

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

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

№ 3

2020

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: 26.07.2020 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

Матеріалознавство

- Ромака В.А., Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Горинь А.М., Романів І.М., Пашкевич В.З., Горпенюк А.Я.* Дослідження енергетичних та кінетичних характеристик термоелектричного матеріалу $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ 5
- Меньшикова С.І., Рогачова Е.І.* Вплив відхилення від стехіометрії на теплопровідність полікристалів Bi_2Se_3 19

Конструювання

- Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Федорів Р.В.* Комп'ютерне моделювання цикличного температурного впливу на онкологічне новоутворення шкіри людини 29

Термоелектричні вироби

- Розвер Ю.Ю., Тінко Е. В.* Термоелектричний генератор з портативною пічкою 47
- Дмитриченко М.Ф., Гутаревич Ю.Ф., Трифанов Д.М., Сирота О.В.* Застосування термоелектричних перетворювачів енергії для зменшення впливу природно-кліматичних факторів на технічну готовність транспортного засобу 58
- Анатичук Л.І., Кузь Р.В.* Ефективність термоелектричних рекуператорів для раціональних температур джерел тепла 70

УДК 537.32; 538.93

Ромака В.А., док. тех. наук, професор¹

Стадник Ю.В., канд. хім. наук²

Ромака Л.П., канд. хім. наук²

Горинь А.М., канд. хім. наук²

Романів І.М., канд. хім. наук²,

Пашкевич В.З., канд. техн. наук¹

Гопернюк 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

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ТА КІНЕТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $TiCo_{1-x}Mn_xSb$

Досліджено кристалічну та електронну структури, температурні і концентраційні залежності питомого електроопору та коефіцієнта термо-ерс термоелектричного матеріалу $TiCo_{1-x}Mn_xSb$, $x = 0.01-0.10$, у діапазоні температур $T = 80-400$ К. Показано, що легування базового напівпровідника $TiCoSb$ атомами Mn супроводжується одночасним генеруванням структурних дефектів акцепторної та донорної природи та появою в забороненій зоні акцепторної ϵ_A (заміщення атомів Co на Mn) і донорних зон ϵ_D^1 та ϵ_D^2 різної природи. Співвідношення генерованих у $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ концентрацій іонізованих акцепторів і донорів визначає положення рівня Фермі ϵ_F та механізми електропровідності термоелектричного матеріалу. Бібл. 14, рис. 7.

Ключові слова: електронна структура, електроопір, коефіцієнт термоЕРС.

Вступ

Одним із способів отримання напівпровідникових термоелектричних матеріалів з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну є легування базового напівпровідника домішковими атомами, які генерують у кристалі структурні дефекти донорної і/або акцепторної природи. Це дозволяє цілеспрямовано змінювати значення питомої електропровідності σ , коефіцієнтів термо-ерс α і теплопровідності κ та отримувати максимальні значення термоелектричної добротності Z ($Z = \alpha^2\sigma/\kappa$) [1].

Нижче наведено результати досліджень нового напівпровідникового термоелектричного матеріалу $TiCo_{1-x}Mn_xSb$, $x = 0.01-0.10$, отриманого легуванням базового напівпровідника $TiCoSb$

(стр. тип $MgAgAs$, пр. група $Fm\bar{4}3m$ [2]) атомами Mn ($3d^54s^2$) шляхом заміщення Co ($3d^74s^2$). Ми очікували, що заміщення атомів Co на Mn генеруватиме у напівпровіднику $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ структурні дефекти акцепторної природи (атом Mn має менше $3d$ -електронів, ніж Co), що дозволить керувати положенням рівня Фермі ϵ_F та змінювати значення його кінетичних характеристик.

Автори [3] показали, що структура базового напівпровідника $TiCoSb$ є дефектною. Так, у кристалографічній позиції $4a$ атомів Ti присутні вакансії (Va) (~1%), а в тетраедричних пустотах структури, які займають ~24% об'єму елементарної комірки [2], розташовуються додаткові атоми Co^* (до ~1%). Тепер формула напівпровідника $TiCoSb$ трансформується у $(Ti_{0.99}Va_{0.01})Co(Co^*_{0.01})Sb$. Вакансії у позиції $4a$ атомів Ti генерують структурні дефекти акцепторної природи, а в забороненій зоні ϵ_g з'являється відповідна акцепторна зона ϵ_A . Додаткові атоми Co^* у тетраедричних пустотах структури напівпровідника генерують дефекти донорної природи, а в забороненій зоні ϵ_g з'являється донорна зона ϵ_D .

