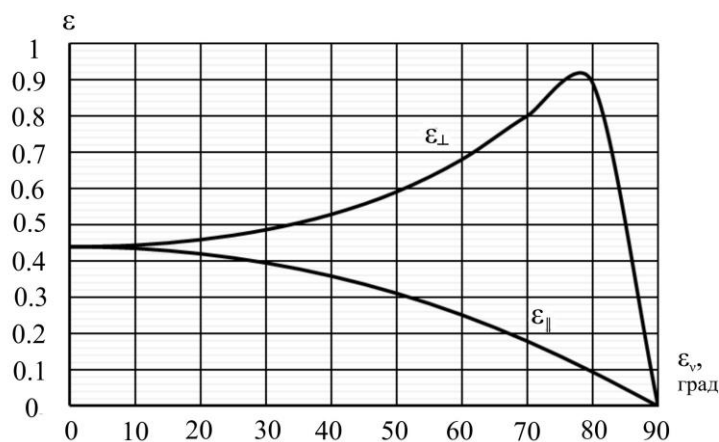


Рис. 3. Залежності часткових коефіцієнтів випромінювання поверхні алюмінію від кута ε_v при $n_c = 4.45 - j3.3$.

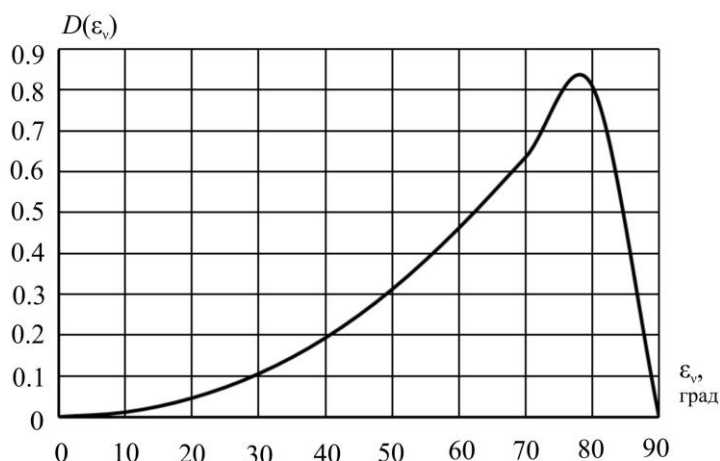


Рис. 4. Залежність ступеня поляризації випромінювання поверхні алюмінію від кута візування ε_v при $n_c = 4.45 - j3.3$.

Навпаки, для межі «діелектрик – повітря» часткові компоненти коефіцієнта випромінювання зменшуються із збільшенням кута візування. Загальний коефіцієнт випромінювання зменшується із збільшенням кута візування пропорційно $\cos \varepsilon_v$. Ступінь поляризації випромінювання поверхні також збільшується із збільшенням кута ε_v , але має менше значення порівняно з випромінювання поверхні металів.

1. Таким чином, аналіз законів теплового випромінювання металеві поверхні свідчить про таке:
2. Випромінювання є частково поляризованим, що обумовлено відмінністю коефіцієнтів випромінювання для лінійно поляризованого світла в площині спостереження ε_{\parallel} і перпендикулярній до неї площині ε_{\perp} .
3. Паралельна складова лінійно поляризованого випромінювання $E_{\parallel}(\varepsilon_v)$ в площині спостереження із збільшення кута візування монотонно зменшується від 0.44 при $\varepsilon_v = 0^\circ$ до нуля при $\varepsilon_v = 90^\circ$.

4. Перпендикулярна складова лінійно поляризованого випромінювання $E_{\perp}(\varepsilon_v)$ в площині спостереження із збільшення кута візування ε_v збільшується від 0.44 до максимального значення 0.92 при $\varepsilon_v \approx 80^\circ$, а потім зменшується до нуля при $\varepsilon_v = 90^\circ$.
5. Ступінь поляризації $DOP(\varepsilon_v)$ випромінювання поверхні алюмінію із збільшення кута візування ε_v збільшується від нуля до максимального значення 0.83 при $\varepsilon_v \approx 80^\circ$ і зменшується до нуля при $\varepsilon_v = 90^\circ$.
6. Для малих кутів візування $\varepsilon_v < 30^\circ$, що є характерним для типових випадків спостереження, ступінь поляризації не перевищує 10 %, а результуючий коефіцієнт випромінювання складає $\varepsilon \approx \varepsilon_{\parallel} \approx \varepsilon_{\perp} = 0.438$.

Вибір тест-об'єкта

Для експериментальних досліджень класичних тепловізорів і вимірювання їх характеристик використовуються тест-об'єкти, які розташовані на рівномірному фоні [9, 10]. Схема установки для вимірювання характеристик ПТ наведена на рис. 5. На оптичній лаві послідовно розташовані випромінювач фону 1, тест-об'єкт 2 і досліджуваний поляризаційний тепловізор 3 [17].

В якості фону пропонується використовувати металеву (алюмінієву) пластину, покриту чорним лаком, який має коефіцієнт випромінювання близький до одиниці. Тому таку пластину будемо розглядати як абсолютно чорне тіло, поверхня якого випромінює за законом Ламберта. Задня (тильна) поверхня фоновієї пластини закрита термопластом. Між термопластом і пластиною із алюмінію розташований нагрівач, а в чотирьох кутах пластини – термопари для вимірювання температури. Цим забезпечується рівномірний температурний фон.

Нагрівач дозволяє змінювати температуру поверхні пластини в заданому діапазоні. Пластина розміщена перпендикулярно до оптичної осі ПТ. В цьому випадку випромінювання, що надходить до ПТ від фону, буде неполяризованим, тобто $P_b \approx 0$ (рис. 4). Це властиво більшості природних фонових джерел ГЧ випромінювання.

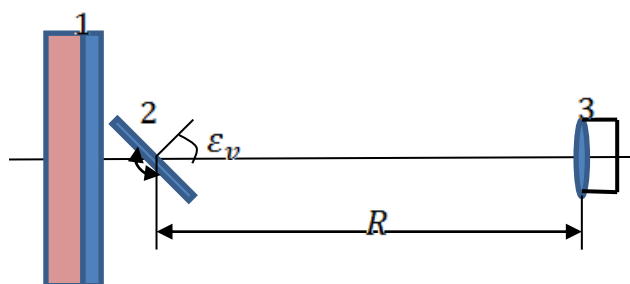


Рис. 5. Схема методу вимірювання ЕШРТ поляризаційного тепловізора (у горизонтальній площині): 1 – фоновий випромінювач; 2 – тест-об'єкт; 3 – поляризаційний тепловізор.

В якості тест-об'єкта 2 пропонується використовувати пластину прямокутної форми, міру Фуко або сферичну поверхню, що виготовлені із алюмінію з комплексним показником заломлення $n_c = n - jk$, які розміщені перпендикулярно до оптичної осі ПТ.

Для вимірювання ЕШРТ будемо використовувати прямокутну пластину, яка може обертатися навколо вертикальної осі на кут візування ε_v відносно оптичної осі ПТ в горизонтальній площині. Зміною кута ε_v досягається зміна ступеня поляризації $P(\varepsilon_v)$ випромінювання, що надходить до ПТ (рис. 4). Тест-об'єкт обертається навколо вертикальної осі в межах від 0° до 80° . Температура пластинки дорівнює температурі зовнішнього середовища і вимірюється термодатчиками.

Зміна поляризаційного кута θ досягається нахилом (розворотом) пластинки відносно вертикальної площини оптичної системи (рис. 6).

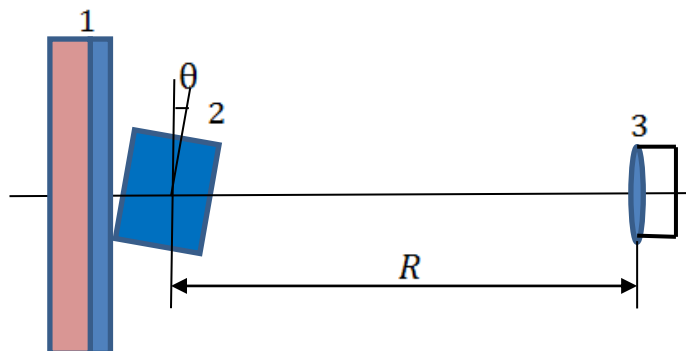


Рис. 6. Схема методу вимірювання ЕШРТ поляризаційного тепловізора при різних кутах поляризації θ (у вертикальній площині): 1 – фоновий випромінювач; 2 – тест-об'єкт; 3 – поляризаційний тепловізор.

Технічна реалізація поворотів тест-об'єкта може бути досить простою і дозволяє автоматизувати процес вимірювань.

Для дослідження залежності ЕШРТ від ступеня поляризації пропонується використовувати півкулю, виготовлену із алюмінію. Певній точці на поверхні півкулі буде відповідати змінний кут ϵ_v між променем, що надходить до ПТ, і нормаллю до поверхні, тобто кожна точка зображення півкулі має свою ступінь поляризації (рис. 7).

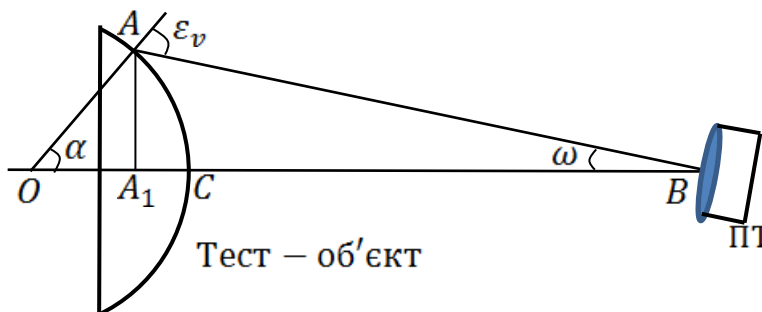


Рис. 7. Схема вимірювання характеристик ПТ за допомогою тест-об'єкта із сферичною поверхнею.

Визначимо залежність кута візування ϵ_v поверхні тест-об'єкта від кута відхилення ω оптичної осі ПТ від горизонтальної площини, використовуючи рис. 7. Із трикутника ABO маємо $\epsilon_v = \alpha + \omega \Rightarrow \alpha = \epsilon_v - \omega$. Із трикутників AA_1O і AA_1B маємо

$$AA_1 = AO \sin \alpha = A_1B \operatorname{tg} \omega, \quad (12)$$

де $AO = r_{th}$ – радіус сферичної поверхні тест-об'єкта; $A_1B = BC + CA_1 = R + CA$, де $BC = R$ – відстань від ПТ до тест-об'єкта.

Із трикутника AA_1O маємо $OA_1 = r_{th} \cos \alpha$. Тоді $CA_1 = OC = OA_1 = r_{th}(1 - \cos \alpha)$. Підставимо отримані співвідношення до рівності (12)

$$r_{th} \sin \alpha = (R + CA_1) \operatorname{tg} \omega = [R + r_{th}(1 - \cos \alpha)] \operatorname{tg} \omega.$$

Запишемо отримане трансцендентне рівняння у вигляді

$$\sin \alpha = [R_n + (1 - \cos \alpha)] \operatorname{tg} \omega, \quad (13)$$

де $R_n = R/r_{th}$ – нормована відстань від ПТ до тест-об'єкта.

Розв'язком рівняння (13) є залежності кута візування $\varepsilon_v = \alpha + \omega$ від зміни напрямку ω оптичної осі тепловізора для різних значень нормованої відстані від ПТ до тест-об'єкта R_n , які наведені на рис. 8.

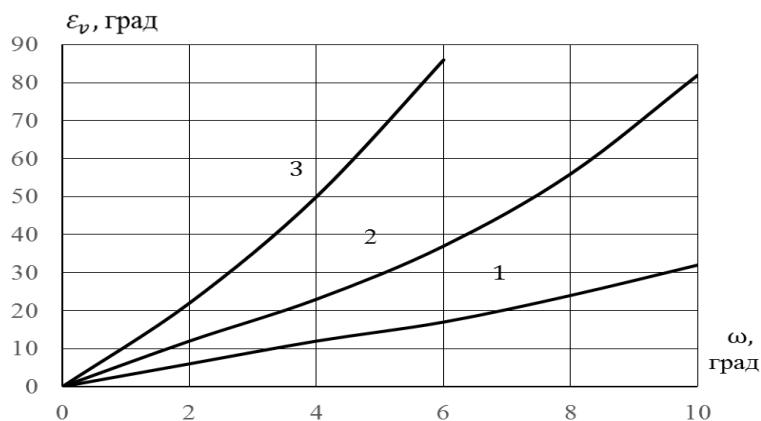


Рис. 8. Залежність кута візування ε_v тепловізором сферичної поверхні тест-об'єкта від кута відхилення ω оптичної осі ПТ від горизонтальної площини для різних значень нормованої відстані від ПТ до тест-об'єкта R/r_{th} : 1- 2; 2 – 5; 3 – 10.

Випромінювач у вигляді сферичної поверхні можна використовувати для формування частко поляризованого випромінювання з різним ступенем поляризації. Ступінь поляризації будемо визначати за формулою (11), графік якої наведено на рис. 4. Кутове положення ω точки на поверхні сфери, якому відповідає певна ступінь поляризації, знаходиться із співвідношення $DOP(\omega) = DOP(\varepsilon_v - \alpha)$.

Залежність кута відхилення ω оптичної осі ПТ від кута ε_v визначимо із рівняння (13), або графіків, що наведені на рис. 8. В свою чергу ступінь поляризації $DOP(\omega)$ визначається із графіка, що наведений на рис. 4. Розрахована залежність $DOP(\omega)$ наведена на рис. 9.

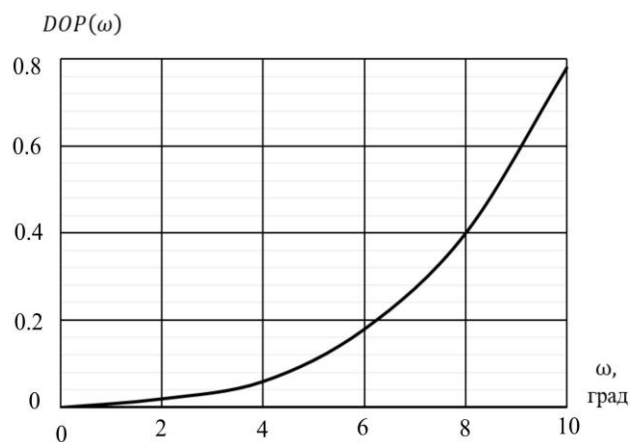


Рис. 9. Залежність ступеня поляризації $DOP(\omega)$ випромінювання сферичної поверхні від кута відхилення ω оптичної осі ПТ для нормованої відстані від ПТ до тест-об'єкта $R/r_{th} = 5$.

Аналіз отриманої залежності свідчить про таке:

1. Якщо оптична вісь ПТ співпадає з оптичною віссю експериментальної установки, тобто, коли $\omega = 0$, ступінь поляризації випромінювання в центрі зображення тест-об'єкта дорівнює нулю.

2. При відхиленні оптичної осі ПТ від оптичної осі установки на кут ω , ступінь поляризації збільшується від нуля до максимального значення 0,83 для нормованої відстані від тест-об'єкта $R/r_{th} = 5$.

Для вимірювання мінімальної роздільної різниці температур ПТ доцільно використовувати в схемі, що зображена на рис. 5, тест-об'єкт у вигляді чотирьох штрихової міри Фуко [6, 7].

Висновки

1. Особливістю тест-об'єкта для вимірювання характеристик поляризаційних характеристик є здатність формування частково поляризованого ІЧ випромінювання із заданими: інтенсивністю, температурним контрастом, ступенем поляризації, еліптичністю і поляризаційним кутом.
2. Запропоновано фізичні моделі тест-об'єкта у вигляді: металеві пластина прямокутної форми для вимірювання ЕШРТ, металеві пластина у вигляді міри Фуко для вимірювання МРРТ і металеві сферичної поверхні.
3. Пластини дозволяють змінювати ступінь поляризації, еліптичність і поляризаційний кут шляхом зміни їх кутової орієнтації у вертикальній і горизонтальній площині.
4. Сферична поверхня дозволяє отримати зображення такої поверхні, концентричні зони якої сформовані випромінюванням, що має певну постійну ступінь поляризації.

Література

1. Dragana Peri'c, Branko Livada, Miroslav Peri'c and Saša Vuji'. Thermal Imager Range: Predictions, Expectations, and Reality / Sensors. – 2019. – 19. – 3313.
2. Norbert Schuster, Valentin G. Kolobrodov. Infrarotthermographie. Zweite, überarbeitete und erweiterte Ausgabe. - WILEY-VCH. - Berlin. - 2004. - 356 p.
3. Vollmer Michael. Infrared Thermal Imaging. Fundamentals, Research and Applications. / Michael Vollmer and Klaus-Peter Mollman. Second Edition. – Wiley – VCH, Weinheim, Germany. – 2018. – pp. 788.
4. Анатичук Л.І. Критерій ефективності термоелектричних перетворювачів енергії, що використовують теплові відходи // Термоелектрика. – № 4. – 2020. – С.59-63.
5. Анатичук Л.І., Вихор Л.М., Коцур М.П., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. Оптимізоване керування часовою залежністю температури охолодження в термоелектричних пристроях // Термоелектрика. – № 5. – 2016. – С.5-11.
6. Vollmer M. Identification and Suppression of Thermal Imaging / M. Vollmer, S. Karstadt, K.-P. Mollmann, F. Pinno // InfraMation Proceedings. – University of Applied Sciences, Brandenbueg (Germany). – 2001. – ITC 104 A.
7. Goldstein D.H. Polarized Light. Third edition / Dennis H. Goldstein. – CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group. – London New York. – 2011. – 786 p.
8. Gurton K.P. Enhanced facial recognition for thermal imagery using polarimetric imaging / K.P. Gurton, A.J. Yuffa, Videen G.W. // Optical Society of America. – 2014. – Vol. 39, No. 13. – pp. 3857–3859.
9. Zhang Y. Infrared small target detection method based on decomposition of polarization information / Y. Zhang, Z. G. Shi, T. W. Qiu // Journal of Electronic Imaging. – 2017. – Vol. 33004. – №. 1.
10. Chrzanowski K. Testing thermal imagers. Practical guidebook / Krzysztof Chrzanowski. – Military University of Technology, 00-908 Warsaw, Poland, 2010. – 164 p.

11. Kaplan Herbert. Practical applications of infrared thermal sensing and imaging equipment / Herbert Kaplan. – 3rd ed. – SPIE Press (Washington). – 2007. – 236 p.
12. Chyzh I. Energy resolution of dual-channel opto-electronic surveillance system / Chyzh I., Kolobrodov V., Molodyk A., Mykytenko V., Tymchyk G., Romaniuk R., Kisała P., Kalizhanova A., Yeraliyeva B. // SPIE Proceedings. – 2020. – Vol. 11581, Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High Energy Physics Experiments 2020; 115810K.
13. Chipman Russell A. Polarized Light and Optical Systems / Russell A. Chipman, Wai-Sze Tiffany Lam, Garam Young. // Taylor & Francis, CRC Press. – 2019. – 982 p.
14. Collett Edward. Field guide to polarized light / Edward Collett. . – SPIE Press (Washington). – 2005. – 144 p.
15. Born M. Principles of optics, 7th edn. / M. Born, Wolf E. // Cambridge University. – Press, Cambridge. 7th edition. – 2002.
16. Kolobrodov, V.G. Polarization model of thermal contrast observation objects / Kolobrodov, V.G., Mykytenko, V.I., Tymchyk, G.S. // Journal of thermoelectricity. - 2020, 2020(1). – P. 36–49.
17. Short N. J. Effects of surface materials on polarimetric thermal measurements: applications to face recognition / N. J. Short, Yuffa A.J., Videen G. and S. Hu. // Applied Optic. – 2016. – Vol. 55. – No 19. – P. 5226–5233.

Надійшли до редакції: 29.04.2021

Колобродов В.Г., *докт. техн. наук, професор*
Тимчик Г.С., *докт. техн. наук, професор*
Микитенко В.И., *докт. техн. наук, доцент*
Колобродов М.С.

Национальный технический университет Украины
"Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»,
проспект Победы, 37, Киев, 03056, Украина, e-mail: deanpb@kpi.ua

ТЕСТ-ОБЪЕКТ ДЛЯ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО ИЗМЕРЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ТЕПЛОВИЗОРОВ

Возрастающая популярность повышения эффективности дистанционных наблюдений за счет анализа степени поляризации оптического излучения в инфракрасном диапазоне спектра требует разработки теоретических и практических методов определения характеристик нового класса оптико-электронных приборов – поляризационных тепловизоров. В отличие от расчетных методов вопросы практической реализации измерительных стендов в настоящее время проработаны недостаточно. В данной статье предложены и проанализированы варианты структуры тест-объектов для экспериментальных исследований поляризационных тепловизоров. Рассмотрена металлическая пластина, которая может наклоняться относительно линии визирования, а также сферическую металлическую поверхность, не требующая дополнительных механических приводов. В первом случае степень поляризации, эллиптичность и поляризационный угол варьируются путём изменения ее угловой ориентации в вертикальной и горизонтальной плоскости. Сферическая поверхность формирует фотометрическое тело, в котором излучение концентрических зон имеет определенную постоянную степень поляризации. Такие тест-

объекты обеспечивают измерение эквивалентного шума разности температур и минимального раздельного различия температур поляризационных тепловизоров для разных состояний поляризации входного излучения, характеризующееся интенсивностью, степенью поляризации, эллиптичностью и поляризационным углом. Библ. 17, рис. 9.