Описане вище пояснює природу механізму одночасного «априорного легування» базового напівпровідника $TiCoSb$ донорними та акцепторними домішками, що робить його сильнолегованим та сильнокомпенсованим [4]. Враховуючи, що рівень Фермі ϵ_F у $TiCoSb$ лежить у забороненій зоні між станами іонізованих донорів та акцепторів, то зміни у співвідношенні між ними, породжені, наприклад, режимами термічного відпалу зразків та їхнього охолодження, чистотою вихідних компонентів тощо, зумовлять зміну положення рівня Фермі ϵ_F як відносно домішкових зон, так і зон неперервних енергій. Саме з цієї причини за температур $T < 90$ К $TiCoSb$ є напівпровідником діркового типу провідності, на що вказують додатні значення коефіцієнта термоЕРС α , а за вищих температур основними носіями струму є електрони. Така залежність типу основних носіїв струму від температури свідчить також про різну глибину залягання енергетичних рівнів: акцепторні стани є більш дрібними і іонізуються за менших температур, ніж донорні.

Напівпровідникові термоелектричні матеріали на основі $TiCoSb$ досліджено у роботах [3-9]. Так, у напівпровідниках $Ti_{1-x}V_xCoSb$ та $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$ одночасно генеруються структурні дефекти акцепторної природи у вигляді вакансій у позиціях атомів Ti та Co , а зайняття атомами V чи Mo позиції $4a$ атомів Ti генерує дефекти донорної природи. Механізм одночасної появи акцепторів та донорів забезпечує напівпровідникові властивості $Ti_{1-x}V_xCoSb$ та $Ti_{1-x}Mo_xCoSb$. Легування $TiCoSb$ атомами Sc ($3d^14s^2$), уведеними шляхом заміщення атомів Ti ($3d^24s^2$), генерує у $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$ структурні дефекти акцепторної природи (атом Sc володіє меншим числом $3d$ -електронів, ніж Ti), а співвідношення дефектів донорної та акцепторної природи визначає положення рівня Фермі ϵ_F у забороненій зоні ϵ_g та механізми електропровідності.

Дослідження напівпровідникового термоелектричного матеріалу $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ виявило лінійну зміну значення періоду елементарної комірки $a(x)$, що свідчить про заміщення атомів Co на Ni . При цьому у кристалі генеруються донори, оскільки атом Co ($3d^74s^2$) володіє меншим числом $3d$ -електронів, ніж атом Ni ($3d^84s^2$). У термоелектричному матеріалі $TiCo_{1-x}Cu_xSb$ встановлена різна реакція структурних параметрів залежно від концентрації домішки.

Представлені результати дослідження кінетичних та енергетичних характеристик напівпровідникового твердого розчину $TiCo_{1-x}Mn_xSb$, $x=0.01-0.10$, а також їхнє співставлення з результатами моделювання електронної структури дозволить ідентифікувати механізми електропровідності для визначення умов синтезу термоелектричних матеріалів з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

Методики досліджень

Зразки $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ синтезовано шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів (вміст основного компонента не менше 99.9 мас. %) в електродуговій печі в інертній атмосфері з наступним гомогенізуючим відпалюванням впродовж 720 год за температури 1073 К. Надлишок 1–3 ваг. % *Sb* використано для компенсації втрат у ході електродугового плавлення. Хімічний та фазовий склад зразків контролювали за допомогою рентгенофазового (дифрактометр DRON-4.0, *FeK α* -випромінювання) та металографічного аналізів (електронний мікроскоп TESKAN VEGA 3 LMU, який оснащений рентгенівським аналізатором з енергодисперсійною спектроскопією (ЕДРС)). Структурні параметри зразків твердого розчину $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ розраховували за допомогою програми Fullprof Suite [10]. Моделювання електронної структури $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ проведено методом KKR (метод Коррінгі-Кона-Ростокера) у наближенні когерентного потенціалу CPA і локальної густини LDA [11]. Для розрахунків методом KKR використано ліцензоване програмне забезпечення AkaiKKR та SPR-KKR у наближенні LDA для обмінно-кореляційного потенціалу з параметризацією Moruzzi-Janak-Williams (MJW) [12]. Зона Бріллюена розбивалася на 1000 *k*-точок, які використовувались для моделювання енергетичних характеристик шляхом розрахунку DOS. Ширина енергетичного вікна складала 22 еВ і вибиралася так, щоб захопити всі напів-остовні (semi-core) стани *p*-елементів. При розрахунках методом лінійної МТ орбіталі використовували повний потенціал FP у представленні плоских хвиль. В якості обмінно-кореляційного потенціалу використовували наближення LDA з параметризацією MJW. Точність розрахунку положення рівня Фермі $\epsilon_F \pm 4$ меВ. Вимірювали температурні і концентраційні залежності питомого опору (ρ) та коефіцієнта термоЕРС (α) відносно міді $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ у діапазонах: $T=80-400$ К, $x=0.01-0.10$.