Ключевые слова: поляризационный тепловизор, тест-объект, пространственное разделение, температурное разделение, измерительный стенд

Kolobrodov V.G., *doc. techn. sciens, professor*

Tymchyk G.S., *doc. techn. sciences, professor*

Mykytenko V.I., *doc. techn. sciens, docent*

Kolobrodov M.S.

TEST OBJECT FOR AUTOMATED MEASUREMENT OF CHARACTERISTICS OF POLARIZING THERMAL IMAGERS

The growing popularity of increasing the efficiency of remote surveillance by analyzing the degree of polarization of optical radiation in the infrared spectrum requires the development of theoretical and practical methods for determining the characteristics of a new class of optoelectronic devices - polarizing thermal imagers. In contrast to the calculation methods, the issues of practical implementation of measuring benches are currently insufficiently studied. This paper proposes and analyzes options for the structure of test objects for experimental studies of polarizing thermal imagers. A metal plate is considered, which can tilt relative to the line of sight, as well as a spherical metal surface that does not require additional mechanical drives. In the former case, the degree of polarization, ellipticity, and polarization angle are varied by changing its angular orientation in the vertical and horizontal planes. The spherical surface forms a photometric body, in which the radiation of concentric zones has a certain constant degree of polarization. Such test objects provide measurements of the noise equivalent temperature difference NETD and the minimum resolvable temperature difference MRTD of polarizing thermal imagers for different polarization states of the input radiation, which is characterized by the intensity, degree of polarization, ellipticity and polarization angle. Bibl. 17, Figs. 9.

Key words: polarizing thermal imager, test object, spatial resolution, temperature resolution, measuring bench

References

1. Peri'c Dragana, Livada Branko, Peri'c Miroslav and Vuji' Saša (2019). Thermal imager range: predictions, expectations, and reality. *Sensors*, 19, 3313.
2. Schuster Norbert, Kolobrodov Valentin G. (2004). *Infrarotthermographie*. Zweite, überarbeitete und erweiterte Ausgabe. Berlin: WILEY-VCH.
3. Vollmer Michael and Mollman Klaus-Peter (2018). *Infrared thermal imaging. Fundamentals, research and applications*. 2nd ed. Weinheim: Wiley – VCH.
4. Anatyshuk L.I. (2020). Efficiency criterion of thermoelectric energy converters using waste heat. *J.Thermoelectricity*, 4, 59-63.
5. Anatyshuk L.I., Vikhor L.M., Kotsur M.P., Kobylanskyi R.R., Kadenyuk T.Ya. (2016). Optimal control of time dependence of cooling temperature in thermoelectric devices. *J.Thermoelectricity*, 5, 5-11.

6. Vollmer M., Karstadt S., Mollmann K.-P., Pinno F. (2001). *Identification and suppression of thermal imaging. InfraMation Proceedings*. Brandenburg: University of Applied Sciences. Brandenburg. – ITC 104 A.
7. Goldstein D.H. (2011). *Polarized light*. Third edition. London New York: CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group.
8. Gurton K.P., Yuffa A.J., Videen G.W. (2014). Enhanced facial recognition for thermal imagery using polarimetric imaging. *Optical Society of America*, 39(13), 3857–3859.
9. Zhang Y., Shi Z.G., Qiu T.W. (2017). Infrared small target detection method based on decomposition of polarization information. *Journal of Electronic Imaging*, 33004, № 1.
10. Chrzanowski K. (2010). *Testing thermal imagers. Practical guidebook*. Military University of Technology, 00-908 Warsaw, Poland.
11. Kaplan Herbert. (2007). *Practical applications of infrared thermal sensing and imaging equipment*. 3d ed. Washington: SPIE Press.
12. Chyzh I., Kolobrodov V., Molodyk A., Mykytenko V., Tymchuk G., Romaniuk R., Kisała P., Kalizhanova A., Yeraliyeva B. (2020). Energy resolution of dual-channel opto-electronic surveillance system. *SPIE Proceedings*, 11581, Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High Energy Physics Experiments 2020; 115810K.
13. Chipman Russell A., Tiffany Lam Wai-Sze, Young Garam (2019). *Polarized light and optical systems*. Taylor & Francis, CRC Press.
14. Collett Edward (2005). *Field guide to polarized light*. Washington: SPIE Press.
15. Born M., Wolf E. (2002). *Principles of optics*. 7th ed. Cambridge: Cambridge University.
16. Kolobrodov V.G., Mykytenko V.I., Tymchuk G.S. (2020). Polarization model of thermal contrast observation objects. *J. Thermoelectricity*, 1, 36–49.
17. Short N. J., Yuffa A.J., Videen G. and Hu S. (2016). Effects of surface materials on polarimetric thermal measurements: applications to face recognition. *Applied Optic*, 55 (19), 5226–5233.

Submitted: 29.04.2021

УДК 537.32

Анатичук Л.І. *акад. НАН України*^{1,2},
Вихор Л.М. *докт. фіз.мат. наук*¹,
Коцур М.П. *канд. фіз.мат. наук*^{1,2},
Кузь Р.В. *канд. фіз.мат. наук*^{1,2},
Черкез Р.Г. *док. фіз.-мат. наук, в.о. професора*^{1,2}

¹Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна,
e-mail: anatyuch@gmail.com;

²Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58012, Україна

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ЕНЕРГІЇ З ПРОНИКНИМИ ТА УЦІЛЬНИМИ ТЕРМОЕЛЕМЕНТАМИ

В роботі описані методи розрахунку оптимальних параметрів двох моделей термоелектричного перетворювача в режимі генерації електричної енергії, а саме секційного перетворювача з рухом теплоносія вздовж теплопоглинальних спайів термоелементів і перетворювача з проникними термоелементами, в якому теплоносії проходить по каналам, розташованим вздовж висоти віток термоелементів. Розраховані енергетичні та економічні показники таких моделей і проведено їх порівняльний аналіз. Бібл. 32, рис. 10, табл. 1.

Ключові слова: секційний термоелектричний перетворювач, проникний термоелемент, проникний термоелектричний перетворювач, термоелектричний генератор

Вступ

У сучасному світі дві третини теплової енергії, що отримується від спалення палива, не використовується, а віддається в оточуюче середовище [1, 2]. Тільки з вихлопними газами транспортних засобів втрачається 30 – 35 % тепла, що унеможливує економію ресурсів і збереження екології. Теплові відходи, що утворюються в технологічних процесах, при спалюванні сміття, при роботі турбін, двигунів внутрішнього згорання та інших теплових машин, можна утилізувати і перетворювати в електрику шляхом прямого термоелектричного перетворення енергії. У роботі [3] зазначено, що біля 90 % теплових відходів мають температуру до 300°C. Це зумовлює актуальність розробки і створення термоелектричних генераторів (ТЕГ), спроектованих на цей рівень температури.

У порівнянні з механічними та іншими технологіями утилізації теплової енергії термоелектричні генератори мають ряд беззаперечних переваг, таких як компактність, безшумність роботи, надійність, довговічність та екологічність. ТЕГ не мають рухомих частин, вони не потребують вартісного обслуговування через зношення чи корозію деталей. У роботах [4 – 20] описані приклади практичного застосування ТЕГ для виробництва електроенергії з відпрацьованого тепла від промислових печей [5 – 10], газових турбін [11 – 13], двигунів внутрішнього згорання на транспортних засобах [2, 14 – 20].

У генераторі теплова енергія передається термоелектричній батареї потоком теплоносія (газу або рідини). Схема термоелектричного перетворювача (ТЕП) енергії теплоносія показана на рис. 1а. В генераторах використовуються дві моделі перетворювачів, які відрізняються термоелектричними модулями, що в них застосовуються. В першій моделі теплоносій пропускається крізь теплообмінник, розташований в безпосередньому тепловому контакті з теплопоглинальною поверхнею класичних термоелектричних модулів, термоелементи яких виготовлені з суцільних матеріалів (рис. 1б). Енергію теплоносія можна використати більш ефективно, якщо застосувати додаткові теплообмінники і термоелектричні модулі, що працюють за більш низьких температур. Для такого варіанта термоелектрична батарея складається з декількох секцій з модулів, розташованих вздовж напрямку руху теплоносія. Температура основи теплообмінника, а отже і теплопоглинальних спаїв термоелементів кожної наступної секції буде нижчою ніж попередньої. У роботах [3, 21] було показано, що модель ТЕП з декількома секціями є більш ефективною ніж односекційна і уможливує підвищення генерованої електричної потужності.

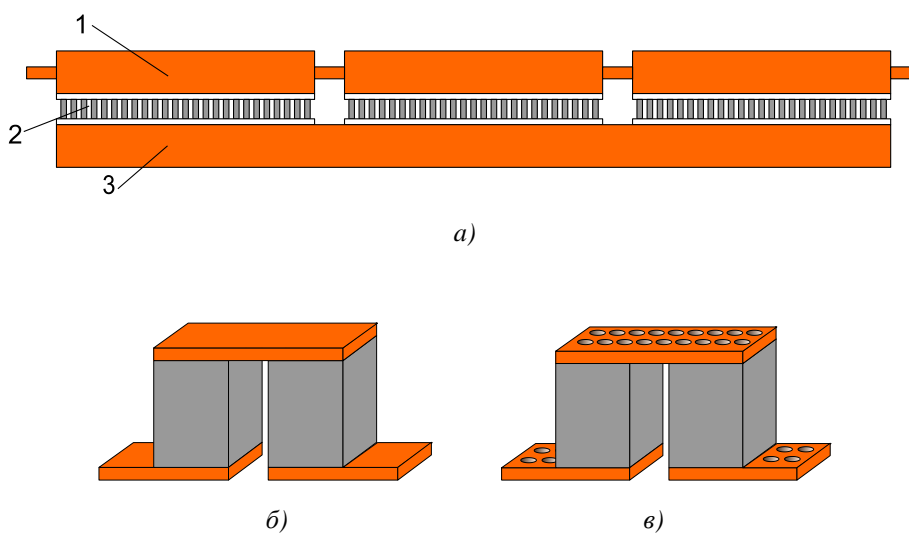


Рис. 1. а) Схема термоелектричного перетворювача енергії.
 1 – теплообмінник, 2 – термоелектричний модуль, 3 – термостат;
 б) термоелемент з суцільних матеріалів; в) проникний термоелемент.

У другій моделі ТЕП використовуються модулі з проникних термоелементів (рис. 1в), що мають розташовані вздовж висоти вітки пори або канали, по яким рухається теплоносій. Теплообмін відбувається не тільки в області спаїв, а і в об'ємі термоелектричних віток. Вперше спосіб підвищення ККД термоелектричного перетворення енергії за допомогою проникних термоелементів був описаний в патенті [22]. У роботах [1, 23 – 27] для таких термоелементів пропонується використовувати пористі структури. Теоретичний аналіз, проведений в [1] показав, що пористі термоелементи порівняно з суцільними суттєво покращують параметри генератора. З висновків теоретичних досліджень показників каналних проникних ТЕП, виконаних в роботах [28 – 30] методами теорії оптимального керування, випливає, що їх ККД підвищується в 1.2 – 1.4 рази в порівнянні з класичними модулями з суцільних матеріалів.

Отже виникає питання, яка з моделей ТЕП – секційна чи проникна є більш раціональною. Тому метою даної роботи було провести порівняльний аналіз енергетичний та економічних показників

секційного і проникного ТЕП та встановити, яка з моделей є більш ефективною для практичного застосування, зокрема в системах утилізації теплових відходів.

Метод розрахунку параметрів секційного ТЕП

Схема секційного ТЕП показана на рис. 2. У загальному випадку ТЕП містить N секцій, які розміщуються вздовж напрямку потоку теплоносія. Кожна секція складається з теплообмінника, по якому рухається теплоносій, та класичних термоелектричних модулів з термоелементів із суцільних матеріалів. Припускаємо, що температура T_0 тепловиділяючих поверхонь термоелектричних модулів підтримується постійною.

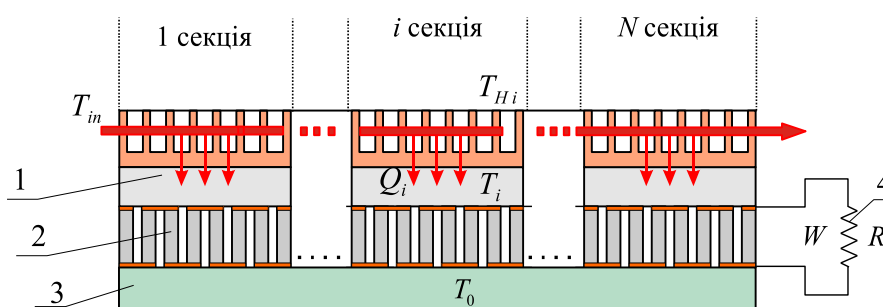


Рис. 2. Схема N -секційного ТЕП. 1 – теплообмінник, 2 – термоелектричні модулі, 3 – термостат, 4 – узгоджене електричне навантаження.

Задача полягає в тому, щоб оцінити оптимальні параметри кожної секції, які забезпечують максимальний ККД ТЕП в генераторному режимі за умов заданої температури T_{in} теплоносія на вході в теплообмінник і масової витрати m теплоносія.

ККД ТЕП визначається наступним чином:

$$\eta = \frac{W}{G(T_{in} - T_0)}, \quad (1)$$

де $G = c_p m$ – повна теплоємність теплоносія, c_p – його питома теплоємність, W – повна потужність, яка генерується ТЕП. Враховуючи, що за умовами задачі температури T_0 і T_{in} є заданими, максимальному значенню η відповідає максимум потужності W :

$$W = \sum_{i=1}^N W_i, \quad (2)$$

де W_i – потужність i -ої секції ТЕП.

Для розв'язування задачі використано наступні наближення.

1. В стаціонарному стані температура основи теплообмінника i -ої секції не залежить від координат і дорівнює температурі T_i теплопоглинальної поверхні модулів i -ої секції.
2. Перемішування в потоці теплоносія достатньо інтенсивне і усереднена температура T_{Hi} теплоносія на виході з i -ого теплообмінника дорівнює температурі теплоносія на вході в $(i+1)$ -ий теплообмінник, тобто

$$T_{in i+1} = T_{Hi}. \quad (3)$$

3. Коефіцієнти термоЕРС α , питомого опору ρ і теплопровідності κ є незалежними від температури і однаковими за величиною для віток n - і p - типів провідності.

4. Коефіцієнт теплопередачі α_T теплоносія і його теплоємність c_p є незалежними від температури.

5. Втрати тепла в оточуюче середовище нехтуються.

За цих припущень потужність тепла, що переносить теплоносієм i -ої секції, визначається наступним чином

$$Q_i = G(T_{in,i} - T_{Hi}) \quad (4)$$

і дорівнює тепловій потужності конвективного теплообміну з теплоносієм в i -ому теплообміннику, тобто

$$Q_i = \alpha_T K S_{TEi} (T_{Hi} - T_i), \quad (5)$$

де $K = S_{Hi} / S_{TEi}$ – коефіцієнт співвідношення між площею S_{Hi} основи теплообмінника і сумарною площею S_{TEi} поперечного перерізу віток термоелементів в i -ій секції.

Електрична потужність, що генерується термоелектричною батареєю i -ої секції, визначається з співвідношення

$$W_i = \eta_i(T_i, T_0) Q_i = \eta_i(T_i, T_0) G(T_{Hi-1} - T_{Hi}), \quad (6)$$

яким враховується умова (3) і позначення $T_{Hi0} = T_{in}$. У цьому виразі $\eta_i(T_i, T_0)$ – максимальне значення ККД термоелектричної батареї i -ої секції, що визначається за формулою [31]

$$\eta_i(T_i, T_0) = \frac{T_i - T_0}{T_i} \frac{M - 1}{M + T_0/T_i}, \quad (7)$$

де $M = \sqrt{1 + 0.5Z(T_i + T_0)}$, $Z = \frac{\alpha^2}{\rho\kappa}$. На теплопоглинаючій поверхні i -ої термоелектричної батареї виконується умова теплового балансу, а саме

$$Q_i = Q_{hi}, \quad (8)$$

де Q_{hi} – теплопродуктивність i -ої термоелектричної батареї, яка в режимі максимального ККД задовольняє співвідношенню [31]

$$Q_{hi}(T_i, T_0) = \frac{\kappa S_{TEi}}{L} \frac{ZM(T_i M + T_0)(T_i - T_0)}{(M + 1)^2 (M - 1)}, \quad (9)$$

де L – висота віток термоелементів. Тоді з умови теплового балансу (8) отримується вираз для температури теплоносія T_{Hi} :

$$T_{Hi} = T_i + \frac{\kappa}{\alpha_T K L} \frac{ZM(T_i M + T_0)(T_i - T_0)}{(M + 1)^2 (M - 1)}. \quad (10)$$

Користуючись виразами (6), (7), (10), за формулою (2) визначається повна потужність ТЕП як функція температур теплопоглинаючих спаїв термоелементів всіх секцій: $W = W(T_1, \dots, T_N)$. Комп'ютерними методами знаходиться оптимальна послідовність температур спаїв T_i і відповідно

температур теплоносія T_{Hi} в теплообмінниках, за яких потужність W , а отже і ККД ТЕП набувають максимальних значень.

Надалі для оптимальних розподілів температур T_i і T_{Hi} знаходяться значення потужності кожної секції W_i (6) та із співвідношення

$$\rho \frac{L}{S_{TEi}} = \frac{\alpha^2 (T_i - T_0)^2}{4W_i} \quad (11)$$

розраховується сумарна площа S_{TEi} поперечного перерізу віток термоелементів кожної секції за умов заданої висоти віток L . Об'єм термоелектричного матеріалу визначається за формулою $V = L \sum_{i=1}^N S_{TEi}$.

Метод розрахунку параметрів проникного ТЕП

Проникний ТЕП утворюють послідовно з'єднані проникні модулі із термоелементів з каналами у комутаційних пластинах та вітках, які спрямовані вздовж висоти віток. Модель проникного термоелемента показана на рис. 3.

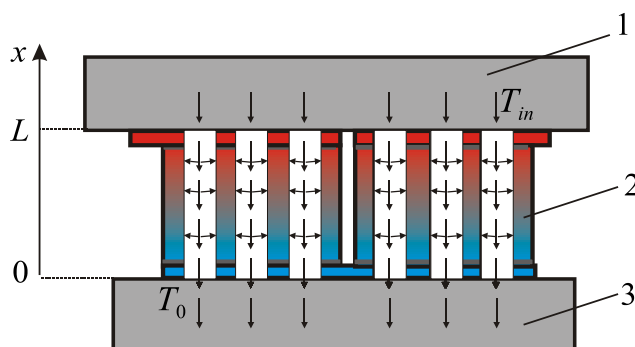


Рис. 3. Модель проникного термоелемента. 1 – резервуар теплоносія, 2 – термоелемент з каналами для теплоносія, 3 – термостат.

Як і в попередній моделі секційного ТЕП вважаємо, що параметри термоелектричних матеріалів не залежать від температури та їх величина однакова для n- і p-віток. Бічні поверхні віток адіабатично ізолювані. Температура T_0 тепловідляючих спаїв проникних термоелементів підтримується постійною. Теплоносій рухається вздовж каналів, віддає тепло в об'єм віток термоелементів і охолоджується.

Аналогічно до секційного ТЕП задача полягає в знаходженні оптимальних параметрів проникного ТЕП, які забезпечують максимальний ККД за умов заданої температури T_{in} теплоносія на вході в канали та витрати теплоносія m . Ефективність ТЕП характеризується ККД його окремого проникного термоелемента, який визначається за формулою

$$\eta = \frac{W_{TE}}{c_p m_{TE} (T_{in} - T_0)}, \quad (12)$$

де m_{TE} – витрати теплоносія для термоелемента, W_{TE} – потужність, що генерується термоелементом.

Для розрахунку ККД необхідно розв'язати стаціонарну крайову задачу, яка описує розподіли температури і теплового потоку в вітках термоелемента та в потоці теплоносія. В одновимірному наближенні система диференціальних рівнянь цієї задачі має вигляд [30]

$$\begin{aligned}\frac{dT}{dx} &= -\frac{\alpha_j}{\kappa} T - \frac{j}{\kappa} q, \\ \frac{dq}{dx} &= \frac{\alpha^2 j}{\kappa} T + \frac{\alpha j}{\kappa} q + j\rho + \frac{\alpha_e}{jS}(t-T), \\ \frac{dt}{dx} &= \frac{\alpha_e}{c_p m_{TE}}(t-T),\end{aligned}\quad (13)$$

де використані наступні позначення: T – температура термоелемента, t – температура теплоносія в каналах, $q = \frac{1}{j} \left(\alpha_j T - \kappa \frac{dT}{dx} \right)$ – питомий тепловий потік у вітках термоелемента, S – площа поперечного перерізу матеріалу віток термоелемента, $j = I/S$ – густина струму у вітках термоелемента, $\alpha_e = \alpha_T P_c N_c$, α_T – коефіцієнт теплопередачі в каналах, N_c – кількість каналів у вітках термоелемента, P_c – периметр каналу.

Крайові умови задачі для системи рівнянь (13) наступні:

$$T(0) = T_0, \quad t(L) = T_m, \quad q(L) = 0. \quad (14)$$

Електрична потужність, що генерується проникним термоелементом, обчислюється за формулою

$$W_{TE} = Q_h - Q_0, \quad (15)$$

де $Q_h = c_p m_{TE} (T_m - t(0))$ – потужність тепла, що поглинається в каналах проникного термоелемента, $Q_0 = q(0) j S$ – тепло, що віддається тепловиділяючою поверхнею термоелемента в оточуюче середовище.

Отже згідно виразів (12) і (15) максимальний ККД проникного ТЕП за умов визначеної геометрії і розмірів термоелементів досягається, якщо витрати теплоносія m_{TE} в каналах і густини струму j у вітках термоелемента приймають оптимальні значення. Оптимізаційна задача полягає в знаходженні максимуму ККД (12) проникного термоелемента, за умов обмежень, які накладаються на термоелемент крайовою задачею (13) – (14). Така задача розв'язується методами теорії оптимального керування із застосуванням принципу максимуму Понтрягіна [32]. Умови оптимальності та приклади розв'язання такої задачі наведені в роботах [29, 30]. Задача розв'язується за допомогою комп'ютерних засобів.

Результатами вирішення задачі є зокрема оптимальні значення електричної потужності W_{TE} і витрати теплоносія m_{TE} для термоелемента, які забезпечують максимальний ККД. Кількість послідовно з'єднаних термоелементів N_{TE} в генераторній батареї для забезпечення заданої витрати теплоносія m , повна потужність W і об'єм термоелектричного матеріалу V обчислюються за формулами

$$N_{TE} = m/m_{TE}, \quad W = W_{TE} N_{TE}, \quad V = N_{TE} L S. \quad (16)$$

Таким чином методи розрахунку і оптимізації параметрів секційного та проникного ТЕП докорінним чином відрізняються. Секційна модель вимагає оптимізації генераторної батареї в цілому, а в проникній моделі достатньо оптимізувати параметри окремого термоелемента. Така особливість пояснюється тим, що внаслідок відмінності схем руху теплоносія в цих моделях ТЕП, суцільні термоелементи в різних секціях працюють в різних температурних умовах, а проникні термоелементи – в однакових. Відповідно виникає необхідність у коректному порівнянні теоретичних результатів оптимізації секційного і проникного ТЕП, щоб виявити більш раціональну модель перетворювача для її подальшої практичної реалізації.

Результати розрахунку параметрів секційного і проникного ТЕП та їх порівняння

Для порівняння двох моделей ТЕП з матеріалів на основі Bi_2Te_3 розраховувалися максимальний ККД, генерована потужність та відповідні їм значення витрат термоелектричного матеріалу та його питома вартість. Розрахунки виконувалися за умов однакових для обох моделей заданих значень витрати теплоносія і його температури на вході в теплообмінник ТЕП. Вихідні дані для розрахунку наведені в таблиці 1.

Показники ТЕП залежать від інтенсивності теплообміну, який характеризується коефіцієнтом теплообміну α_T і площею теплообміну. Коефіцієнт α_T вибирався однаковим для обох моделей ТЕП. Щодо площі теплообміну, то для секційної моделі вона залежить від співвідношення між площею основи теплообмінника і сумарною площею поперечного перерізу термоелектричних віток в секціях, яке характеризується коефіцієнтом K . Для проникного ТЕП площа теплообміну залежить від кількості каналів заданого діаметру, які розташовані на площі $S=1 \text{ см}^2$ термоелектричного матеріалу. Отже для розрахунку оптимальних показників ТЕП площа теплообміну не може бути заздалегідь заданою величиною. Тому параметри секційного ТЕП розраховувалися для двох варіантів, а саме для раціонального випадку теплообміну з коефіцієнтом $K=3.5$ і для “ідеального” випадку, коли температура теплопоглинальних спаїв термоелементів вважається рівною температурі теплоносія в теплообміннику, тобто теплообмін не впливає на параметри ТЕП. Для проникної моделі перетворювача розрахунки виконувалися для ТЕП з різною кількістю каналів.

Таблиця

Значення величин, використані для розрахунку параметрів ТЕП

Величина	Значення
Коефіцієнт термоЕРС α , мкВ/К	230
Питомий опір ρ , Ом·см	$1.25 \cdot 10^{-3}$
Коефіцієнт теплопровідності κ , Вт/см·К	0.015
Коефіцієнт теплообміну α_T , Вт/см ² ·К	0.015
Питома теплоємність теплоносія (газ CO_2) c_p , Дж/(г·К)	1000

Продовження таблиці

Витрата теплоносія m , г/с	$1.15 \cdot 10^{-3}$
Температура теплоносія на вході в теплообмінник T_{in} , °С	100 – 300
Температура тепловиділяючої поверхні ТЕП T_0 , °С	50

Результати розрахунку параметрів двох моделей ТЕП наведені на рис. 4– 10. Перш за все необхідно було визначити, якою може бути раціональна кількість секцій для секційного ТЕП та раціональна висота віток для проникного ТЕП.

На рис. 4 показані залежності максимального ККД від кількості секцій N перетворювача та від висоти віток L проникних термоелементів. Розрахунки проведені за умов температури теплоносія на вході $T_{in}=300^\circ\text{C}$, для секційного ТЕП з висотою віток 1 см, $K=3.5$ і для проникного ТЕП з 25-ма каналами на 1 см^2 площі матеріалу. Із збільшенням кількості секцій або висоти проникних віток ККД для обох моделей ТЕП зростає та прямує до одного й того ж значення, в даному випадку до $\eta_{\max}=4\%$. Це пояснюється збільшенням площі теплообміну, що уможливило більш повне використання теплової потужності теплоносія, яка для обох моделей в даному випадку становить $Q_{\text{heat}} = c_p m (T_{in} - T_0) = 287.5\text{ Вт}$. Для секційного ТЕП доцільно використовувати 3 – 4 секції, а для проникного ТЕП раціонально є висота віток до 2 см. Зрозуміло, що подальше підвищення кількості секцій або висоти не суттєво збільшує ККД, але різко збільшує витрати термоелектричного матеріалу.

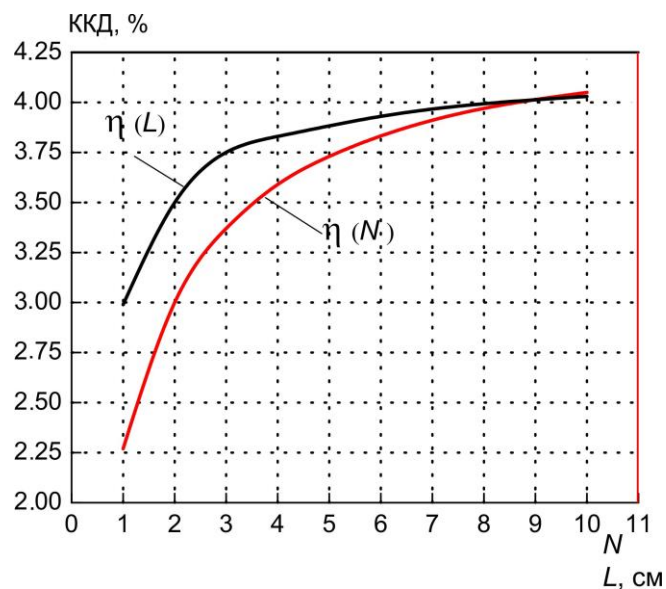


Рис. 4. $\eta(N)$ – залежність ККД секційного ТЕП від кількості секцій N .
 $\eta(L)$ – залежність ККД проникного ТЕП від висоти L віток термоелементів.

На рис. 5 показана залежність ККД секційного ТЕП з різною кількістю секцій від температури T_{in} теплоносія на вході в теплообмінник. Розрахунки проведені з врахуванням теплообміну між теплоносієм і теплопоглинальною поверхнею ТЕП (суцільні лінії) і для “ідеального” випадку, у наближенні, коли теплообмін не враховується (пунктирні лінії), тобто коефіцієнт теплообміну $\alpha_T \rightarrow \infty$.

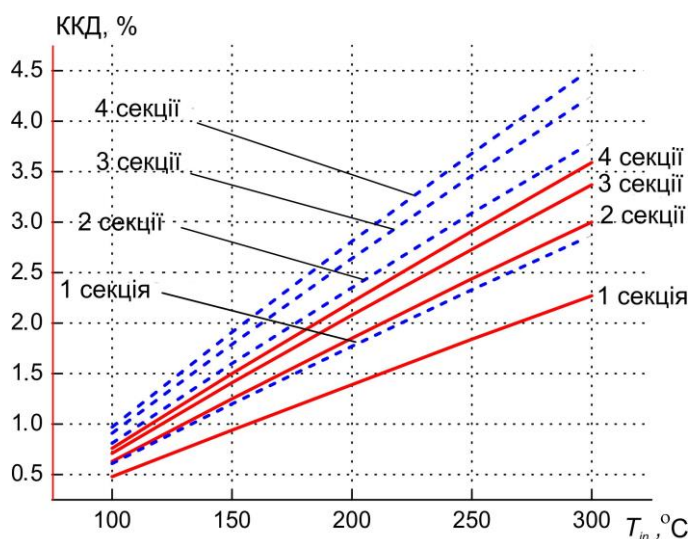


Рис. 5. ККД секційного ТЕП з врахуванням теплообміну (суцільні лінії) та без теплообміну (штрихові лінії). Висота віток термоелементів 1 см.

ККД залежить від кількості секцій. Ці результати підкреслюють висновок, що найбільш раціональною моделлю є трисекційний ТЕП. Подальше збільшення кількості секцій не призводить до суттєвого підвищення ефективності перетворення теплової енергії.

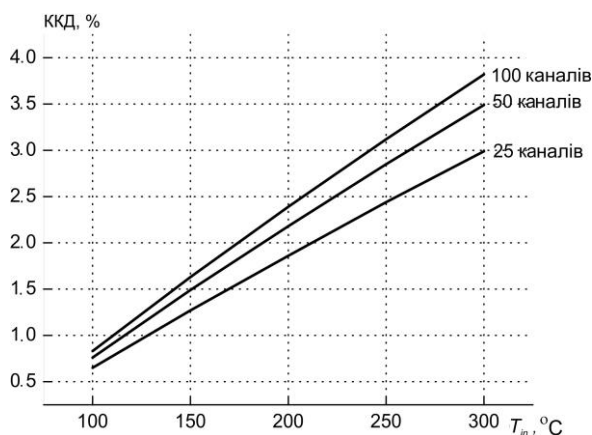


Рис. 6. ККД проникного ТЕП з різною кількістю каналів на 1 см² площі термоелектричного матеріалу.

На рис. 6 показана залежність ККД від температури T_{in} теплоносія на вході проникного ТЕП з висотою віток 1 см і різною кількістю каналів на 1 см² площі термоелектричного матеріалу (діаметр каналу 1 мм). Із порівняння цих результатів з даними для проникного ТЕП на рис. 6 слідує, що для $T_{in}=300^{\circ}\text{C}$ ККД проникних термоелементів висотою 1 см з 50-ю каналами і висотою 2 см з 25-ма каналами фактично однакові. Отже в проникному ТЕП доцільно збільшувати площу теплообміну з теплоносієм за рахунок збільшення кількості каналів, а не підвищення висоти віток, адже це не призведе до збільшення об'єму термоелектричного матеріалу.

На рис. 7 для порівняння показана залежність ККД від температури теплоносія на вході в теплообмінник для секційного (суцільні лінії) і проникного (пунктирні лінії) ТЕП. Значення ККД найбільш раціональних схем ТЕП, а саме трохсекційного ТЕП і проникного ТЕП з 50-ю каналами на 1 см², відрізняються не суттєво. За температури теплоносія $T_{in}=300^{\circ}\text{C}$ ККД цих варіантів ТЕП досягає 3.5 %.

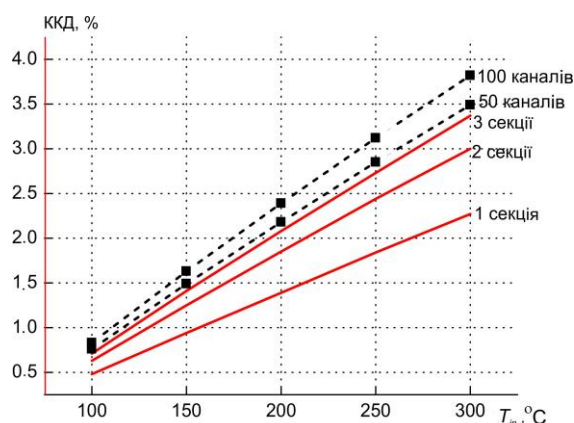


Рис. 7. Порівняння ККД секційного і проникного ТЕП.

ККД проникного ТЕП підвищується, якщо збільшувати число каналів для теплоносія. За цих умов збільшується площа теплообміну між теплоносієм і термоелектричним матеріалом, що сприяє підвищенню ККД. Рациональним є від 50 до 100 каналів. Подальше підвищення числа каналів не суттєво підвищує ККД.

Для підвищення ККД секційного ТЕП доцільно вдосконалювати систему теплообміну між теплоносієм і гарячою поверхнею термоелектричної батареї, щоб покращити конвективний теплообмін між теплоносієм і теплообмінником. За цих умов ККД підвищується і наближається до значення ККД в ідеальному випадку, коли теплообмін не впливає на ККД (рис. 5).

На рис. 8 показані результати розрахунку максимальної електричної потужності для різних схем ТЕП. За умов температури теплоносія 300°C потужність 3-секційного ТЕП і проникного ТЕП з 50-ю каналами на 1 см² становить біля 10 Вт.

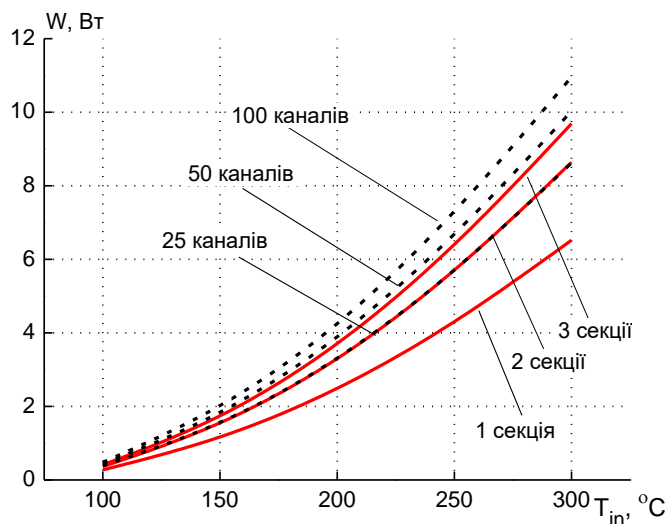


Рис. 8. Максимальна електрична потужність секційного і проникного ТЕП.

Для порівняння економічних показників двох моделей ТЕП розраховувався об'єм термоелектричного матеріалу, його витрати і питома вартість одержання 1 Вт електричної енергії. Результати показані на рис. 9, 10.

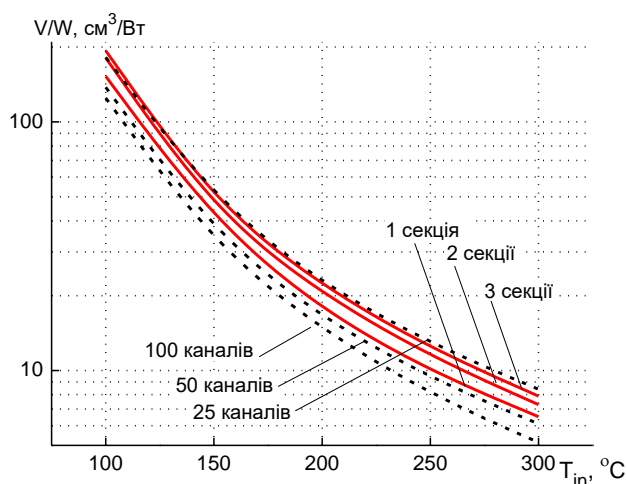


Рис. 9. Витрати термоелектричного матеріалу для секційного і проникного ТЕП у розрахунку на 1 Вт генерованої електроенергії

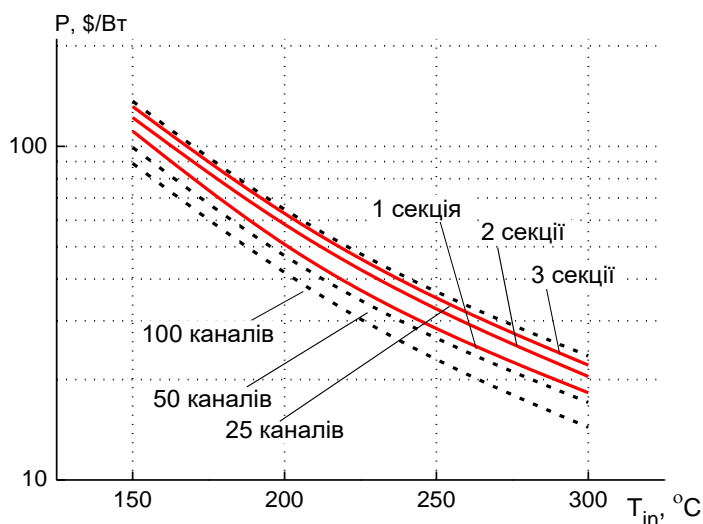


Рис. 10. Питома вартість матеріалу для секційного і проникного ТЕП.

За цими показниками більш ефективним є проникний ТЕП, який має у вітках термоелементів від 50 до 100 каналів на 1 см^2 . Витрати матеріалу і питома вартість для такого ТЕП на 25 – 35 % менші порівняно з трисекційним перетворювачем.

Зауважимо, що економічні показники ТЕП суттєво залежать від температури теплоносія на вході в теплообмінник. За умов підвищення температури від $100 \text{ }^\circ\text{C}$ до $300 \text{ }^\circ\text{C}$ витрати матеріалу і питома вартість як секційного так і проникного ТЕП зменшуються в 25 разів.

Висновки

Розрахунок і порівняння параметрів секційного і проникного ТЕП уможливають наступні висновки:

1. В ідеальному випадку, коли площа теплообміну між теплоносієм і термоелектричним матеріалом безмежно зростає, ККД секційного ТЕП з класичних термоелементів із суцільних матеріалів і перетворювача з проникних термоелементів будуть однаковими.

2. Найбільш раціональними реальними моделями є 3-секційний ТЕП з класичних термоелементів і проникний ТЕП, у якого 50 каналів на 1 см² площі термоелектричного матеріалу. ККД цих ТЕП суттєво не відрізняються.
3. За економічними показниками кращою є модель ТЕП з проникних термоелементів, для якого витрати термоелектричного матеріалу і питома вартість 1 Вт електроенергії можуть бути на 25 – 35 % меншими ніж у секційного ТЕП.
4. Потребує подальшого дослідження вплив на енергетичні та економічні показники ТЕП збільшення площі теплообміну в проникних модулях і зменшення висоти віток термоелементів з суцільних матеріалів у класичних модулях для кожної секції.