Дослідження структурних характеристик $TiCo_{1-x}Mn_xSb$

Мікросондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ встановив їхню відповідність вихідним складам шихти (рис. 1), а рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що дифрактограми зразків включно до складу $x=0-0.10$ індексуються у структурному типі *MgAgAs* і не містять слідів інших фаз (рис. 2а).

Структурні дослідження твердого розчину $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ виявили складний характер входження домішкових атомів *Mn* у матрицю напівпровідника. Оскільки атомний радіус *Mn* ($r_{Mn}=0.130$ нм) є більшим за такий у *Co* ($r_{Co}=0.125$ нм) логічним є збільшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ на ділянці концентрацій $x=0-0.05$ (рис. 2б). Така поведінка значення періоду $a(x)$ може свідчити про реалізацію твердого розчину заміщення $TiCo_{1-x}Mn_xSb$, коли в кристалографічній позиції 4*c* атомів *Co* генеруються структурні дефекти акцепторної природи. При цьому у забороненій зоні ϵ_g напівпровідника має утворитися домішкова акцепторна зона ϵ_A^{Mn} .

Однак поява екстремуму на залежності $a(x)$ $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ за $x=0.05$ та наступні зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ за $x > 0.05$ не вкладаються в логіку утворення твердого розчину заміщення, коли атоми *Co* заміщаються атомами *Mn*. Так, якби концентрація домішкових атомів *Mn* за $x=0.05$ була межею існування твердого заміщення (межею розчинності цих атомів у матриці напівпровідника), то значення періоду елементарної комірки $a(x)$ $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ не зазнавало б суттєвих змін. У той же час зменшення значень $a(x)$ $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ за $x > 0.05$ однозначно вказує на існування твердого розчину заміщення, але тепер домішкові атоми *Mn* займають іншу кристалографічну позицію. У даному контексті згадаємо результати дослідження напівпровідника $Ti_{1-x}V_xCoSb$ [8], де автори виявили факт одночасного зайняття домішковими атомами *V* ($3d^34s^2$) як кристалографічної позиції 4*a* атомів *Ti*, що генерувало у кристалі структурні дефекти донорної природи

(атом V містить більше число $3d$ -електронів, ніж атом Ti), так і позиції $4s$ атомів Co , що генерувало дефекти акцепторної природи (у V менше $3d$ -електронів, ніж у Co).