Література

1. Y.J. Cui, B.L. Wang, K.F. Wang, L. Zheng. Power output evaluation of a porous annular thermoelectric generator for waste heat harvesting // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2019. – 137. – P. 979–989.
2. Кузь Р.В. Термоелектричні генератори для транспортних засобів. аналіз практичних досягнень. // *Термоелектрика*. – 2019. – №6. – с. 1–10.
3. Анатичук Л.І., Кузь Р.В. Ефективність термоелектричних рекуператорів для раціональних температур джерел тепла. *Термоелектрика*, 2020, №4, с. 1–13.
4. Basel I. Ismail, Wael H. Ahmed. Thermoelectric Power Generation Using Waste-Heat Energy as an Alternative Green Technology. // *Recent Patents on Electrical Engineering*. – 2009. – 2. – P. 27-39.
5. T. Kuroki, K. Kabeya, K. Makino, T. Kajihara, H. Kaibe, H. Nachiama, H. Matsuno. Thermoelectric generation using heat in steel works. *Journal of electronic materials*.- 2014.
6. Л.І. Анатичук, Хен-Дон Хванг, В.В. Лисько Термоелектричні рекуператори тепла для цементних печей. *Термоелектрика*. – 2013.– №5. – С. 39-45.
7. Kajikawa T. Advances In Thermoelectric Power Generation Technology In Japan. // *J. of Thermoelectricity*. – 2011/ – №3. – P. 5 – 19.
8. A. Montecucco, J. Siviter, A. R. Knox. A combined heat and power system for solid-fuel stoves using thermoelectric generator. *The 7th International Conference on Applied Energy – ICAE2015. Energy Procedia*. – 2015. – 75. – P. 597 – 602.
9. X. Gou, H. Xiao, S. Yang, Modeling, experimental study and optimization on low-temperature waste heat thermoelectric generator system. // *Appl. Energy*. – 2010. – 87. – P. 3131–3136.
10. Villar A., Arribas J. Waste-to-energy technologies in continuous process industries. *Clean Techn Environ Policy*. – 2012. – 14. – P.29-39.
11. Yodovard P, Khedari J, Hirunlabh J. The potential of waste heat thermoelectric power generation from diesel cycle and gas turbine cogeneration plants. *Energy Sources*. –2001. – 23. – P. 213-224.
12. M.A. Karri, E.F. Thacher, B.T. Helenbrook, Exhaust energy conversion by thermoelectric generator: two case studies, *Energy Convers. Manag.*, 2011. – 52. – P. 1596–1611.
13. Anatychuk L.I., Morozov V.I., Mitin V.P., Prybyla A.V. Thermoelectric recuperator for gas turbines / 31-th International and 10-th European Conference on Thermoelectrics. – 2012. – Aalborg, Denmark.
14. B.D. In, H.L. Kim, J.W. Son, The study of a thermoelectric generator with various thermal conditions of exhaust gas from a diesel engine. *Int. J. Heat Mass Transfer*. – 2015. – 86. – P. 667–680.
15. B. Orr, A. Akbarzadeh, M. Mochizuki, R. Singh. A review of car waste heat recovery systems utilising thermoelectric generators and heat pipes. // *Appl. Therm. Eng.* – 2016. – 101. – P. 490–495.
16. X. LiuY. D. DengW. S. WangC. Q. Su. Experimental investigation of exhaust thermoelectric system and application for vehicle. // *J. of Electronic Materials*. – 2015. – 44. – 6. – P. 2203–2210.
17. Jing-Hui Meng, Xiao-Dong Wang, Wei-Hsin Chen. Performance investigation and design optimization

- of a thermoelectric generator applied in automobile exhaust waste heat recovery. // *Energy Convers. Manag.* – 2016. – 120. – P. 71–80.
18. Yanliang Zhanga, Martin Clearyb, Xiaowei Wangb, Nicholas Kempfa, Luke Schoenseea, Jian Yangb, Giri Joshib, Lakshmikanth Medac. High-temperature and high-power-density nanostructured thermoelectric generator for automotive waste heat recovery. // *Energy Convers. Manag.* – 2015. – 105. – P. 946–950.
19. Kim S., Won B., Rhi S., Kim S.H., Yoo J. Thermoelectric power generation system for future hybrid vehicles using hot exhaust gas. // *J. of Electronic Materials.* – 2011. – 40. – N 5.
20. Henry Bosch. From Modules to a Generator: An Integrated Heat Exchanger Concept for Car Applications of a Thermoelectric Generator. // *J. of Electronic Materials.* – 2016. – 45. – N 3.
21. Анатичук Л.І., Кузь Р.В., Прибила А.В. Підвищення ефективності секційних термоелектричних рекуператорів тепла. // *Термоелектрика.* – 2014. – №6. – с. 77–88.
22. А. с. 162578 СССР. Способ повышения КПД термоэлектрического генератора / И. В. Зорин (СССР). – № 772007/24 – 7; заявл. 02.04.1962; опубл. 08.05.64, Бюл. № 10.
23. Eura T., Komine T., Hasegava Y., Takata A., Katsuki F., Katoh M., Nakao K., Utsumi K. Research and Development on a thermoelectric power generating system using Low-Calorie Exhaust Gas, 20th ICT. –2001. – p. 409-412.
24. E.S. Reddy, J.G. Noudem, C. Goupil, Open porous foam oxide thermoelectric elements for hot gases and liquid environments, *Energy Convers. Manage.* 48 (2007) 1251–1254.
25. Y.J. Cui, B.L. Wang, K.F. Wang, et al., Fracture mechanics analysis of delamination buckling of a porous ceramic foam coating from elastic substrates, *Ceram. Int.* 44 (2018) 17986–17991.
26. K. Nithyanandam, R.L. Mahajan, Evaluation of metal foam based thermoelectric generators for automobile waste heat recovery, In. *J. Heat Mass Transfer* 122 (2018) 877–883.
27. K. Koumoto, R. Funahashi, E. Guilmeau, et al., Thermoelectric ceramics for energy harvesting, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1–23.
28. Cherkez R. G. Energy possibilities of permeable generator thermoelements based on segmented legs // *AIP Conf. Proc.* 1449, 443 (2012), pp. 439-442.
29. Черкез Р.Г., Пожар Е.В., Жукова А.С., Хриков В.К. Вплив числа каналів на ефективність проникних термоелементів з матеріалів на основі *Bi-Te-Se-Sb*. // *Термоелектрика.* – 2019. – №3. – с. 58–63.
30. Анатичук Л.І., Черкез Р.Г. Проникний термоелементу режимі генерації електричної енергії. // *Термоелектрика.* – 2003. – №2. – с. 35–45.
31. Burshtein A.I. *Semiconductor thermoelectric devices.* // London: Temple Press. – 1964. – 131 p.
32. Понтрягин Л.С., Болтянский В.Г., Гамкрелидзе Р.В., Мищенко Е.Ф. Математическая теория оптимальных процессов. // Москва: Наука. – 1976. – 392 с.

Надійшли до редакції: 19.05.2021

Анатичук Л.І. *акад. НАН України*^{1,2},
Вихор Л.М. *докт. физ.мат. наук*¹,
Коцур М.П. ^{1,2},
Кузь Р.В. *канд. физ.мат. наук*^{1,2},
Черкез Р.Г. *док. физ.-мат. наук, и.о. профессора*^{1,2}

¹Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины, ул. Науки, 1,

Черновцы, 58029, Украина, e-mail: anatykh@gmail.com;
²Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича,
ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58012, Украина

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ С ПРОНИЦАЕМЫМИ И СПЛОШНЫМИ ТЕРМОЭЛЕМЕНТАМИ

В работе описаны методы расчета оптимальных параметров двух моделей термоэлектрического преобразователя в режиме генерации электрической энергии, а именно секционного преобразователя с движением теплоносителя вдоль теплопоглощающих спаев термоэлементов и преобразователя из пронцаемых термоэлементов, в котором теплоноситель проходит по каналам, расположенным вдоль высоты. Рассчитаны энергетические и экономические показатели таких моделей и проведен их сравнительный анализ. Библ. 32, рис. 10, табл. 1.

Ключевые слова: секционный термоэлектрический преобразователь, пронцаемый термоэлемент, пронцаемый термоэлектрический преобразователь, термоэлектрический генератор

Anatykhuk L.I., acad. National Academy
of Sciences of Ukraine^{1,2}
Vikhor L.M. dok. phys.-mat. Sciences¹
Kuz R.V. cand. phys.-mat. Sciences^{1,2}
Cherkez R.G., dok. phys.-mat. Sciences,
Acting professor^{1,2}

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1 Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine,
e-mail: anatykh@gmail.com;

²Yu.Fedkovych Chernivtsi National University,
2, Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58012, Ukraine;

COMPARATIVE ANALYSIS OD THERMOELECTRIC ENERGY CONVERTERS WITH PERMEABLE AND SOLID THERMOELEMENTS

The paper describes methods for calculating the optimal parameters of two models of a thermoelectric converter in the mode of electrical energy generation, namely, a sectional converter with the heat carrier movement along the heat-absorbing junctions of thermoelements and a converter of permeable thermoelements, in which the heat carrier passes through channels located along the height of the thermoelement legs. The energy and economic indicators of such models are calculated and their comparative analysis is carried out. Bibl. 32, Fig. 10, Table. 1.

Key words: sectional thermoelectric converter, permeable thermoelement, permeable thermoelectric converter, thermoelectric generator

References

1. Cui, Y.J., Wang B.L., Wang K.F., Zheng L. (2019). Power output evaluation of a porous annular thermoelectric generator for waste heat harvesting. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 137, 979–989.
2. Kuz R.V. (2019). Thermoelectric generators for transport means: analysis of practical achievements. *J.Thermoelectricity*, 6, 1–10.
3. Anatyhuk L.I., Kuz R.V. (2020). Efficiency of thermoelectric recuperators for rational temperatures of heat sources. *J.Thermoelectricity*, 4, 1–13.
4. Ismail Basel I., Ahmed Wael H. (2009). Thermoelectric power generation using waste-heat energy as an alternative green technology. *Recent Patents on Electrical Engineering*, 27-39.
5. Kuroki T., Kabeya K., Makino K., Kajihara T., Kaibe H., Hachiuma H., Matsuno H.(2014). Thermoelectric generation using heat in steel works. *Journal of Electronic Materials*.
6. Anatyhuk L.I., Jenn-Dong Hwang, Lysko V.V. (2013). Thermoelectric heat recuperators for cement kilns. *J.Thermoelectricity*, 5, 39-45.
7. Kajikawa T. (2011). Advances in thermoelectric power generation technology in Japan. *J. Thermoelectricity*, 3, 5–19.
8. Montecucco A., Siviter J., Knox A.R. (2015). A combined heat and power system for solid-fuel stoves using thermoelectric generator. The 7th International Conference on Applied Energy – ICAE2015. *Energy Procedia*, 75, 597 – 602.
9. Gou X., Xiao H., Yang S. (2010). Modeling, experimental study and optimization on low-temperature waste heat thermoelectric generator system. *Appl. Energy*, 87, 3131–3136.
10. Villar A., Arribas J. (2012). Waste-to-energy technologies in continuous process industries. *Clean Techn Environ Policy*, 14, 29-39.
11. Yodovard P, Khedari J, Hirunlabh J. (2001). The potential of waste heat thermoelectric power generation from diesel cycle and gas turbine cogeneration plants. *Energy Sources*, 23, 213-224.
12. Karri M.A., Thacher E.F., Helenbrook B.T. (2011). Exhaust energy conversion by thermoelectric generator: two case studies. *Energy Convers. Manag.*, 52, 1596–1611.
13. Anatyhuk L.I., Morozov V.I., Mitin V.P., Prybyla A.V. (2012). Thermoelectric recuperator for gas turbines. *31-th International and 10-th European Conference on Thermoelectrics (Aalborg, Denmark, 2012)*.
14. In B.D., Kim H.L., Son J.W. (2015). The study of a thermoelectric generator with various thermal conditions of exhaust gas from a diesel engine. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 86, 667–680.
15. Orr B., Akbarzadeh A., Mochizuki M., Singh R. (2016). A review of car waste heat recovery systems utilising thermoelectric generators and heat pipes. *Appl. Therm. Eng.*, 101, 490–495.
16. X. Liu Y. D. Deng W. S. Wang C., Su Q. (2015). Experimental investigation of exhaust thermoelectric system and application for vehicle. *J. of Electronic Materials*, 44(6), 2203–2210.
17. Meng Jing-Hui, Wang Xiao-Dong, Chen Wei-Hsin (2016). Performance investigation and design optimization of a thermoelectric generator applied in automobile exhaust waste heat recovery. *Energy Convers. Manag.*, 120, 71–80.
18. Zhang Yanliang, Cleary Martin, Wang Xiaowei, Kempf Nicholas, Schoensee Luke, Yang Jian, Joshib Giri, Medac Lakshmikanth (2015). High-temperature and high-power-density nanostructured thermoelectric generator for automotive waste heat recovery. *Energy Convers. Manag.* 105, 946–950.
19. Kim S., Won B., Rhi S., Kim S.H., Yoo J. (2011). Thermoelectric power generation system for future hybrid vehicles using hot exhaust gas. *J. of Electronic Materials*, 40 (5).
20. Bosch Henry. (2016). From modules to a generator: An integrated heat exchanger concept for car appli-

- cations of a thermoelectric generator. *J. of Electronic Materials*, 45(3).
21. Anatychuk L.I., Kuz R.V., Prybyla A.V. (2014). Efficiency improvement of sectional thermoelectric heat recuperators. *J. Thermoelectricity*, 6, 77–88.
 22. *USSR Author's Certificate 162578* (1964). I.V.Zorin. Method for improving the efficiency of thermoelectric generator [in Russian].
 23. Eura T., Komine T., Hasegawa Y., Takata A., Katsuki F., Katoh M., Nakao K., Utsumi K. (2001). Research and development on a thermoelectric power generating system using low-calorie exhaust gas (*20th ICT, 2001, 409-412*).
 24. Reddy E.S., Noudem J.G., Goupil C. (2007). Open porous foam oxide thermoelectric elements for hot gases and liquid environments. *Energy Convers. Manage.* 48, 1251–1254.
 25. Cui Y.J., Wang B.L., Wang, K.F., et al. (2018). Fracture mechanics analysis of delamination buckling of a porous ceramic foam coating from elastic substrates. *Ceram. Int.* 44, 17986–17991.
 26. Nithyanandam K., Mahajan R.L. (2018). Evaluation of metal foam based thermoelectric generators for automobile waste heat recovery. *J. Heat Mass Transfer*, 122, 877–883.
 27. Koumoto K., Funahashi R., Guilmeau E., et al. (2013). Thermoelectric ceramics for energy harvesting. *J. Am. Ceram. Soc.* 96, 1–23.
 28. Cherkez R. G. (2012). Energy possibilities of permeable generator thermoelements based on segmented legs. *AIP Conf. Proc.* 1449 (443), 439-442.
 29. Cherkez R.G., Pozhar E.V., Zhukova A.S., Khrykov V.K. (2019). Influence of the number of channels on the efficiency of permeable thermoelements of *Bi-Te-Se-Sb* based materials. *J. Thermoelectricity*, 3, 58–63.
 30. Anatychuk L.I., Cherkez R.G. (2003). Permeable thermoelement in electric energy generation mode. *J. Thermoelectricity*, 2003, 2, 35–45.
 31. Burshtein A.I. (1964). *Semiconductor thermoelectric devices*. London: Temple Press.
 32. Pontryagin L.S., Boltianskii V.G., Gamkrelidze R.V., Mishchenko E.F. (1976). *Matematicheskaia teoriia optimalnykh protsessov [Mathematical theory of optimal processes]*. Moscow: Nauka [in Russian].

Submitted: 19.05.2021



Анатичук Л.І.

Анатичук Л.І. *акад. НАН України*
Лисько В.В. *канд. фіз.-мат. наук*

¹Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна,
e-mail: anatysh@gmail.com;

²Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58012, Україна



Лисько В.В.

ВИЗНАЧЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНИХ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ МАТЕРІАЛІВ У СКЛАДІ ГЕНЕРАТОРНИХ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МОДУЛІВ ПРИ ЗРОСТАЮЧОМУ ПЕРЕПАДІ ТЕМПЕРАТУР

Запропоновано методику визначення термоелектричних параметрів матеріалів у складі генераторних термоелектричних модулів у випадку, коли холодна сторона модуля є термостатованою, а перепад температури на модулі поступово зростає за рахунок підвищення температури гарячої сторони за допомогою електричного нагрівника. Розглянуто детальну фізичну модель цієї методики та наведено результати оцінки можливих величин похибок при вимірюваннях. Бібл. 9, рис. 3.

Ключові слова: вимірювання, електропровідність, термоЕРС, теплопровідність, добротність, термоелектричний модуль.

Вступ

Подальший прогрес у термоелектриці у значній мірі залежить від якості термоелектричного матеріалу, яка визначається добротністю матеріалу Z і від якої залежить ефективність термоелектричних перетворювачів енергії – ККД генераторів, максимальний перепад температур та холодильний коефіцієнт охолоджувачів, опалювальний коефіцієнт нагрівачів. При цьому найбільш ефективними є експериментальні методи оптимізації матеріалу, які зводяться до створення набору зразків матеріалів різного складу та з різними концентраціями домішок, вимірювання їх електропровідності, термоЕРС, теплопровідності та визначення добротності Z . У цій процедурі вирішальну роль відіграє коректне вимірювання цих параметрів матеріалів. Попередні дослідження [1 – 7], проведені в Інституті термоелектрики НАН та МОН України, дозволили розробити методи та створити апаратуру для точного визначення абсолютним методом властивостей термоелектричних матеріалів, точність якої перевищує точність світових аналогів у 3-5 разів.

Важливою залишається задача створення вимірювального обладнання для дослідження параметрів матеріалів у складі готових термоелектричних перетворювачів енергії. Ця інформація є необхідною як для оптимізації термоелектричного матеріалу для конкретних його застосувань, так і для вдосконалення конструкції самих термоелектричних перетворювачів, покращення технології

створення комутаційних переходів, а також розширення можливостей контролю якості готової продукції. Найбільш підходящим для вирішення цієї задачі є абсолютний метод вимірювання параметрів генераторних термоелектричних модулів та обладнання «АЛТЕК-10002» на його основі [8]. В Інституті термоелектрики розроблено методику визначення термоелектричних параметрів матеріалу віток модуля при вимірюванні його параметрів абсолютним методом, розглянуто детальну фізичну модель цієї методики та наведено результати оцінки можливих величин похибок. Однак, реалізація цієї методики на практиці зустрічає труднощі, пов'язані з тим, що для вимірювань потрібно створити невеликий перепад температур (близько 10 °С) при значеннях температур обох сторін модуля до 500-600 °С.

Метою цієї роботи є створення методики визначення термоелектричних параметрів матеріалів у складі генераторних термоелектричних модулів у випадку, коли холодна сторона модуля є термостатованою, а перепад температури на модулі поступово зростає за рахунок підвищення температури його гарячої сторони.

Опис методики визначення σ , α , κ , Z матеріалу віток при вимірюванні параметрів генераторного термоелектричного модуля

Методика визначення усереднених значень σ , α , κ , Z матеріалу віток, з яких складається модуль, полягає у наступному:

- визначення електропровідності σ за виміряним значенням опору модуля на змінному струмі та відомій конструкції модуля;
- визначення коефіцієнту ЕРС α за виміряними значеннями ЕРС модуля та перепаду температур між нагрівником та тепловідводом (з врахуванням поправок);
- визначення теплопровідності κ за виміряними значеннями теплового потоку через модуль (за допомогою тепломіра) та перепаду температур між нагрівником та тепловідводом (з врахуванням поправок та мінімізацією теплових втрат).

Усереднені значення електропровідність, термоЕРС, теплопровідності та добротності матеріалу віток термоелектричного модуля визначаються за формулами

$$\sigma = \frac{1}{R_M / 2N} \frac{h_1}{a_1 \cdot b_1}, \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{E / 2N}{(T_{z_0} - T_{x_0})}, \quad (2)$$

$$\kappa = \frac{Q / 2N}{(T_{z_0} - T_{x_0})} \frac{h_1}{a_1 \cdot b_1}, \quad (3)$$

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}, \quad (4)$$

де R_M – опір модуля, виміряний на змінному струмі; $a_1 \times b_1$ – переріз віток; h_1 – висота віток; N – кількість пар; E – ЕРС модуля; T_{z_0} – температура на тепловирівнюючій пластині, що розташована на гарячій стороні модуля; T_{x_0} – температура на тепломірі, що розташований на холодній стороні модуля; Q – тепловий потік, через модуль, виміряний тепломіром.

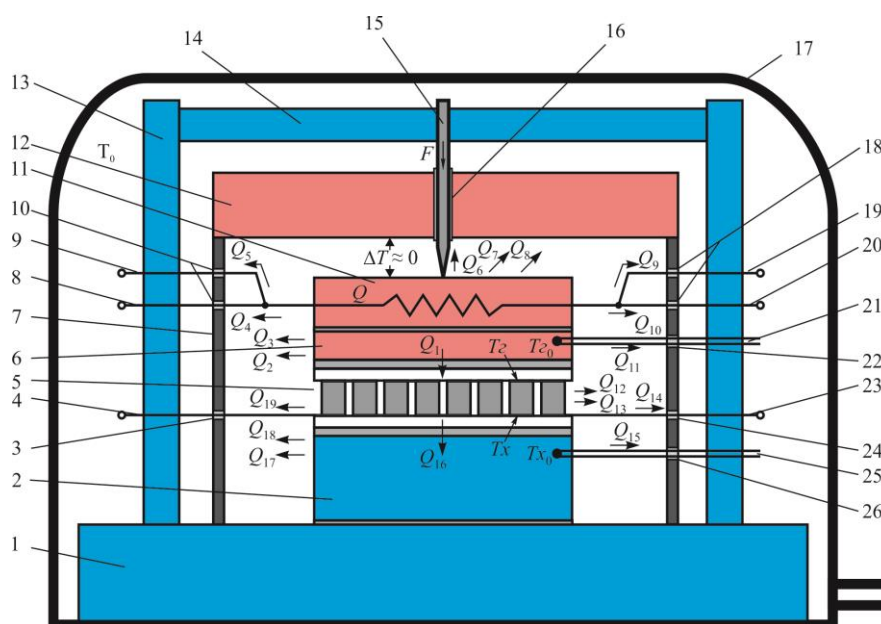


Рис. 1. Схема визначення термоелектричних параметрів матеріалів при вимірюванні параметрів генераторних термоелектричних модулів з використанням теплових ключів та радіаційного екрану: 1 – пристрій для забезпечення необхідної «холодної» температури модуля; 2 – тепломір; 3, 10, 16, 18, 22, 24, 26 – теплові ключі; 4, 23 – струмовиводи модуля; 5 – модуль; 6 – теплоізолююча пластина; 7 – градієнтний радіаційний екран; 8, 20 – струмові провідники нагрівника; 9, 19 – потенціальні провідники нагрівника; 11 – нагрівник модуля; 12 – нагрівник екрану; 13 – стійки притискного механізму; 14 – планка притискного механізму; 15 – притискний гвинт; 17 – вакуумний ковпак; 21, 25 – термопари.

На рис. 1: Q – тепло, що виділяється нагрівником 11; Q_1 – тепло, що передається від нагрівника 11 до «гарячої» сторони модуля 5; Q_2 – тепло, що передається від теплоізолюючої пластини 6 до екрану 7 шляхом конвекції; Q_3 – тепло, що передається від теплоізолюючої пластини 6 до екрану 7 шляхом випромінювання; Q_4, Q_{10} – тепло, що передається від нагрівника 11 до екрану 7 через струмові провідники нагрівника; Q_5, Q_9 – тепло, що передається від нагрівника 11 до екрану 7 через потенціальні провідники нагрівника; Q_6 – тепло, що передається від нагрівника 11 до екрану 7 через притиск модуля; Q_7 – тепло, що передається від нагрівника 11 до екрану 7 шляхом конвекції; Q_8 – тепло, що передається від нагрівника 11 до екрану 7 шляхом випромінювання; Q_{11} – тепло, що передається від теплоізолюючої пластини 6 до екрану 7 через провідники термопари 21; Q_{12} – тепло, що передається від модуля 5 до екрану 7 шляхом конвекції; Q_{13} – тепло, що передається від модуля 5 до екрану 7 шляхом випромінювання; Q_{14}, Q_{19} – тепло, що передається від модуля 5 до екрану 7 через струмові провідники модуля 4 та 23; Q_{15} – тепло, що передається від тепломіра 2 до екрану 7 через провідники термопари 25; Q_{16} – тепло, що передається від «холодної» сторони модуля 5 до тепломіра 2; Q_{17} – тепло, що передається від тепломіра 2 до екрану 7 шляхом конвекції; Q_{18} – тепло, що передається від тепломіра 2 до екрану 7 шляхом випромінювання.

При цьому, з огляду на залежність термоелектричних параметрів матеріалу від температури, вимірювання повинні проводитись при невеликих перепадах температур. Тому для застосування такої методики на обладнанні для вимірювання генераторних модулів, у якому температури можуть

бути в інтервалах $T_x = 30 - 90$ °С, $T_z = 30 - 600$ °С, потрібні додаткові операції для визначення параметрів матеріалів при зростаючому перепаді температур.

В цілому, методика визначення буде усереднених значень σ , α , κ , Z матеріалу віток при зростаючому перепаді температур буде включати наступні кроки.

1. Точні вимірювання σ , α , κ , Z при перепаді температур до 10 К в інтервалі температур холодної сторони модуля $T_x = 30 - 90$ °С (наприклад: $T_x = 30$ °С, $T_z = 40$ °С).

2. Визначення σ , α , κ , Z при перепадах температур більших 10 К.

2.1. Визначення теплопровідності κ .

Для визначення теплопровідності при кожному наступному значенні перепаду температури використовується значення теплопровідності, отримане за результатами попередніх вимірювань. Воно дозволяє розділити термічний опір K_T вітки на дві частини (рис. 2):

- термічний опір K_T^{N-1} ділянки вітки від $x = 0$ до $x = L^{N-1}$, на якій перепад температури рівний перепаду попередньої дослідженої точки – $(T_z^{N-1} - T_x)$;

- термічний опір K_T^N ділянки вітки від $x = L^{N-1}$ до $x = L^N = L_{заз.}$, на якій перепад температури рівний $(T_z^N - T_z^{N-1}) \approx 10$ К.

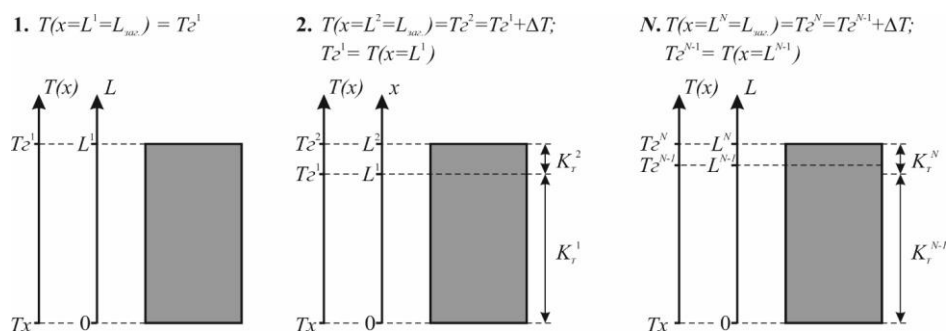


Рис. 2. Процес визначення теплопровідності матеріалу віток при зростаючому перепаді температур.

Тоді значення теплопровідності при температурі $(T_z^N + T_z^{N-1})/2$ буде визначатись формулою

$$\kappa\left(\frac{T_z^N + T_z^{N-1}}{2}\right) = \frac{L_{заз.}}{a_1 \cdot b_1} \frac{Q^N - Q^{N-1}}{(T_z^N - T_0) - (T_z^{N-1} - T_0)}, \quad (5)$$

2.2. Визначення коефіцієнту термоЕРС α .

$$\alpha\left(\frac{T_z^N + T_z^{N-1}}{2}\right) = \frac{E^N - E^{N-1}}{(T_z^N - T_0) - (T_z^{N-1} - T_0)}, \quad (6)$$

2.3. Визначення електропровідності σ .

Електропровідність можна визначати за порядком, описаним в п. 2.1 для теплопровідності, використовуючи замість термічного опору K_T електричний R .

$$\sigma\left(\frac{T_z^N + T_z^{N-1}}{2}\right) = \frac{L_{заз.}}{a_1 \cdot b_1} \frac{1 - \frac{Q^{N-1}}{Q^N}}{R^N - R^{N-1} \cdot \frac{Q^{N-1}}{Q^N}}, \quad (7)$$

2.4. Визначення добротності Z .

Добротність матеріалу вітки визначається за класичним співвідношенням

$$Z(T) = \frac{\alpha^2(T) \cdot \sigma(T)}{\kappa(T)}. \quad (8)$$

де:

$$\alpha(T) = A_0 + A_1 \cdot T + A_2 \cdot T^2 + \dots + A_n \cdot T^n, \quad (9)$$

$$\sigma(T) = B_0 + B_1 \cdot T + B_2 \cdot T^2 + \dots + B_n \cdot T^n, \quad (10)$$

$$\kappa(T) = C_0 + C_1 \cdot T + C_2 \cdot T^2 + \dots + C_n \cdot T^n, \quad (11)$$

де A_i, B_i, C_i , – коефіцієнти поліномів, n – степінь полінома.

Результати оцінки можливих похибок запропонованої методики

Для перевірки запропонованої методики визначення температурних залежностей термоелектричних параметрів матеріалів у складі генераторних термоелектричних модулів при зростаючому перепаді температур було проведено комп'ютерний експеримент у пакеті прикладних програм COMSOL Multiphysics. Для цього було створено комп'ютерну модель термоелектричного генераторного модуля типу Altec-1061 з наступними параметрами: кількість пар – 56; висота віток – 3 мм; переріз віток – 1.8 мм x 4.2 мм; товщина кераміки – 0.65 мм; площа кераміки – 40 мм x 40 мм; товщина комутації – 0.25 мм. Температурні залежності термоелектричних властивостей матеріалу віток модуля на основі Ві-Те задано за допомогою поліномів

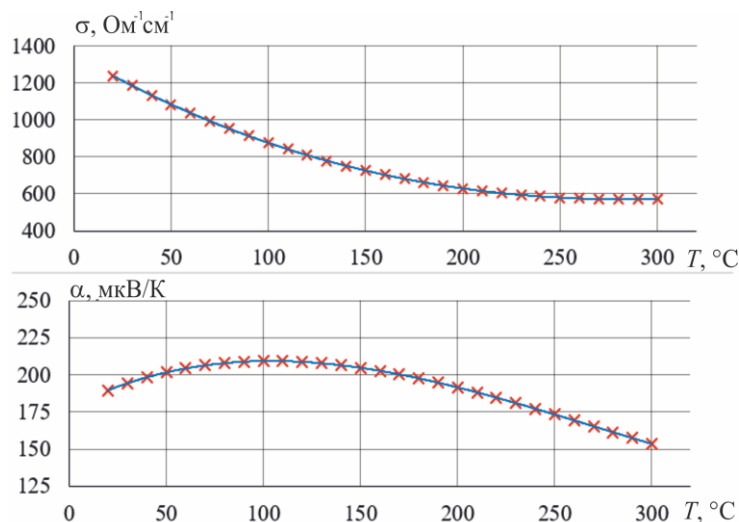
$$\alpha(T) = 178.25 + 0.6507 \cdot T - (3.9 \times 10^{-3}) \cdot T^2 + (5 \times 10^{-6}) \cdot T^3, \quad (12)$$

$$\sigma(T) = 1356.2 - 6.1067 \cdot T + (1.38 \times 10^{-2}) \cdot T^2 - (7 \times 10^{-6}) \cdot T^3, \quad (13)$$

$$\kappa(T) = 1.4987 + (2 \times 10^{-4}) \cdot T - (8 \times 10^{-6}) \cdot T^2 + (7 \times 10^{-8}) \cdot T^3, \quad (14)$$

$$Z(T) = \frac{\alpha^2(T) \cdot \sigma(T)}{\kappa(T)}. \quad (15)$$

Холодна сторона модуля була термостатована при температурі $T_x = 30$ °С. Температура гарячої сторони поступово зростала, починаючи від $T_2 = 40$ °С з кроком 10 °С і при кожному наступному кроці за знайденими комп'ютерним моделюванням розподілами температур та електричного потенціалу у модулі розраховувались усереднені значення σ , α , κ , Z матеріалу віток за формулами (5) - (8) методики, описаної у п. 1.



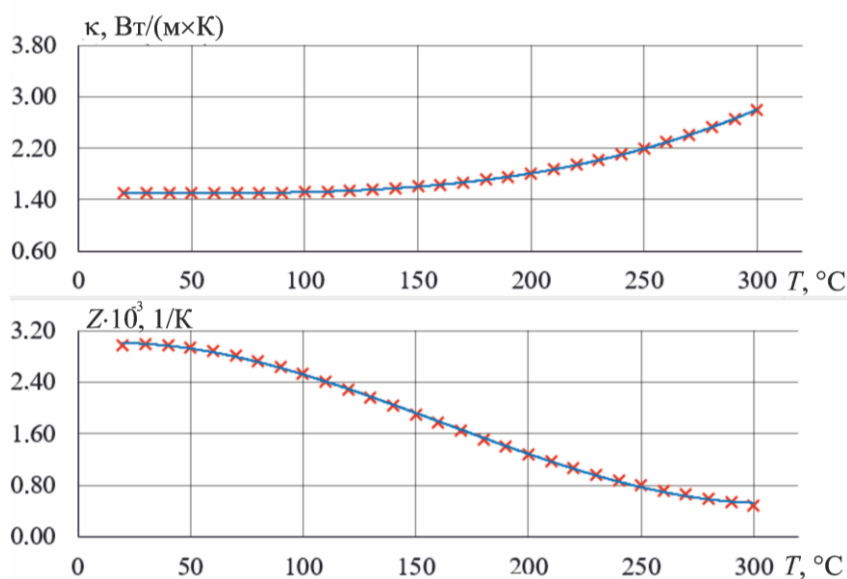


Рис. 3. Температурні залежності термоелектричних властивостей матеріалу на основі Bi-Te (лініями позначено залежності, побудовані за допомогою поліномів (5)-(8), позначками «X» – результати, отримані шляхом комп'ютерного експерименту з використанням запропонованої методики вимірювань).

На рис. 3 наведено порівняння температурних залежностей термоелектричних властивостей матеріалу віток модуля, отриманих шляхом комп'ютерного експерименту у COMSOL Multiphysics з використанням запропонованої методики вимірювань і заданих поліномами (12) - (15). Як показали результати комп'ютерного моделювання, похибки при визначенні σ , α , κ , Z матеріалу віток при зростаючому перепаді температур запропонованою методикою не перевищують 2-3%. Запропонована методика простіша у реалізації і є основою для модернізації обладнання «АЛТЕК-10002» для вимірювання параметрів термоелектричних генераторних модулів.

Висновки

1. Запропоновано методику визначення температурних залежностей термоелектричних властивостей матеріалу віток генераторного термоелектричного модуля при вимірюванні його параметрів абсолютним методом. Розглянуто детальну фізичну модель цієї методики та проведено оцінку можливих величин похибок.
2. Шляхом комп'ютерного експерименту підтверджено можливість визначення термоелектричних параметрів матеріалів у складі генераторних термоелектричних модулів у випадку, коли холодна сторона модуля є термостатованою, а перепад температури на модулі поступово зростає за рахунок підвищення температури його гарячої сторони. Похибки при визначенні σ , α , κ , Z матеріалу віток при цьому не перевищують 2-3 %.

Література

1. Анатичук Л.І., Лисько В.В. Дослідження впливу випромінювання на точність вимірювання теплопровідності абсолютним методом// Термоелектрика. – 2012, №1. С. 67-76.
2. Anatychuk L.I., Havrylyuk N.V., Lysko V.V. Methods and equipment for quality control of thermoelectric materials // Journal of Electronic Materials. – 2012, Vol. 41, № 6, p. 1680-1685.
3. Anatychuk L.I., Lysko V.V. Modified Harman's Method// AIP Conf. Proc. – 2012, №1449, p. 373-376.

4. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. On improvement of the accuracy and speed in the process of measuring characteristics of thermoelectric materials // Journal of Electronic Materials, 2014, Volume 43, Issue 10, pp 3863-3869.
5. L.I. Anatyshuk, M.V. Havryliuk, V.V. Lysko. Absolute method for measuring of thermoelectric properties of materials // Materials Today: Proceedings, №2, 2015, pp. 737 – 743.
6. Анатичук Л.І., Лисько В.В. Способи забезпечення якісних електричних та теплових контактів при вимірюванні параметрів термоелектричних параметрів // Термоелектрика, №4, 2014.
7. Анатичук Л.І., Гаврилук М.В., Лисько В.В. Автоматизований пристрій для визначення електропровідності, теплопровідності, термоЕРС та добротності термоелектричних матеріалів. Патент на корисну модель № 127473. Опубл. 10.08.2018, бюл. № 15/2018.
8. Anatyshuk L.I., Havryliuk M.V. Procedure and Equipment for Measuring Parameters of Thermoelectric Generator Modules// Journal of Electronic Materials. – 2011, Vol. 40, № 5, p. 1292 - 1297.
9. Анатичук Л.І., Лисько В.В. Визначення термоелектричних параметрів матеріалів у складі генераторних термоелектричних модулів // Термоелектрика. – 2020, №3. – С. 70-80.

Надійшли до редакції: 06.05.2021

Анатичук Л.І. *акад. НАН України*

Лисько В.В. *канд. физ.-мат. наук*

¹Інститут термоелектричності НАН і МОН України, ул. Науки, 1,
Чернівці, 58029, Україна, e-mail: anatysh@gmail.com ;

²Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича,
ул. Коцюбинского, 2, Чернівці, 58012, Україна

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МАТЕРИАЛОВ В СОСТАВЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ ОХЛАЖДЕНИЯ

Предложена методика определения термоэлектрических параметров материалов в составе термоэлектрических модулей охлаждения. Рассмотрена подробная физическая модель этой методики и приведены результаты оценки возможных величин погрешностей. Исследована эффективность применения различных методов снижения погрешностей. Библи. 7, рис. 2, табл. 1.

Ключевые слова: измерение, электропроводность, термоЭДС, теплопроводность, добротность, термоэлектрический модуль.

Anatyshuk L.I., *acad. National Academy
of Sciences of Ukraine*^{1,2}

Lysko V.V., *cand. phys.-math. sciences*^{1,2}

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1 Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine,

e-mail: anatysh@gmail.com;

²Yu.Fedkovych Chernivtsi National University,
2, Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58012, Ukraine;

ETHOD FOR DETERMINING THE THERMOELECTRIC PARAMETERS OF MATERIALS FORMING PART OF THERMOELECTRIC COOLING MODULES

A method for determining the thermoelectric parameters of materials forming part of thermoelectric cooling modules is proposed. A detailed physical model of this method is considered and the results of estimation of possible error values are given. The efficiency of application of various methods of error reduction is investigated. Bibl. 7, Figs. 2, Table 1.

Key words: measurement, electrical conductivity, thermoEMF, thermal conductivity, figure of merit, thermoelectric module.

References

1. Harman T.C. (1958). Special techniques for measurement of thermoelectric properties. *J. Appl. Phys.*, 29, 1373.
2. Buist R.J. (1992). A new method for testing thermoelectric materials and devices. *XI International Conference on Thermoelectrics* (October 7-9, 1992, Arlington, Texas, USA).
3. Gromov G., Kondratiev D., Rogov A., Yershova L. (2001). Z-meter: easy-to-use application and theory. *Proc. of Sixth European Workshop on Thermoelectricity of the European Thermoelectric Society* (September 20-21, 2001, Freiburg im Breisgau, Germany).
4. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. (2012). Modified Harman's method (2012). *AIP Conf. Proc.*, 449, 373-376.
5. Kolodner P. (2014). High-precision thermal and electrical characterization of thermoelectric modules. *Review of Scientific Instruments*, 85(5), 054901/1-054901/11.
6. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. (2014). On improvement of the accuracy and speed in the process of measuring characteristics of thermoelectric materials. *J. Electronic Materials*, 43(10), 3863-3869.

Submitted: 06.05.2021



Анатичук Л.І.

Анатичук Л.І. *акад. НАН України*

Лисько В.В. *канд. фіз.-мат. наук*



Лисько В.В.

¹Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна,
e-mail: anatysh@gmail.com;

²Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58012, Україна

КОМП'ЮТЕРНЕ ПРОЕКТУВАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ГЕНЕРАТОРА ДЛЯ ДЖЕРЕЛА ТЕПЛА ТА ЕЛЕКТРИКИ ДЛЯ ТРАНСПОРТНИХ ЗАСОБІВ ВЕЛИКОЇ ПОТУЖНОСТІ

Розглянуто фізичну модель термоелектричного генератора для автономної системи передпускового розігріву транспортних засобів великої потужності. Шляхом комп'ютерного проектування визначено конструкції теплообмінників систем підведення та відведення тепла, які дозволяють забезпечити оптимальний режим роботи термоелектричних модулів. Розроблено конструкцію термоелектричного генератора електричною потужністю до 350 Вт, якої вистачатиме для живлення електричною енергією передпускових нагрівників тепловою потужністю 25-30 кВт. Така система, з врахуванням теплової енергії термоелектричного генератора, буде еквівалентною більш потужним передпусковим нагрівникам (36 – 40 кВт), але не потребуватиме при роботі використання електричної енергії акумулятора. Бібл. 8, рис. 9, табл. 1.

Ключові слова: передпусковий нагрівник, термоелектричний генератор, фізична модель, комп'ютерне моделювання.

Вступ

Експлуатація транспортних засобів в умовах понижених температур навколишнього середовища вимагає застосування методів попередньої теплової підготовки двигунів до запуску. До найпоширеніших методів попередньої теплової підготовки двигунів, що використовують для цивільної та військової техніки великої потужності відносять заправку системи охолодження двигуна і системи змащування гарячим антифризом і моторним маслом, застосування печей, які здійснюють підігрів картера двигуна прямим полум'ям, підігрів повітряних фільтрів шляхом введення в головки фільтрів невеликої кількості палива, що займається від спеціальної електричної свічки розжарювання, застосування калориферів для підігріву повітря, що надходить в циліндри двигуна тощо. Проте наведені методи попереднього розігріву двигунів є малоефективними і трудомісними. Тому все ширше використовуються передпускові нагрівники, що працюють від палива транспортних засобів та здійснюють розігрів охолоджуючої рідини двигунів [1, 2]. При цьому ефективним методом вирішення проблеми розрядки акумуляторної батареї транспортних засобів під час роботи

передпускових нагрівників є застосування термоелектричного генератора, який працює від тепла нагрівника та забезпечує автономне живлення його компонент [3 – 5]. Крім того надлишок електричної енергії термогенератора може використовуватись для підзарядки акумуляторної батареї та живлення іншого обладнання.

В Інституті термоелектрики створено експериментальний зразок термоелектричного передпускового нагрівника тепловою потужністю 3,5 кВт і максимальною електричною потужністю 100 Вт для обігріву транспортних засобів з об'ємом двигуна до 4 л [6, 7].

Попередній аналіз [8] свідчить про перспективи таких використань і для покращення експлуатаційних можливостей транспортних засобів великої потужності, у тому числі бронетанкової техніки.

Метою даної роботи є розробка та оптимізація конструкції термоелектричного генератора для автономного джерела тепла та електрики транспортних засобів великої потужності.

Фізична модель термоелектричного генератора та її математичний опис

Для пошуку оптимальної конструкції генератора необхідно розглянути його фізичну модель (рис. 1). Модель складається з п'яти секцій, кожна з яких містить гарячий теплообмінник, термоелектричні модулі та холодний теплообмінник. Конструкція теплообмінників кожної секції повинна бути оптимізована для досягнення оптимального режиму роботи усіх термоелектричних модулів. Модель передбачає окреме джерело тепла – повітряний нагрівач на дизельному паливі. Тепло до гарячого теплообмінника генератора надходить завдяки примусовій конвекції гарячих продуктів згоряння палива, що рухаються у каналах теплообмінника. Відведення тепла від термоелектричних модулів здійснюється рідким теплоносієм, що примусово циркулює у системі.

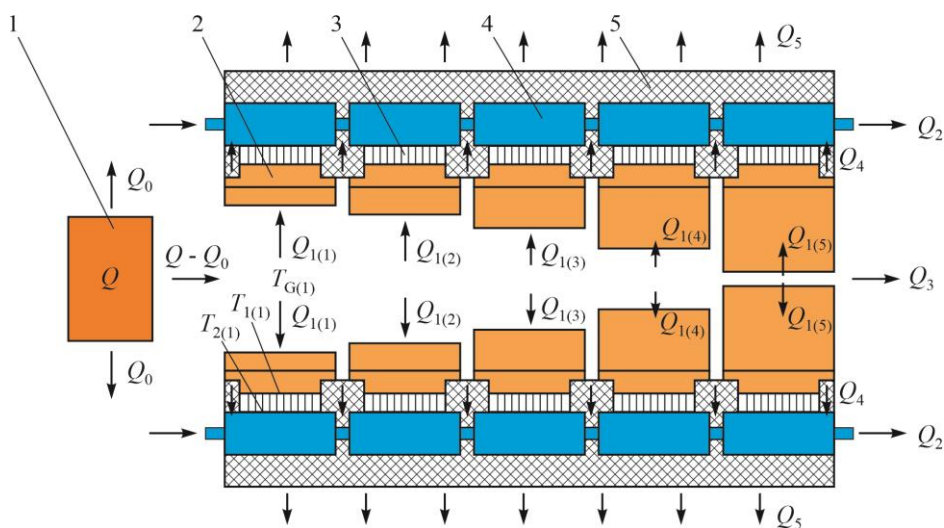


Рис. 1. Фізична модель термоелектричного генератора для джерела тепла та електрики для бронетанкової техніки: 1 – джерело тепла; 2 – гарячий теплообмінник (радіатор); 3 – термоелектрична батарея; 4 – холодний теплообмінник; 5 – теплоізоляція

Термоелектричний перетворювач складається зі стандартних термоелектричних модулів Altec-1061, які є найбільш підходящими для створення термоелектричних рекуператорів. Оптимальна температура гарячої сторони модулів складає близько 280-300°C, а холодної – 30-50°C.