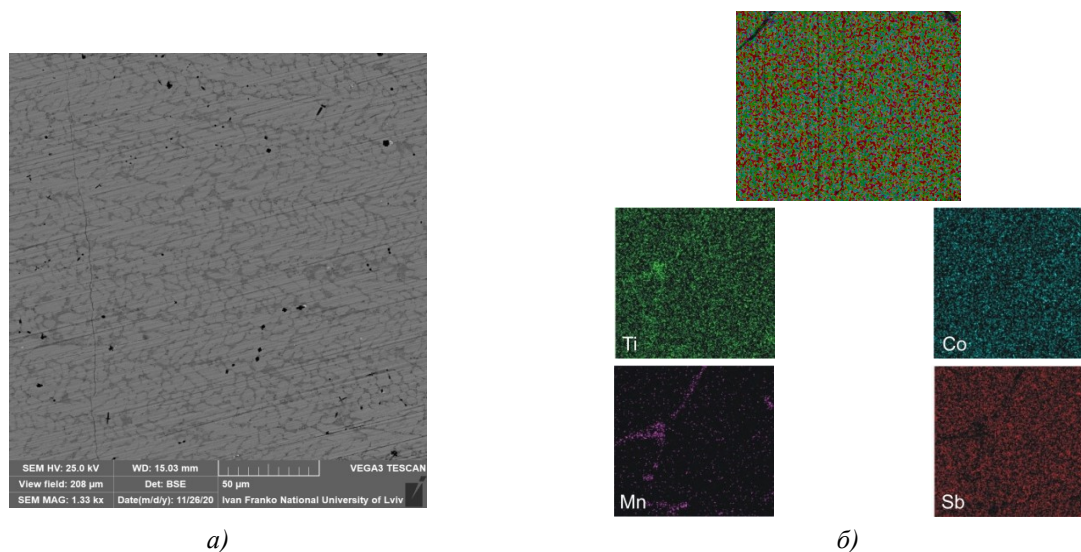


Рис. 1. Фотографія поверхні (а) та розподіл елементів (б) у зразку $TiCo_{0.95}Mn_{0.05}Sb$

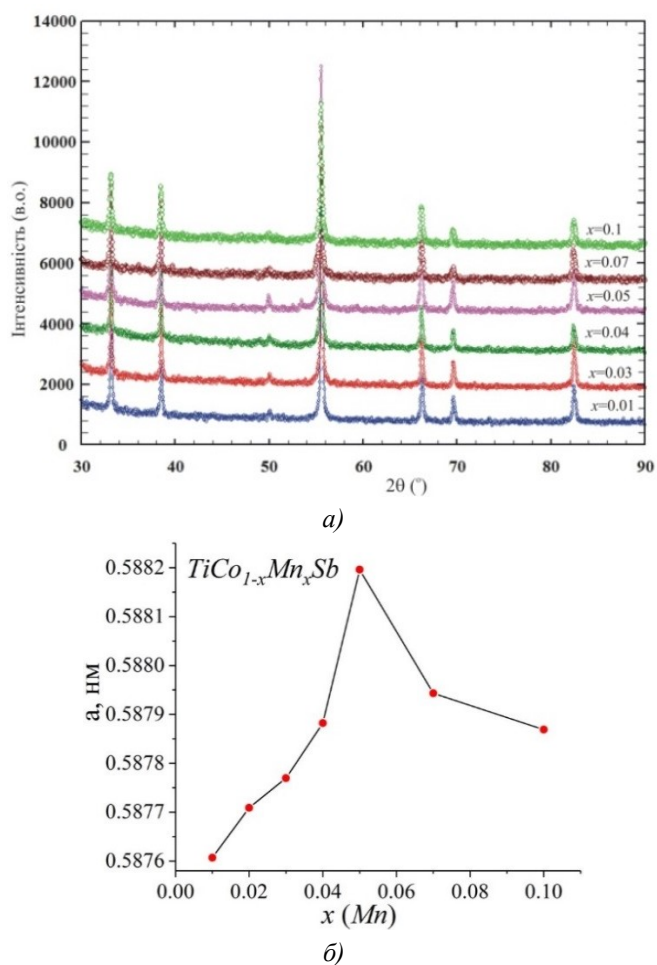


Рис. 2. Дифрактограми зразків (а) та зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ (б) $TiCo_{1-x}Mn_xSb$

Найбільш ймовірно у $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ за $x > 0.05$ є зайняття атомами Mn кристалографічної позиції $4a$ атомів Ti . Дійсно, беручи до уваги, що атомний радіус Mn є менший за такий у Ti ($r_{Ti} = 0.146$ нм), зрозумілим є зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ за $x > 0.05$ (рис. 2б). При цьому у кристалографічній позиції $4a$ генеруватимуться структурні дефекти донорної природи (атоми Mn володіють більшим числом $3d$ -електронів, ніж Ti), а в забороненій зоні ϵ_g напівпровідника $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ повинна утворитися домішкова донорна зона ϵ_D^{Mn} .

Можемо припустити, що в реальному кристалі $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ ці процеси відбуваються одночасно, однак швидкість заміщення тих чи інших атомів залежить від концентрації домішкових атомів Mn . За менших концентрацій атомів Mn ($x \leq 0.05$) вони в більшій мірі заміщають атоми Co , а за $x > 0.05$ – атоми Ti . У такому разі у $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ одночасно з різною швидкістю генеруються донори та акцептори, а напівпровідник є сильнолегованим та сильнокомпенсованим (СЛСКН) [13].