Тепло $Q_{1(i)}$, яке надходить від до гарячого теплообмінника i -ї секції передається конвективним шляхом та випромінюванням:

$$Q_{1(i)} = \alpha_{(i)} \cdot (T_{G(i)} - T_{r(i)}) \cdot S_{R(i)} + \varepsilon_{(i)} \cdot \sigma_0 \cdot \left(\varepsilon_G \cdot \left(\frac{T_{G(i)}}{100} \right)^4 - A_{r(i)} \cdot \left(\frac{T_{r(i)}}{100} \right)^4 \right) \cdot S_{R(i)}, \quad (1)$$

де $\alpha_{(i)}$ – конвективний коефіцієнт тепловіддачі від гарячого газу до теплоприймальної поверхні гарячого теплообмінника i -ї секції; $T_{G(i)}$ – середня температура газів в гарячому теплообміннику i -ї секції; $T_{r(i)}$ – середня температура теплоприймальної поверхні гарячого теплообмінника i -ї секції; $S_{R(i)}$ – площа теплоприймальної поверхні гарячого теплообмінника i -ї секції; $\varepsilon_{(i)} = (\varepsilon_{r(i)} + 1)/2$ – ефективний ступінь чорноти системи «гарячий газ - теплоприймальна поверхня» гарячого теплообмінника i -ї секції; $\varepsilon_{r(i)}$ – ступінь чорноти теплоприймальної поверхні гарячого теплообмінника i -ї секції; σ_0 – стала Стефана-Больцмана; ε_G – ступінь чорноти газу; $A_{r(i)}$ – поглинальна здатність теплоприймальної поверхні гарячого теплообмінника i -ї секції.

Тепло Q_2 відводиться від холодної сторони термоелектричних модулів потоком теплоносія, який циркулює в холодному рідинному теплообміннику 4:

$$Q_2 = g_T \cdot c_{pT} \cdot (T_{ex} - T_{вих}), \quad (2)$$

де g_T – витрата теплоносія; c_{pT} – теплоємність теплоносія T_{ex} , $T_{вих}$ – температури теплоносія на вході та на виході системи охолодження термоелектричних модулів відповідно.

Оскільки холодні рідинні теплообмінники об'єднані в один гідравлічний контур з системою охолодження двигуна 5, відведене теплоносієм тепло від модулів використовується на передпусковий прогрів двигуна.

Основні втрати тепла визначаються наступним чином:

1) Q_3 – з продуктами реакції (водою H_2O , вуглекислим газом CO_2 і азотом N_2):

$$Q_3 = C_c \cdot m_c \cdot (T_{G(вих)} - T_0), \quad (3)$$

де C_c – середня теплоємність продуктів реакції, m_c – маса продуктів реакції, $T_{G(вих)}$ – температура продуктів реакції на виході з генератора.

2) Q_4 – на тепловій ізоляції :

$$Q_4 = \frac{\lambda S_{pz}}{L} (T_B - T_0), \quad (4)$$

де λ – теплопровідність ізоляційного матеріалу; S_{pz} – площа поверхні гарячого теплообмінника, яка не зайнята термоелектричною батареєю; L – товщина шару теплоізоляції.

Таким чином рівняння теплового балансу для даної фізичної моделі термоелектричного генератора можна записати у вигляді:

$$\begin{cases} Q = Q_0 + \sum_{i=1}^n Q_{1(i)} + Q_3 + Q_5, \\ Q_6 = P + Q_2 + Q_4. \end{cases} \quad (5)$$

де n – кількість секцій у гарячому теплообміннику термоелектричного генератора.

Зв'язок між швидкістю v та температурою гарячих газів T_G в теплообміннику визначатиметься формулою:

$$v = 5 \cdot \left[\frac{\frac{G_n}{T_G - T_0} - K_1}{K_2} + 1 \right] \cdot \frac{K(O_2) \cdot g_n}{\rho_{T_0} \cdot \pi \cdot d^2 / 4}, \quad (3.36)$$

де $K(O_2)$ – коефіцієнт, що визначає кількість кисню, необхідну для повного спалювання палива, d – діаметр камери згорання; K_1 і K_2 – коефіцієнти, що визначають вміст вуглекислого газу, води, азоту та повітря, які утворилися в результаті повного згорання палива і виводяться з врахуванням конкретних значень кількості ступенів вільності газу i , сталої Менделєєва - Клапейрона R та молярної маси газу μ ; g_n – витрата повітря; ρ_{T_0} – густина повітря при заданій температурі навколишнього середовища T_0 .

Розв'язок системи рівнянь теплового балансу (5) дає змогу визначити основні енергетичні та конструктивні параметри генератора. Він реалізовувався у пакеті прикладних програм Comsol Multiphysics чисельним методом скінчених елементів в два етапи, мета яких полягала у визначенні:

- ефективної геометрії гарячого теплообмінника, оптимальної витрати палива та швидкості повітря v для забезпечення максимальної робочої температури гарячих спаїв термобатарей;
- ефективної геометрії холодного теплообмінника та оптимальної витрати теплоносія для забезпечення необхідної робочої температури холодних спаїв термобатарей.

Вихідними даними для розрахунку конструктивних параметрів гарячого теплообмінника нагрівника є залежності електричної потужності P_{mod} та коефіцієнта корисної дії (ККД) η_{mod} використаних термоелектричних генераторних модулів типу Altec-1061 (рис. 2).

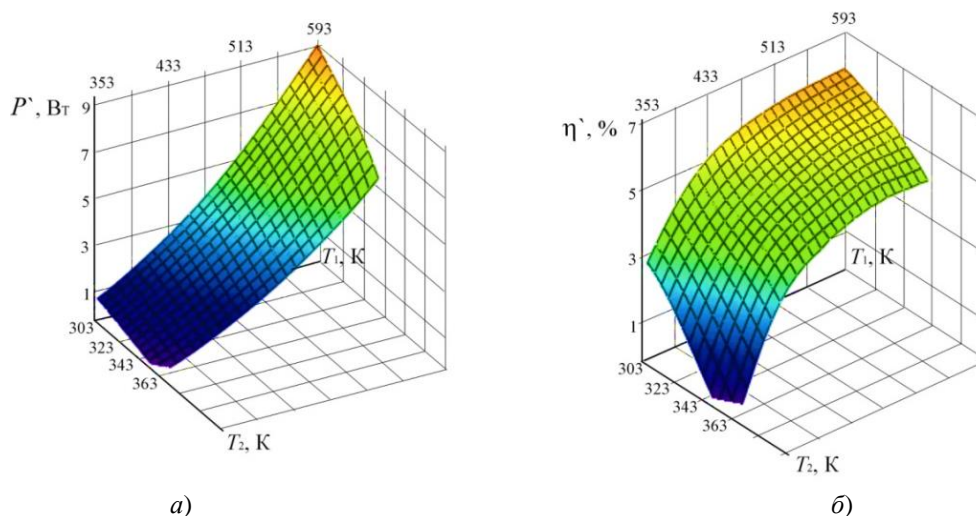


Рис. 2. Залежності ККД η (а) та електричної потужності P (б) термоелектричного модуля типу Altec-1061 від температур температур гарячої T_1 та холодної T_2 сторін модуля

Результати комп'ютерного проектування термоелектричного генератора

Комп'ютерна модель містить 5 секції, кожна з яких має посадочні місця для 8 термоелектричних модулів (рис. 3). У кожній секції є N_i каналів діаметром d_i для пропускання теплоносія. При цьому сумарна площа перерізу каналів кожної секції була однаковою, а збільшенням кількості каналів при одночасному зменшенні їх діаметру досягалось збільшення площі теплообмінника кожної наступної секції.

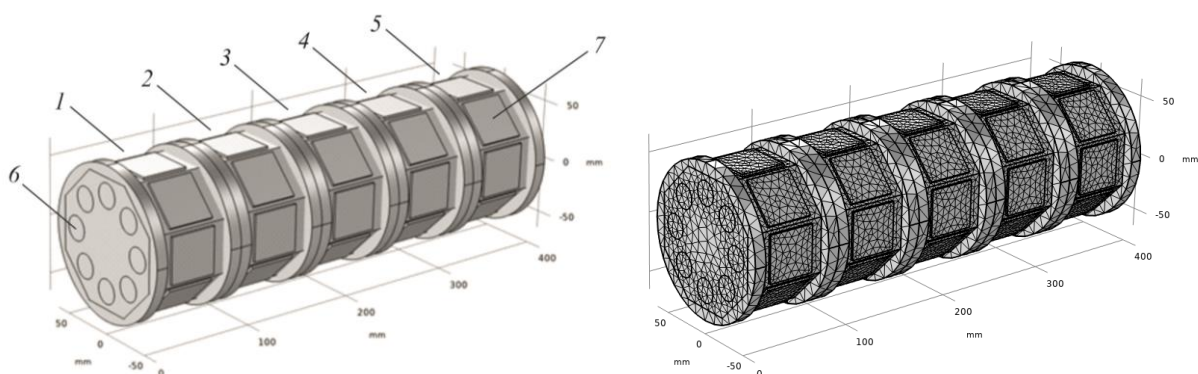


Рис. 3. Комп'ютерна модель гарячого теплообмінника термоелектричного генератора у пакеті прикладних програм Comsol Multiphysics: 1 – 5 – секції теплообмінника; 6 – канали для пропускання теплоносія; 7 – місця розміщення термоелектричних модулів

Оптимальна геометрія кожної секції визначалась з умови забезпечення оптимального температурного режиму на гарячій стороні всіх термоелектричних модулів – близько 280-300°C.

Приклад розподілу температур у гарячому теплообміннику термоелектричного генератора у пакеті прикладних програм Comsol Multiphysics наведено на рис. 4.

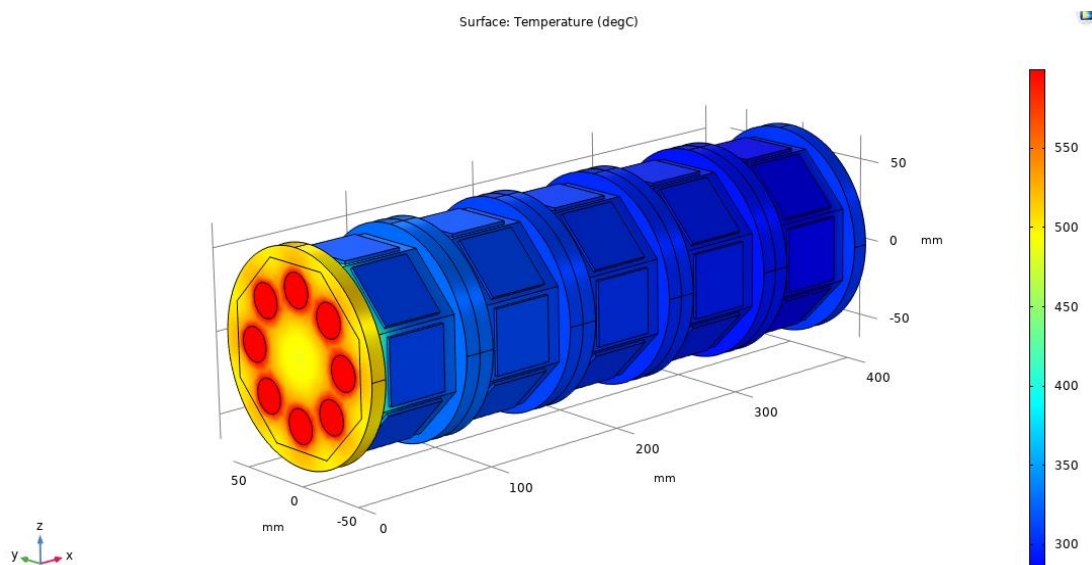


Рис. 4. Приклад розподілу температур у гарячому теплообміннику генератора

У табл. 1 представлено знайдені комп'ютерним моделюванням геометричні параметри теплообмінника (кількість N_i каналів кожної секції та їх діаметр d_i , площа теплообмінника), що дозволяють забезпечити необхідний температурний режим.

Таблиця 1

Результати оптимізації конструкції гарячого теплообмінника наведено

	Секція 1	Секція 2	Секція 3	Секція 4	Секція 5
Кількість каналів N_i	8	16	32	72	144
Діаметр каналів d_i , мм	21.2	15.0	10.6	7.1	5.0
Площа теплообмінника $S_{R(i)}$, м ²	0.037	0.053	0.075	0.112	0.158
Середня температура посадочної площадки модулів $T_1(i)$, °С	308.0	309.1	301.6	293.3	281.8

Розподіл температури газу, що проходить через теплообмінник показано на рис. 5. Координатою x задано положення вздовж теплообмінника у напрямку руху газу.

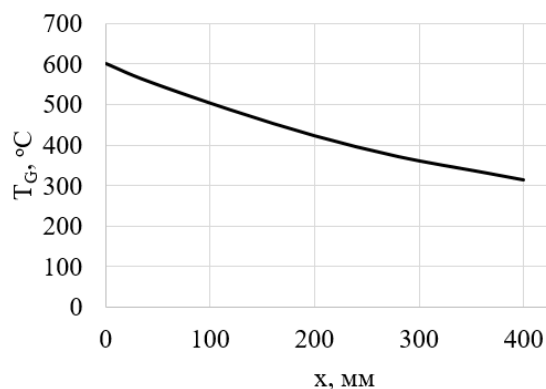


Рис. 5. Розподіл температури газу всередині гарячого теплообмінника термоелектричного генератора (для конструкції теплообмінника, заданої параметрами, наведеними у табл. 1)

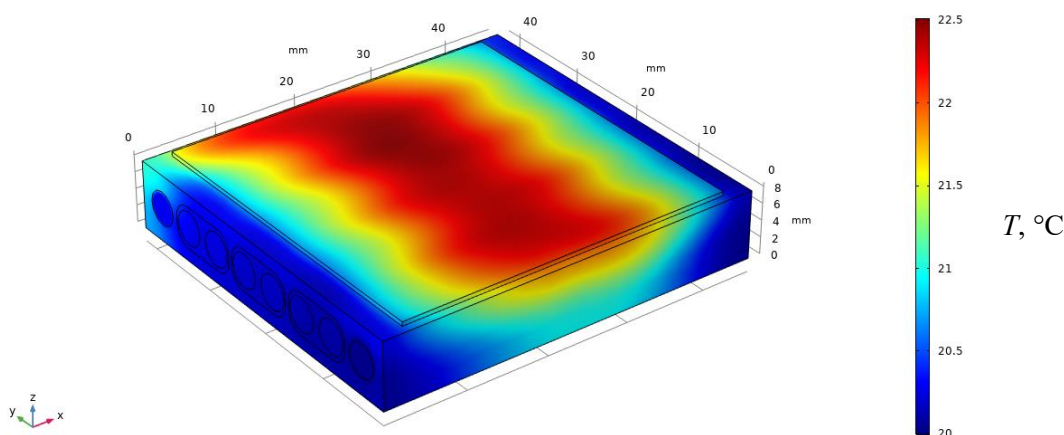


Рис. 6. Приклад розподілу температур у холодному теплообміннику генератора

Для визначення розподілу температур в холодних теплообмінниках нагрівника (рис. 6) розглядався процес передачі теплової потужності від термоелектричного модуля до системи обігріву транспортного засобу шляхом теплообміну між холодною стороною термобатарей і потоком теплоносія, який циркулює в каналах холодного теплообмінника з швидкістю v та температурами $T_{вх.}$ і $T_{вих.}$ відповідно на вході та виході з теплообмінника. На рис. 6 показано випадок теплообмінника з

діаметром каналів 4 мм при витраті теплоносія – 0.05 м³/год. На рис. 7, 8 також наведено розподіли швидкості та температури теплоносія у каналі теплообмінника.

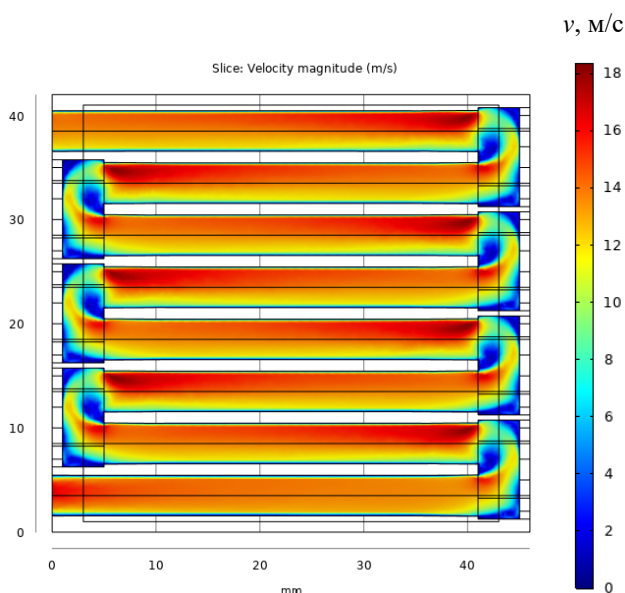


Рис. 7. Приклад розподілу швидкості теплоносія у холодному теплообміннику термоелектричного генератора

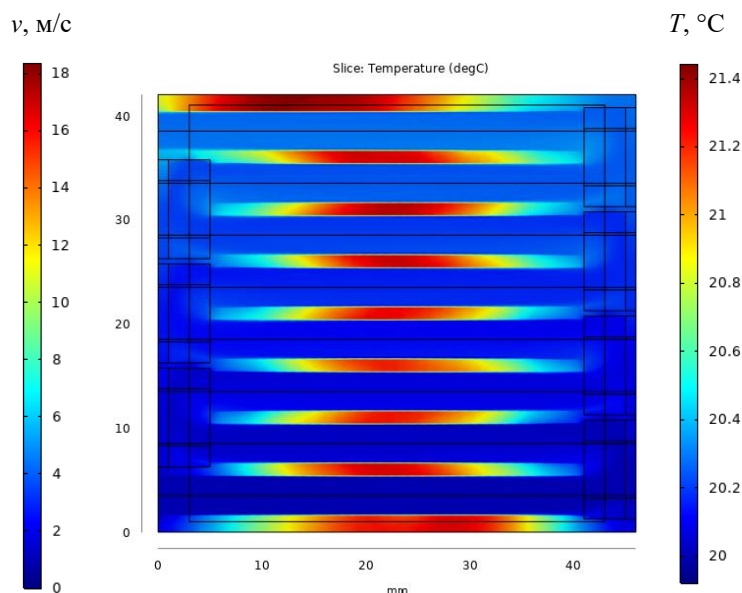


Рис. 8. Приклад розподілу температури теплоносія у холодному теплообміннику термоелектричного генератора

В результаті моделювання отримано залежності перепаду температур між входом і виходом з холодних теплообмінників від геометрії каналів та від витрати теплоносія (рис. 9).

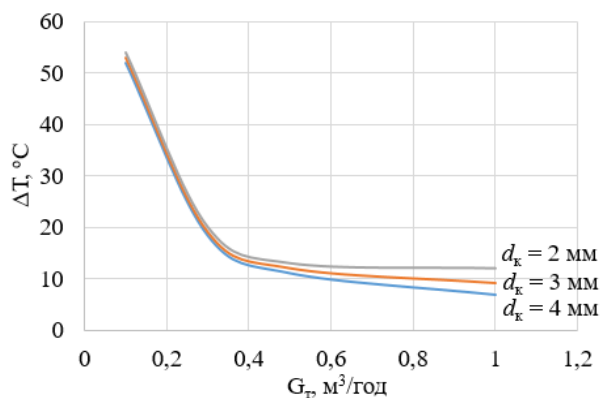


Рис. 9. Залежність перепаду температур ΔT між входом і виходом з системи холодних теплообмінників від витрати теплоносія G_m та діаметра каналів d_k

Для випадку системи теплообмінників, яка містить 40 індивідуальних теплообмінників з діаметром каналів 4 мм, об'єднаних у один гідравлічний контур двома послідовними ланками по 20 шт., для забезпечення необхідних робочих температур холодної сторони модуля (30 – 50°C) витрата теплоносія, що прокачується через систему, повинна складати 0.5 – 0.7 м³/год.

Отримані результати стали основою для розробки конструкції термоелектричного генератора електричною потужністю до 350 Вт, якої вистачатиме для живлення електричною енергією передпускових нагрівників типу PRONHEAT M90 24V (з корисною тепловою потужністю 26 кВт та споживаною електричною потужністю до 230 Вт) або ОЖД30.8106010 (з корисною тепловою потужністю 30 кВт та споживаною електричною потужністю до 140 Вт). Така система з врахуванням

теплової енергії термоелектричного генератора (близько 10 кВт) буде еквівалентною за тепловою потужністю – 36 – 40 кВт (але автономною) і дозволить замінити передпусковий нагрівник типу ПЖД-44Ш (з корисною тепловою потужністю 37 кВт та споживаною електричною потужністю до 340 Вт), що широко використовується у цивільній та військовій техніці великої потужності.