Однак, враховуючи незначну кількість домішкових атомів Mn , розчинених у матриці базового напівпровідника, а також недостатню точність рентгенівського методу дослідження структури, нам не вдалося зафіксувати будь-які інші структурні зміни.

Отже, проведені структурні дослідження напівпровідникового термоелектричного матеріалу $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ показали складний механізм входження домішки у матрицю напівпровідника. Результати експериментальних досліджень електрокінетичних властивостей $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ покажуть відповідність зроблених висновків реальним процесам у кристалі.

Дослідження електронної структури $TiCo_{1-x}Mn_xSb$

Для прогнозування поведінки рівня Фермі ϵ_F , ширини забороненої зони ϵ_g та кінетичних характеристик напівпровідника $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ розраховано розподіл густини електронних станів (DOS) (рис. 3) для упорядкованого варіанту структури, коли у кристалографічній позиції $4a$ атоми Ti заміщуються атомами Mn .

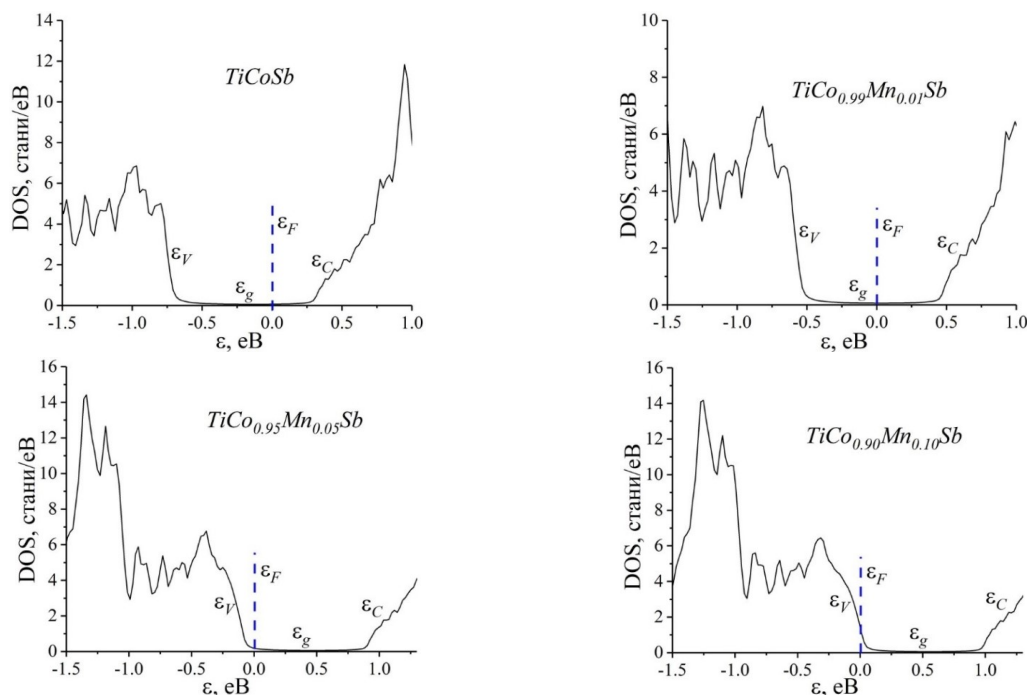
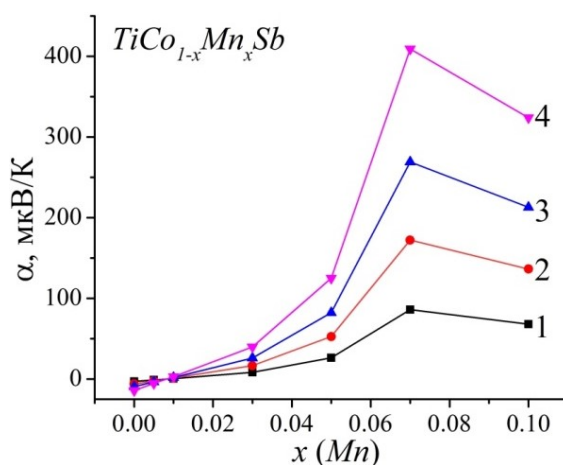