Висновки

1. Побудовано фізичну, математичну та комп'ютерну моделі термоелектричного генератора для джерела тепла та електрики для транспортних засобів великої потужності. Комп'ютерним моделюванням визначено оптимальні конструкції теплообмінників систем підведення та відведення тепла, які дозволяють забезпечити необхідний режим роботи термоелектричних модулів.
2. Розроблено конструкцію термоелектричного генератора електричною потужністю до 350 Вт та тепловою – до 10 кВт. У поєднанні з передпусковим нагрівником тепловою потужністю 25-30 кВт, генератор утворюватиме автономну систему передпускового розігріву з тепловою потужністю до 40 кВт. Така система може замінити еквівалентний за потужністю передпусковий нагрівник та не потребуватиме при роботі використання електричної енергії акумулятора.

Література

1. Техническая эксплуатация автомобилей: Учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и дополн. / Е.С. Кузнецов, А.П. Болдин, В.М. Власов и др. - М.: Наука, 2001, 535 с.
2. Резник Л.Г., Ромалис Г.М., Чарков С.Т. Эффективность использования автомобилей в различных условиях эксплуатации. М.: Транспорт, 1989. – 128 с.
3. Пат. (UA) на винахід № 102303 МПК F01N 5/00 H01L 35/00. Термоелектричне джерело живлення для автомобіля / Анатичук Л.І., Михайловський В.Я. – Опубл. 25.06.2013, бюл. №12, Заявка u2011 13957 від 28.11.2011.
4. Пат. (UA) №72304. МПК: F01N 5/00; H01L35/00. Автомобільний обігрівач з термоелектричним джерелом живлення / Анатичук Л.І., Михайловський В.Я. – Опубл. 10.08.2012, бюл. №15, Заявка u2012 02055 від 23.02.2012.
5. Пат. (UA) №124999. МПК: F02N 19/10; H01L35/00. Автомобільний обігрівач з термоелектричним джерелом живлення / Максимук М.В. – Опубл. 25.04.2018, бюл. №8, Заявка u2017 11819 від 04.12.2017.
6. Михайловський В.Я., Максимук М.В. Рациональні потужності термогенераторів для передпускових нагрівачів транспортних засобів // Термоелектрика. – №4.– 2015. – С.65-74.
7. Максимук М.В. Проектування автомобільного передпускового джерела тепла з термоелектричним генератором. Дизельний варіант // Термоелектрика. – 2017. – С.32-43.
8. Л.І. Анатичук, В.В. Лисько. Про можливість використання термоелектричних генераторів для транспортних передпускових нагрівачів великих потужностей // Термоелектрика – 2019, №3. – С. 80-92.

Надійшли до редакції: 10.05.2021

Анатичук Л.І. *акад. НАН України*

Лисько В.В. *канд. физ.-мат. наук*

¹Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины, ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина, e-mail: anatyuch@gmail.com ;

²Черновицкий национальный университет им. Юрия Федьковича, ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58012, Украина

КОМПЬЮТЕРНОЕ ПРОЕКТИРОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ГЕНЕРАТОРА ДЛЯ ИСТОЧНИКА ТЕПЛА И ЭЛЕКТРИКИ ДЛЯ ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВ БОЛЬШОЙ МОЩНОСТИ

Рассмотрена физическая модель термоэлектрического генератора для автономной системы предпускового разогрева транспортных средств большой мощности. Путем компьютерного проектирования определены конструкции теплообменников систем подвода и отвода тепла, позволяющие обеспечить оптимальный режим работы термоэлектрических модулей. Разработана конструкция термоэлектрического генератора электрической мощностью до 350 Вт, которой будет хватать для питания электрической энергией предпусковых отопителей тепловой мощностью 25-30 кВт. Такая система, с учетом тепловой энергии термоэлектрического генератора, будет эквивалентна более мощным предпусковым отопителям (36 – 40 кВт), но не потребует при работе использования электрической энергии аккумулятора. Библ. 8, рис. 9. Табл. 1.

Key words: preheater, thermoelectric generator, physical model, computer simulation.

Anatychuk L.I., *acad. National Academy
of Sciences of Ukraine*^{1,2}

Lysko V.V., *cand. phys.-math. sciences*^{1,2}

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1 Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine,
e-mail: anatyach@gmail.com;

²Yu.Fedkovych Chernivtsi National University,
2, Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58012, Ukraine;

COMPUTER DESIGN OF A THERMOELECTRIC GENERATOR FOR HEAT AND ELECTRICITY SUPPLY TO HEAVY-DUTY VEHICLES

The physical model of the thermoelectric generator for the autonomous system of pre-heating of high-power vehicles is considered. The design of heat exchangers of heat supply and exhaust systems, which allow to ensure the optimal mode of operation of thermoelectric modules, has been determined by computer design. The design of a thermoelectric generator with an electric power of up to 350 W has been developed, which will be enough to supply electric energy to preheaters with a thermal power of 25-30 kW. Such a system, taking into account the thermal energy of the thermoelectric generator, will be equivalent to more powerful preheaters (36 - 40 kW), but will not require the use of battery electricity. Bibl. 8, Fig. 9, Table. 1.

Key words: starting heater, thermoelectric generator, physical model, computer simulation.

References

1. Kuznetsov E.S., Boldin A.P., Vlasov V.M., et al. (2001). *Tekhnicheskaia ekspluatatsia avtomobilei. Uchebnik dlia vuzov. 4-e izdaniie, pererabotannoie i dolnennoie [Technical maintenance of automobiles College textbook. 4th ed., revised and enlarged]*. Moscow: Nauka [in Russian].
2. Reznik L.G., Romalis G.M., Charkov S.T. (1989). *Effektivnost ispolzovaniia avtomobilei v razlichnykh usloviakh ekspluatatsii [The efficiency of using automobiles in different operating conditions]*. Moscow: Transport [in Russian].
3. *Patent UA № 102303* (2013) L.I. Anatyshuk, V.Ya. Mykhailovsky. Thermoelectric supply for automobile (in Ukrainian).
4. *Patent UA № 72304* (2012). L.I. Anatyshuk, V.Ya. Mykhailovsky. Automobile heater with a thermoelectric supply (in Ukrainian).
5. *Patent UA № 124999*. (2018). M.V. Maksimuk. Automobile heater with a thermoelectric heat source (in Ukrainian).
6. Mykhailovsky V.Ya., Maksimuk M.V. (2015). Rational powers of thermal generators for starting pre-heaters of transport means. *J. Thermoelectricity*, 4, 65-74.
7. Maksimuk M.V. (2017). Design of automobile starting heat source with a thermoelectric generator. Diesel variant. *J. Thermoelectricity*, p. 32-43.
8. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. (2019). On the possibility of using thermoelectric generators for high-power transport starting pre-heaters. *J. Thermoelectricity*, 3, 80-92.

Submitted 10.05.2021

Дмитриченко М.Ф. доктор техн. наук

Гутаревич Ю.Ф. доктор техн. наук

Трифонов Д.М. канд. техн. наук

Сирота О.В. канд. техн. наук

Шуба Е.В. канд. техн. наук

Національний транспортний університет
вул. М. Омеляновича-Павленка, 1, м. Київ,
01010, Україна, e-mail: d.trifonov@ntu.edu.ua

ПРО ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ОХОЛОДЖУВАЧІВ ДЛЯ ПІДТРИМАННЯ ОПТИМАЛЬНОЇ ТЕМПЕРАТУРИ ПОВІТРЯ У ВПУСКНОМУ КОЛЕКТОРІ ДВИГУНА ВНУТРІШНЬОГО ЗГОРАННЯ З МЕТОЮ ПІДВИЩЕННЯ ЙОГО ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК

У статті розглядається проблема, пов'язана з підвищенням ефективності експлуатації автомобільного транспорту в умовах високих температур оточуючого повітря, обґрунтовується необхідність прийняття спеціальних заходів для підтримання оптимальної температури повітря на впуску двигуна. За результатами аналізу встановлено, що значний вплив на ефективність роботи двигуна внутрішнього згорання здійснює температура оточуючого повітря. Запропоновано використання термоелектричної системи, яка дозволяє забезпечити підтримання оптимальної температури у впускному колекторі з метою підвищення експлуатаційних характеристик двигуна. Наведено опис запропонованої термоелектричної системи та принцип її функціонування. Бібл. 11, рис. 4.

Ключові слова: двигун внутрішнього згорання, природно-кліматичні фактори, термоелектричний охолоджувач, експлуатаційні характеристики.

Вступ

Транспортна галузь є однією з базових галузей економіки України, має розвинуту мережу автомобільних шляхів, що створює необхідні передумови для задоволення потреб користувачів транспорту у наданні транспортних послуг та економічного розвитку національної економіки країни. Сучасний стан транспортної галузі не повною мірою відповідає сучасним вимогам ефективного впровадження енергозберігаючих технологій та забезпечення пріоритетності вимог екологічної безпеки, що обумовлено низьким рівнем впровадження сучасних технологій і реалізації інноваційної політики в транспортній галузі. У зв'язку з цим, проблема підвищення ефективності експлуатації автомобільного транспорту відноситься до числа особливо значимих, що підтверджується Національною транспортною стратегією України на період до 2030 року [1].

Аналіз попередніх досліджень

Сучасні конструкції систем впуску двигунів внутрішнього згорання (ДВЗ) за рахунок застосування різних конструктивних рішень, у першу чергу, забезпечують низьку концентрацію

шкідливих речовин у відпрацьованих газах і високі економічні показники. У той же час показники потужності ДВЗ відійшли на другий план, що викликано посиленням міжнародних стандартів екологічної безпеки і паливної економічності до автомобільного транспорту. Як відомо, експлуатаційні характеристики ДВЗ в різних режимах його роботи, екологічні та економічні показники залежать не тільки від вдосконалення конструкції двигуна, але і від ефективності згорання паливо повітряної суміші в циліндрах двигуна, що в свою чергу визначається її якісним і кількісним складом.

Вплив температури повітря на впуску на експлуатаційні характеристики ДВЗ досить широко висвітлено в роботах [2 – 6].

У роботах [7 – 9], за результатами проведених науково-дослідних робіт з визначення оптимальної температури повітря у впускному колекторі двигуна зазначається, що температура повітря, при якій забезпечуються оптимальні параметри робочого циклу двигуна, становить 40...60 °С. У реальних умовах експлуатації автомобіля підтримка такого температурного режиму повітря на впуску практично неможливо через вплив різних змінних факторів, перш за все природно-кліматичних і дорожніх, а також навантажувального, швидкісного і теплового режимів роботи ДВЗ. Крім того, турбокомпресор і інші технології, які забезпечують форсування двигуна також сприяють зростанню температури під капотом сучасного двигуна. У зв'язку з цим, температура повітря на впуску ДВЗ в залежності від умов експлуатації та кількості додаткового обладнання може коливатися в широких межах, що істотно впливає на робочий процес (погіршуються наповнюваність циліндрів паливо повітряної сумішшю і її якість) та тепловий баланс двигуна.

Слід зазначити, що електронні системи управління двигуном сучасних автомобілів, які оснащені різними датчиками для забезпечення оптимального складу паливоповітряної суміші, не зважаючи на свої технічні досконалості, не в повній мірі враховують вплив змінних факторів, які виявляються при експлуатації автомобіля. Наприклад, в умовах жаркого клімату температура повітря у впускному колекторі при роботі двигуна в режимах холостого ходу і часткових навантажень підвищується до 80 °С і вище. [10] Аналіз змін глобальної температури щодо середніх температур 1951-1980 років, свідчить, що тривалість періодів аномально високої температури значно зросла в середньому за останні десятиліття в зв'язку з глобальними кліматичними тенденціями (рис. 1).

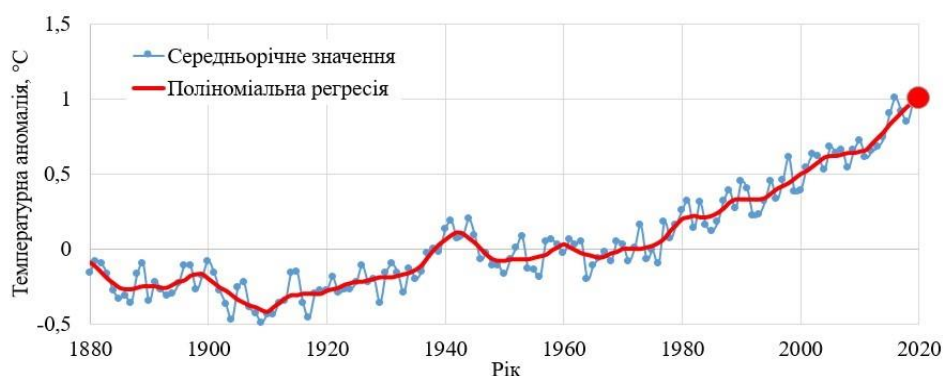


Рис. 1. Глобальний індекс температури суші і океану [11]

Охолодження повітря, зокрема, наддувочного дизелів з турбонадувом, широко застосовується для підвищення об'ємної ефективності двигуна за рахунок збільшення щільності повітря і поліпшення наповнення циліндрів. Зазвичай це робиться через теплообмінник типу «повітря/повітря». В якості охолоджувального теплоносія (холодоносія) використовується навколишнє повітря, в зв'язку з чим ступень охолодження повітря, яке надходить в двигун строго пов'язана з температурою навколишнього середовища. Рекордно високі температури навколишнього

середовища останніх років призводять до значного зниження ефективності штатного теплообмінника і, як наслідок, до значного підвищення температури на впуску, що призводить до зниження ефективності експлуатації автомобільного транспорту (зокрема його енергетичних показників).

Тому одним з перспективних шляхів спрямованих на підвищення експлуатаційних характеристик автомобільного транспорту в умовах високих температур навколишнього середовища є забезпечення оптимальної температури повітря на впуску ДВЗ.

У зв'язку з цим виникає необхідність в розробці методів і пристроїв, з урахуванням сучасних технологічних рішень, для забезпечення оптимальної температури повітря що надходить у двигун, з метою забезпечення приготування оптимального складу паливо повітряної суміші і її кількості в залежності від режимів його роботи.

Для вирішення зазначеної задачі авторами статті запропонована термоелектрична система типу «повітря-повітря» (рис. 2) що забезпечує автоматичне підтримання оптимальної температури повітря у впускному колекторі двигуна при експлуатації транспортного засобу в умовах високих температур оточуючого повітря або високому навантаженні на двигун.

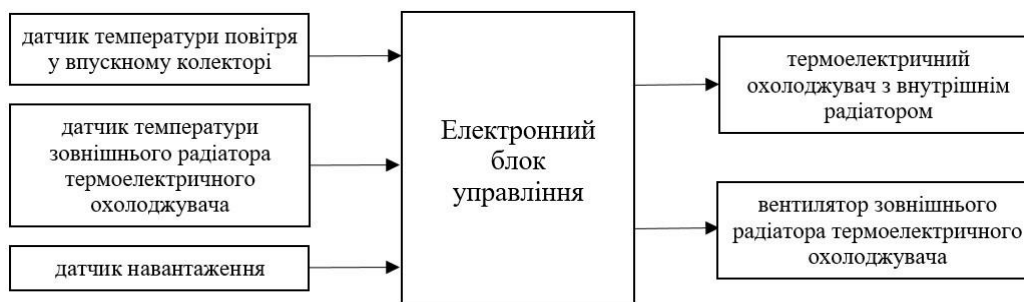


Рис. 2. Структурна схема запропонованої термоелектричної системи

Електронний блок управління забезпечує підтримання (стабілізацію) оптимальної температури повітря у впускному колекторі шляхом управління термоелектричним охолоджувачем (ТЕС - Thermoelectric Cooler) і вентилятором зовнішнього радіатора ТЕС з одночасним відстеженням і відображенням робочого стану і параметрів системи. Стабілізація температури здійснюється шляхом зміни електричної потужності, яка подається на ТЕС.

Результати досліджень

Запропонована термоелектрична система (рис. 3) складається з ДВЗ, впускного колектора, повітроочисника, електронного блока управління, термоелектричного перетворювача з внутрішнім і зовнішнім радіаторами, датчика температури зовнішнього радіатора, вентилятора зовнішнього радіатора, датчика температури повітря у впускному колекторі, датчика навантаження.

Основним елементом запропонованої термоелектричної системи є термоелектричний модуль, що складається з термоелектричного перетворювача, принцип дії якого заснований на ефекті Пельтьє. Найбільш значущими особливостями термоелектричних охолоджуючих модулів є: здатність охолоджувати об'єкт нижче температури оточуючого повітря, достатньо точне регулювання температури і невеликі масогабаритні розміри. Застосування термоелектричних модулів часто пропонує просте рішення складних технічних задач управління тепловою енергією і забезпечує суттєві переваги перед альтернативними технологіями.

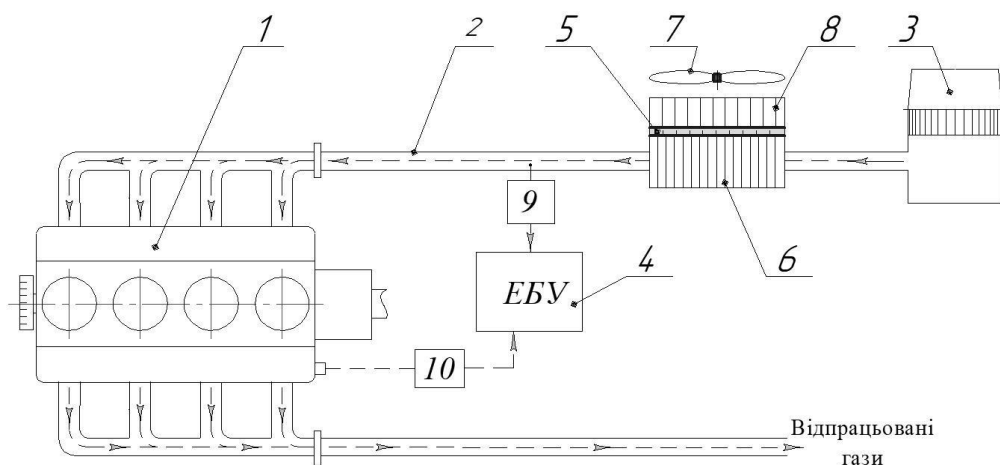


Рис. 3. Конструктивна схема запропонованої термоелектричної системи: 1-ДВЗ, 2 - впускний колектор, 3 - повітроочисник, 4 - електронний блок управління, 5 - термоелектричний перетворювач, 6 - внутрішній (охолоджуючий) радіатор, 7 - вентилятор зовнішнього радіатора, 8 - зовнішній радіатор з датчиком температури, 9 - датчик температури повітря у впускному колекторі, 10 - датчик навантаження.

Принцип функціонування запропонованої термоелектричної системи полягає в наступному: під час роботи двигуна на електронний блок управління надходять сигнали від датчиків температур повітря у впускному колекторі і зовнішнього радіатора термоелектричного охолоджувача та датчика навантаження. В залежності від рівня цих сигналів електронний блок управління плавно змінюючи потужність на термоелектричному перетворювачі забезпечує необхідну температуру внутрішнього (охолоджуючого) радіатора.

З метою недопущення зниження ефективності термоелектричної системи, деградації термоелектричного модуля і виходу його з ладу при перевищенні допустимої температури нагріву гарячої сторони термоелектричного перетворювача, електронний блок забезпечує управління вентилятором зовнішнього радіатора (вмикання та вимикання), що полегшує передачу теплоти від гарячої поверхні ТЕС в підкапотний простір автомобіля.

Запропонована термоелектрична система забезпечує наступні режими функціонування:

- в умовах оптимальної температури повітря у впускному колекторі повітря з повітроочисника через відключений термоелектричний перетворювач та впускний колектор потрапляє в циліндри двигуна;
- в умовах перевищення оптимальної температури повітря у впускному колекторі, або в режимах розгону та повного навантаження електронний блок управління підключає термоелектричний перетворювач до бортової мережі, що призводить до зниження температури внутрішнього радіатора, при цьому відбувається зниження температури повітря у впускному колекторі внаслідок теплообміну повітря з повітроочисника з внутрішнім радіатором термоелектричного перетворювача. В залежності від рівня сигналу датчика температури повітря у впускному колекторі електронний блок управління плавно змінюючи потужність на термоелектричному перетворювачі забезпечує необхідну температуру внутрішнього радіатора, що призводить до поліпшення експлуатаційних характеристик ДВЗ.

На кафедрі двигунів і теплотехніки Національного транспортного університету виготовлено експериментальний зразок запропонованого термоелектричного пристрою (рис. 4) і проведені його функціональні випробування з метою оцінки можливої ефективності запропонованого підходу до вирішення вищезазначеної задачі.



Рис. 4. Експериментальний зразок запропонованого пристрою встановлений на двигун VW BBU

Функціональні дослідження з забезпечення оптимальної температури повітря на впуску двигуна в умовах високих температур оточуючого повітря проведені в лабораторії випробувань двигунів Національного транспортного університету. Експериментальна установка (рис. 4) складається з двигуна VW

BBU встановленого на обкатувально-гальмівному стенді, робочого зразка запропонованого термоелектричного пристрою, електронних термометрів з дистанційними датчиками, металокерамічного нагрівального елемента, що забезпечує нагрів повітря на впуску близько 60 °С.