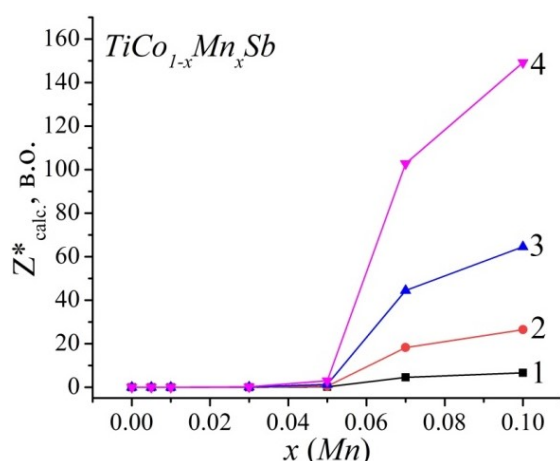
Рис. 3. Розподіл густини електронних станів DOS $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ для упорядкованого варіанту структури

З рис. 3 можемо бачити, що у базовому напівпровіднику $TiCoSb$ рівень Фермі ϵ_F лежить біля середини забороненої зони ϵ_g , але ближче до краю зони провідності ϵ_C . Оскільки заміщення атомів Co на Mn генерує структурні дефекти акцепторної природи, то вже за концентрації $TiCo_{0.99}Mn_{0.01}Sb$ Фермі ϵ_F буде дрейфувати від зони провідності ϵ_C і займе позицію у середині забороненої зони ϵ_g . За більших концентрацій акцепторної домішки збільшиться концентрація акцепторів, а рівень Фермі ϵ_F підійде, а згодом і перетне рівень протікання валентної зони ϵ_V $TiCo_{1-x}Mn_xSb$: відбудеться перехід провідності діелектрик-метал [14].

Наближення рівня Фермі ϵ_F до рівня протікання валентної зони ϵ_V приведе до зміни знаку коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T, x)$ з від'ємного на додатний, а перетин рівнів Фермі ϵ_F та протікання валентної зони ϵ_V змінить провідність напівпровідника $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ з активаційної на металічну [4, 13]: в експерименті на залежностях $\ln(\rho(1/T))$ зникнуть активаційні ділянки, а значення питомого електроопору ρ будуть рости з температурою T .



a)



б)

Рис. 4. Моделювання зміни значень коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ (а) та коефіцієнта термоелектричної потужності Z^*_{calc} . (б) $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ для упорядкованого варіанту структури за температур: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 380 К

Розрахунок розподілу густини електронних станів DOS для упорядкованого варіанту кристалічної структури термоелектричного матеріалу $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ дозволяє моделювати поведінку кінетичних характеристик (рис. 4). На рис. 4а, як приклад, наведено результати зміни значень коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ для різних концентрацій домішки та температури. Як і передбачалося, значення $\alpha(x, T)$ є додатними за усіх концентрацій та температур, а максимальні значення $\alpha(x, T)$ досягаються за концентрації $x \approx 0.08$. За концентрацій атомів Mn , $x \approx 0.08-0.10$, значення коефіцієнта термоелектричної потужності Z^*_{calc} стрімко зростають (рис. 4б).

Дослідження електрокінетичних та енергетичних характеристик $TiCo_{1-x}Mn_xSb$

Температурні та концентраційні залежності питомого опору ρ та коефіцієнта термоЕРС α $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ наведені на рис. 5 – 7.