За результатами першого етапу експериментальних досліджень підтверджена можливість застосування запропонованого авторами підходу до реалізації енергоефективних технологій на автомобільному транспорті. Використання термоелектричної системи, робота якої ґрунтується на ефекті Пельтьє, дозволяє забезпечити зниження і підтримання заданої температури повітря у впускному колекторі

В подальшому заплановано проведення розрахункових досліджень з метою визначення кількості термоелектричних модулів та необхідної площі повітряних теплорозсіюючих радіаторів термоелектричного модуля для забезпечення необхідної температури повітря у впускному колекторі та експериментальних – з метою визначення очікуваної ефективності застосування запропонованого пристрою для поліпшення експлуатаційних характеристик ДВЗ в умовах високих температур оточуючого повітря та повних навантажень.

Висновки

1. За результатами проведених досліджень запропонована термоелектрична система, що забезпечує стабілізацію оптимальної температури повітря в автоматичному режимі у впускному колекторі двигуна при експлуатації транспортного засобу в умовах високих температур оточуючого повітря або високому навантаженні на двигун.
2. Виходячи з вимог до систем термостатування, таких як автоматичне підтримання в заданому об'ємі заданої температури з певною точністю незалежно від її зміни в навколишньому середовищі, невеликі масогабаритні розміри, короткий час виходу на режим функціонування, низьке енергоспоживання авторами запропоновано застосування термоелектричних охолоджувачів, робота яких ґрунтується на ефекті Пельтьє.
3. Запропонований пристрій має компактний форм-фактор порівняно з іншими технологіями, є простим у реалізації та здатним забезпечувати необхідні конструктивно-експлуатаційні характеристики, є екологічно чистим та не вимагає технічного обслуговування.

4. За результатами функціональних випробувань робочого зразка виготовленого на кафедрі двигунів і теплотехніки Національного транспортного університету підтверджена можливість застосування запропонованої термоелектричної системи для зниження температури повітря у впускному колекторі в умовах високих температур навколишнього середовища.

Література

1. Про схвалення Національної транспортної стратегії України на період до 2030 року. Розпорядження Кабінету Міністрів України № 430-р від 30 травня 2018 р.
2. Шабалин Д.В. Влияние температуры наддувочного воздуха на рабочий процесс дизельного двигателя Д.В. Шабалин, Е.С. Терещенко Вестник СибАДИ, выпуск 2 (24), 2012 с. 91-95.
3. Dmytrychenko M.F., Gutarevych Y.F., Trifonov D.M., Syrota O.V., Shuba E.V. (2018). On the prospects of using thermoelectric generators with the cold start system of an internal combustion engine with a thermal battery. J.Thermoelectricity, 4, p. 49-54.
4. Dmytrychenko M.F., Gutarevych Y.F., Trifonov D.M., Syrota O.V. (2020). The use of thermoelectric energy converters to reduce the influence of natural and climatic factors on the technical readiness of a vehicle. J.Thermoelectricity, 3, p. 56-68.
5. Dmytrychenko M., Gutarevych Y., Shuba Y., Syrota O., Trifonov D., Matijošius J. (2020) Improvement of Fuel Economy and Starting Properties of the Diesel Engine by Heating the Air at the Inlet. TRANSBALTICA XI: Transportation Science and Technology, p. 494-503.
6. Birtok-Băneasă C, Rațiu S, Neput T (2017) Influence of intake air temperature on internal combustion engine operation, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. Materials Science and Engineering 163 012039.
7. Карнаузов В.Н. Оптимизация мощности нагревательного элемента для поддержания оптимальной температуры воздуха во впускном коллекторе ДВС // Электронный научный журнал: Современные проблемы науки и образования. 2014. № 3.
8. Карнаузова И.В. Определение оптимальной температуры воздуха во впускном коллекторе двигателя // Вестник СибАДИ. 2014. № 3 (37). С. 7 – 12.
9. Каримходжаев Н., Дадабоев Р.М., Рахмонов А.Ф. Влияние условий эксплуатации на износостойкость двигателя и его деталей // Universum: технические науки: электрон. научн. журн. 2021. 4(85).
10. Акунов Б.У. Влияние температуры воздуха во впускном коллекторе двигателя на длительность импульса открытия форсунки при эксплуатации автомобиля в различных условиях // Б.У. Акунов, К.Дж. Касымбеков Вестник СибАДИ. 2019. № 1 (65). с. 32-39.
11. Global climate change. <https://climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature/>.

Надійшли до редакції: 13.05.2021

Дмитриченко М.Ф. доктор техн. наук

Гутаревич Ю.Ф. доктор техн. наук

Трифонов Д.М. канд. техн. наук

Сирота О.В. канд. техн. наук

Шуба Э.В. канд. техн. наук

Национальный транспортный университет
ул. М. Емельяновича-Павленко, 1, г. Киев,
01010, Украина, e-mail: d.trifonov@ntu.edu.ua

О ПЕРСПЕКТИВАХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ОХЛАДИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПОДДЕРЖАНИЯ ОПТИМАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ВОЗДУХА ВО ВПУСКНОМ КОЛЛЕКТОРЕ ДВИГАТЕЛЯ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ

В статье рассматривается проблема, связанная с повышением эффективности эксплуатации автомобильного транспорта в условиях высоких температур окружающего воздуха, обосновывается необходимость принятия специальных мер по поддержанию оптимальной температуры воздуха на впуске двигателя. По результатам анализа установлено, что большое влияние на эффективность работы двигателя внутреннего сгорания оказывает температура окружающего воздуха. Предложено использование термоэлектрической системы, позволяющей обеспечить поддержание оптимальной температуры во впускном коллекторе с целью повышения эксплуатационных характеристик двигателя. Представлено описание предлагаемой термоэлектрической системы и принцип ее функционирования. Библи. 11, рис. 4.

Ключевые слова: двигатель внутреннего сгорания, природно-климатические факторы, термоэлектрический охладитель, эксплуатационные характеристики.

M.F. Dmitrichenko, D.Sc. (Tech)

Yu.F. Gutarevich, D.Sc. (Tech)

D.M. Trifonov, Cand.Sc. (Tech)

O.V. Sirota, Cand.Sc. (Tech)

E.V. Shuba, Cand.Sc.(Tech)

National Transport University, 1, M.Omelianovycha-Pavlenka Str.,
Kyiv, 01010, Ukraine, e-mail: d.trifonov@ntu.edu.ua

ON THE PROSPECTS OF USING THERMOELECTRIC COOLERS TO MAINTAIN OPTIMAL AIR TEMPERATURE IN THE INTAKE MANIFOLD OF INTERNAL COMBUSTION ENGINE FOR IMPROVING ITS PERFORMANCE CHARACTERISTICS

The paper deals with the problem associated with increasing the efficiency of the operation of road transport in conditions of high ambient temperatures, substantiates the need to take special measures to maintain the optimum air temperature at the engine inlet. According to the results of the analysis, it is established that the ambient temperature has a significant impact on the efficiency of the internal combustion engine. The use of a thermoelectric system is proposed, which makes it possible to maintain the optimum temperature in the intake manifold in order to improve the performance of the engine. Descriptions of the proposed thermoelectric system and the concept of its operation are presented. Bibl. 11, Fig. 4.

Key words: internal combustion engine, natural and climatic factors, thermoelectric cooler, performance characteristics.

References

1. Pro shvalennia natsionalnoi transportnoi strategii Ukrainy na period do 2030 roku [Approval of the National Transport Strategy of Ukraine for the period up to 2030]. *Order of the Cabinet of Ministers of Ukraine No. 430-r issued on May 30, 2018* [in Ukrainian].
2. Shabalin D.V., Tereshchenko E.S. (2012). Vliianiie temperatury nadduvochnogo vozduha na rabochii process dizelnogo dvigatel'ia [Influence of charge air temperature on diesel engine operation]. *Vestnik SibADI*, 2 (24), 91-95 [in Russian].
3. Dmytrychenko M.F., Gutarevych Y.F., Trifonov D.M., Syrota O.V., Shuba E.V. (2018). On the prospects of using thermoelectric generators with the cold start system of an internal combustion engine with a thermal battery. *J.Thermoelectricity*, 4, 49-54.
4. Dmytrychenko M.F., Gutarevych Y.F., Trifonov D.M., Syrota O.V. (2020). The use of thermoelectric energy converters to reduce the influence of natural and climatic factors on the technical readiness of a vehicle. *J.Thermoelectricity*, 3, 56-68.
5. Dmytrychenko M., Gutarevych Y., Shuba Y., Syrota O., Trifonov D., Matijošius J. (2020) Improvement of fuel economy and starting properties of the diesel engine by heating the air at the inlet. *TRANSBALTICA XI: Transportation Science and Technology*, p. 494-503 [in Russian].
6. Birtok-Băneasă C, Rațiu S, Hepuț T (2017). Influence of intake air temperature on internal combustion engine operation, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. Materials Science and Engineering* 163 012039.
7. Karnaukhov V.N. (2014). Optimizatsiia moshchnosti nagrevatelnogo elementa dlia podderzhaniia optimalnoi temperatury vozdukha vo vpusknom kollektore DVS [Optimization of the power of the heating element to maintain the optimum air temperature in the intake manifold of the internal combustion engine] *Electronic scientific journal: Modern Problems of Science and Education*, 3.
8. Karnaukhova I.V. (2014). Opredeleniie optimalnoi temperatury vozdukha vo vpusknom kollektore dvigatel'ia [Determining the optimum air temperature in the engine intake manifold]. *Vestnik SibADI*, 3(37), 7 – 12 [in Russian].
9. Karimkhodzhaev N., Dadaboyev R.M., Rakhmonov A.F. (2021). Vliianiie uslovii ekspluatatsii na iznosostoičnost dvigatel'ia i ego detalei [Influence of operating conditions on the wear resistance of the engine and its parts]. *Univsum: Technical Sciences: electronic scientific journal*, 4(85) [in Russian].
10. Akunov B.U., Kasymbekov K.J. (2019). Vliianiie temperatury vozdukha vo vpusknom kollektore dvigatel'ia na dlitelnost impul'sa otkrytiia forsunki pri ekspluatatsii avtomobilia v razlichnykh usloviyakh [Influence of air temperature in the engine intake manifold on the duration of the injector opening pulse during vehicle operation in various conditions]. *Vestnik SibADI*, 1(65), 32-39.
11. Global climate change. <https://climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature/>.

Submitted: 13.05.2021

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ СТАТТІ

До опублікування у фаховому журналі приймаються наукові праці, які ніколи не друкувалися раніше. Стаття має бути написана на актуальну тему, містити результати глибокого наукового дослідження, новизну та обґрунтування наукових висновків відповідно до мети статті (поставленого завдання).

Матеріали, що публікуються в журналу, підлягають внутрішньому та зовнішньому рецензуванню, яке здійснюють члени редакційної колегії та міжнародної редакційної ради журналу або фахівці відповідної галузі. Рецензування проводиться конфіденційно, У разі негативної рецензії чи наявності суттєвих зауважень стаття може бути відхилена або повернута авторові (авторам) на доопрацювання. У випадку, коли автор (автори) не погоджується(ються) з думкою рецензента, за рішення редакційної колегії може бути проведене додаткове незалежне рецензування. Після внесення автором змін відповідно до зауважень рецензента статті підписується до друку.

Редакційна колегія має право на відмову у публікації рукописів, що містять опубліковані раніше дані, а також матеріалів, які не відповідають профілю журналу або матеріалів досліджень, що були проведені з порушенням етичних норм (наприклад, конфлікти між авторами чи між авторами і організацією, плагіат і т. ін.). Редакційна колегія журналу залишає за собою право редагувати та скорочувати рукописи без порушення авторського змісту. Відхилені рукописи авторам не повертаються.

Подання рукопису до журналу

Рукопис статті подається до редакції журналу в паперовому варіанті у двох примірниках та в електронному вигляді на електронному носії (диск, флешка). Електронний варіант статті повинен повністю відповідати паперовому варіанту. Рукопис має бути підписаний всіма співавторами або відповідальним представником.

В окремих випадках допускається замість електронного носія (диск, флешка) направляти статтю електронною поштою.

Рукописи подаються англійською мовою для англомовних авторів. Для російськомовних та україномовних авторів - англійською мовою і, відповідно, російською чи українською. Формат сторінок А4. Кількість сторінок – не більше 15 (разом з літературою та розширеними анотаціями). За узгодженням з редакцією число сторінок може бути збільшено.

До рукопису додається:

- 1.Офіційний лист-направлення, підписаний керівником установи, де виконувалась робота.
2. Ліцензійний договір про передачу авторського права (форму договору можна отримати в редакції журналу або завантажити з сайту журналу – Договір.pdf). Ліцензійний договір набуває чинності після прийняття статті до друку. Підписання ліцензійного договору автором(ами) означає, що вони ознайомлені і згодні з умовами договору.
3. Відомості про кожного з авторів – прізвище, ім'я, по-батькові повністю, посада, місце роботи, вчене звання, вчена ступінь, контактна інформація (телефон, адреса електронної пошти), код ORCID (за наявності). Відомості про авторів подаються:
авторами з України трьома мовами – українською, російською та англійською;
авторами з країн СНД двома мовами – російською та англійською;
авторами з далекого зарубіжжя – англійською мовою.
4. Носій інформації з текстом статті, рисунками, таблицями, відомостями про авторів в електронному вигляді.
5. Кольорова фотографія автора(ів). Чорно-білі фотографії редакція журналу не приймає. При числі авторів більше двох їх фотографії не наводяться.

Вимоги до оформлення статті

Стаття має бути структурована за такими розділами:

- *Вступ*. Містить постановку проблеми, актуальність обраної теми, аналіз останніх досліджень і публікацій, мета і завдання.

- *Виклад основного матеріалу* дослідження і отриманих результатів.

- *Висновки*, де підведені підсумки роботи і перспективи подальших досліджень у цьому напрямі.

- *Список використаної літератури*.

Перша сторінка статті містить інформацію:

1. у верхньому лівому куті – індекс УДК (для авторів з України та країн СНД);
2. прізвище(а) та ініціали, вчена ступінь та вчене звання автора(ів);
3. назва установи, де працює автор(и); поштова адреса, номер телефону, адреса електронної пошти автора(ів);
4. назва статті;
5. анотація до статті – не більше 1 800 знаків. Анотація повинна відображати послідовну логіку опису результатів та описувати основні цілі дослідження, підсумовувати найбільш значимі результати;
6. ключові слова – не більше 8-ми слів.

Текст статті друкується шрифтом Times New Roman розміром 11 пт, міжрядковий інтервал 1.2 на папері формату А4, вирівнювання по ширині. У статті не повинно бути переносів слів.

Параметри сторінки: «дзеркальні поля» верхнє поле – 2.5 см, нижнє поле – 2.0 см, всередині – 2,0 см, ззовні – 3,0 см, від краю до колонтитула верхнього та нижнього – 1.27 см.

Графічні матеріали, фотографії подаються кольоровими, як виняток чорно – білими, у форматах .orj чи .cdr, допускається у форматах .jpg чи .tif. За бажанням автора таблиці і частина тексту також можуть бути кольоровими.

Рисунки друкуються на окремих сторінках. Текст на рисунках повинен бути виконаний шрифтом 10 пт. На графіках одиниці виміру вказуються через кому. Рисунки нумеруються в порядку їх розташування в тексті, частини рисунків нумеруються літерами – а, б, .. На звороті рисунка олівцем пишеться назва статті, автор(автори), номер рисунка. Скановані рисунки і графіки вставляти не допускається.

Таблиці подаються на окремих сторінках та повинні бути виконані з використанням табличного редактора MSWord. Використання символів псевдографіки для оформлення таблиць недопустиме.

Формули необхідно набирати у редакторах формул Equation або MatType. Статті з формулами, вписаними від руки, до друку не приймаються. Необхідно давати визначення (дефініцію) величин, які вперше вживаються у тексті, а далі користуватись відповідним терміном.

Підписи до рисунків і таблиць друкуються в рукописі після списку літератури.

Список використаних літературних джерел наводиться у кінці статті. Посилання на літературні джерела нумеруються послідовно в порядку їх цитування у тексті статті. Посилання на неопубліковані та незавершені роботи недопустимі.

Увага! У зв'язку із включенням журналу до міжнародних бібліографічно-реферативних баз даних, список літератури має складатися з двох блоків: ЛІТЕРАТУРА і REFERENCES (ця вимога діє і для англomовних статей):

ЛІТЕРАТУРА – джерела мовою оригіналу, оформлені відповідно до українського стандарту бібліографічного опису ДСТУ 8302:2015. За допомогою VAK.in.ua (<http://vak.in.ua>) Ви можете

автоматично, швидко і легко оформити Ваш «Список використаних джерел» відповідно до вимог Державної атестаційної комісії (ДАК) України та оформити посилання на наукові джерела в Україні зрозуміло та уніфіковано. У цьому порталі полегшено процедури оформлення наукових джерел при написанні Ваших публікацій, дисертацій та інших наукових робіт.

REFERENCES – той же список літератури, транслітерований в романському алфавіті (рекомендації за міжнародним бібліографічним стандартом APA-2010, правила до оформлення транслітерованого списку літератури References на сайті <http://www.dse.org.ua>, розділ для авторів).

Для пришвидшення публікації статті просимо дотримуватись наступних правил:

- У верхньому лівому куті першої сторінки статті – індекс УДК;
- ініціали та прізвище авторів;
- науковий ступінь, учене звання;

з нового рядка шрифтом Times New Roman розміром 12 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по центру;

- назва організації, адреса (вулиця, місто, індекс, країна), електронна адреса авторів;

з нового рядка на 1 см нижче ініціалів та прізвища авторів шрифтом Times New Roman розміром 11 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по центру;

○ назва статті розміщується на 1 см нижче назви організації, заголовними буквами напівжирним шрифтом New Roman розмір 12 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по центру. Назва статті має бути конкретною і по можливості короткою;

- анотація розміщується на 1 см нижче назви статті шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, курсивом, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по ширині українською чи російською (для україномовних та російськомовних авторів відповідно) та англійською мовами;

- ключові слова розміщуються нижче анотації шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по ширині. Мова ключових слів відповідає мові анотації. Заголовок «Ключові слова» - шрифт Times New Roman, розмір 10 пт, напівжирний;

- основний текст статті розміщується на 1 см нижче анотації з абзацу 1 см, шрифт Times New Roman, розмір 11 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині;

формули набирають у редакторі формул шрифтами: Symbol, Times New Roman. Розмір шрифтів: «звичайний» - 12 пт, «крупний індекс» - 7 пт, «дрібний індекс» - 5 пт, «крупний символ» - 18 пт, «дрібний символ» - 12 пт). Формула розміщується по тексту, вирівнюється по центру і не повинна займати більше 5/6 ширини рядка, нумерація формул у круглих дужках справа;

- розмірності всіх величин, що використовуються в статті, подаються в системі СІ, використовувані символи повинні бути пояснені;

- рисунки розміщуються по тексту. Рисунки та фотографії повинні бути чіткими і контрастними; осі графіків - паралельними до країв листка, усуваючи тим самим можливість появи зрушення кутів при масштабуванні; рисунки у журнал подаються кольоровими, чорно-білі - редакція журналу не приймає;

- таблиці розміщують по тексту. Ширина таблиці повинна бути на 1 см менша ширини рядка. Над таблицею вказують її порядковий номер, вирівнювання по правому краю. Нумерація таблиць по всьому тексту статті наскрізна. Назва таблиці розміщується під її номером, вирівнювання по центру;

• список літератури наводять у кінці статті. Посилання на літературу вказують за текстом в квадратних дужках. Послідовність джерел у списку літератури має відповідати порядку їх згадування в тексті. Нижче наведені приклади різних типів посилань на літературу.

Приклади оформлення посилань на літературні джерела для ЛІТЕРАТУРИ

Статті в журналах

Анатичук Л.І., Михайловський В.Я., Максимук М.В., Андрусак І.С. Експериментальні дослідження термоелектричного автомобільного передпускового нагрівача на дизельному паливі. *Термоелектрика*. 2016. №4. С.84–94.

Книги

Анатичук Л.І. *Термоелементи и термоэлектрические устройства. Справочник*. Киев, Наукова думка, 1979. 768 с.

Патенти

Патент України № 85293. Анатичук Л.І., Лусте О.Я., Ніцович О.В. Термоелемент

Матеріали конференцій

Лисько В.В. *Современное состояние и ожидаемый прогресс в метрологии термоэлектрических материалов*. Матеріали XVII Міжнародного форуму по термоелектричеству (14-18 мая 2017, г. Белфаст), Черновці, 2017. 64 с.

Автореферати дисертацій

Кобиланський Р.Р. *Термоелектричні прилади для лікування захворювань шкіри.*: автореф. дис. фіз.-мат. наук. Чернівці, 2011. 20 с.

Приклади оформлення посилань на літературні джерела для REFERENCES

Статті в журналах

Gorskiy P.V. (2015). Ob usloviakh vysokoi dobrotnosti i metodika poiska perpektivny sverhreshetochny termoelektricheskikh materialov [On the conditions of high figure of merit and methods of search for promising superlattice thermoelectric materials]. *Termoelektrichestvo - J.Thermoelectricity*, 3, 5 – 14 [in Russian].

Книги

Anatychuk L.I. (2003). *Thermoelectricity. Vol.2. Thermoelectric power converters*. Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity.

Патенти

Patent of Ukraine № 85293. Anatychuk L. I., Luste O.Ya., Nitzovych O.V. Thermoelements [In Ukrainian].

Матеріали конференцій

Rifert V.G.. Intensification of heat exchange at condensation and evaporation of liquid in 5 flowing-down films. In: *Proc. of the 9th International Conference Heat Transfer*. May 20-25, 1990, Israel.

Автореферати дисертацій

Mashukov A.O. *Efficiency hospital state of rehabilitation of patients with color cancer*. Phd (Med.) Odesa, 2011 [In Ukrainian].