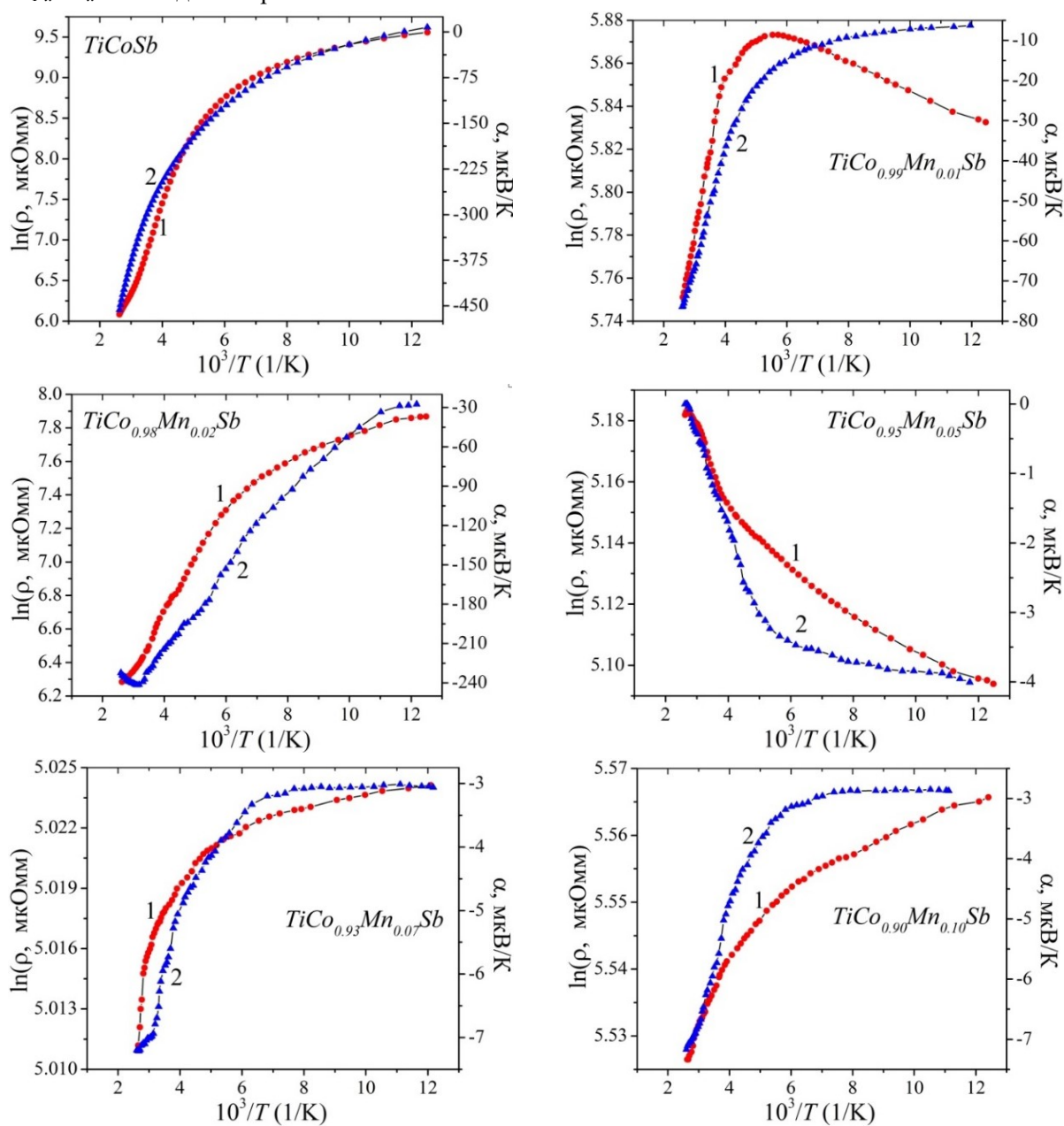


Рис. 5. Температурні залежності питомого опору $\ln(\rho(1/T))$ та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T)$ термоелектричного матеріалу $TiCo_{1-x}Mn_xSb$

Температурна залежність питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ $TiCoSb$ (рис. 5) є типовою для легованих та компенсованих напівпровідників і описується відомим співвідношенням [13]:

$$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_1^p}{k_B T}\right) + \rho_3^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_3^p}{k_B T}\right), \quad (1)$$

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму $\varepsilon_1^p = 100.6$ меВ з рівня Фермі ε_F на рівень протікання зони провідності ε_C , а інший, за низьких температур – стрибкову провідність з енергією $\varepsilon_3^p = 5.1$ меВ по домішкових донорних станах. Як впливає з рис. 5, для зразків $TiCo_{1-x}Mn_xSb$, за виключенням зразка з $x = 0.05$, залежності $\ln(\rho(1/T))$ також описуються за допомогою (1).

Зміна значень коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T)$ $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ (рис. 5) також є класичною для легованих та компенсованих напівпровідників і описується виразом [14]:

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

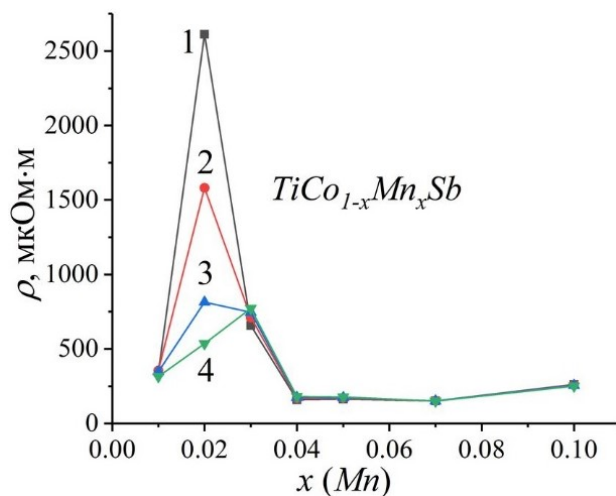
де γ – параметр, який залежить від природи розсіювання. З температурної залежності $\alpha(1/T)$ $TiCoSb$ за високих температур вираховано значення енергії активації $\varepsilon_1^\alpha = 214.1$ меВ, яка пропорційна амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій сильнолегованого та сильнокомпенсованого напівпровідника [4, 13]. У свою чергу, з низькотемпературної залежності $\alpha(1/T)$ за низьких температур обчислено значення енергії активації $\varepsilon_3^\alpha = 10.2$ меВ, яке пропорційне амплітуді модуляції дрібномасштабної флуктуації СЛСКН [4, 13].

Результати вимірювання кінетичних характеристик для базового напівпровідника $TiCoSb$ повністю узгоджуються з отриманими раніше в [3–9]. Про сильну компенсацію $TiCoSb$ (близькість концентрацій іонізованих акцепторів та донорів) свідчить характер зміни значень коефіцієнта термоЕРС α (рис. 5, 6). Дійсно, за температур $T = 80\text{--}90$ К $TiCoSb$ є напівпровідником діркового типу провідності, на що вказують додатні значення коефіцієнта термоЕРС: $\alpha_{80\text{ К}} = 7.75$ мкВ/К і $\alpha_{90\text{ К}} = 0.71$ мкВ/К. Однак за вищих температур знак коефіцієнта термоЕРС α $TiCoSb$ стає від'ємним ($\alpha_{95\text{ К}} = -6.33$ мкВ/К), вказуючи на електрони, як на основні носії електричного струму.

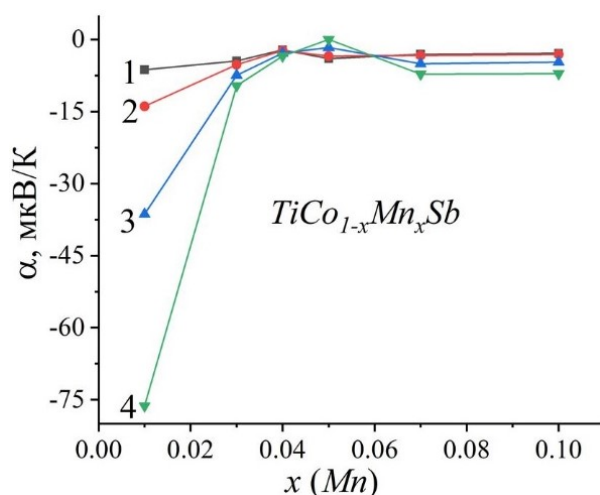
Легування базового напівпровідника $TiCoSb$ найменшою концентрацією домішкових атомів Mn , $x = 0.01$, приводить до суттєвих змін температурної залежності $\ln(\rho(1/T))$ (рис. 5). Наявність на залежності $\ln(\rho(1/T))$ $TiCo_{0.99}Mn_{0.01}Sb$ високотемпературної активаційної ділянки є свідченням розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні ε_g , а від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T,x)$ (рис. 5, 6) уточнюють його положення – на відстані ~ 6 меВ від рівня протікання зони провідності ε_C (рис. 7). У такому разі електрони є основними носіями напівпровідника.

Той факт, що за низьких температур у $TiCo_{0.99}Mn_{0.01}Sb$ відсутній механізм стрибкової провідності ε_3^p (на залежності $\ln(\rho(1/T))$ відсутня низькотемпературна активаційна ділянка) говорить про значне число донорів, яке переважає концентрацію уведених акцепторів. Відбувається перекриття хвильових функцій електронів домішкових станів поблизу рівня Фермі ε_F , що робить зайвим механізм стрибкової провідності [13].

Від'ємні значення коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ $TiCo_{0.99}Mn_{0.01}Sb$ у температурному діапазоні $80\text{--}400$ К (рис. 5, 6), коли згідно розрахунків DOS (рис. 3) концентрації акцепторів та донорів є близькими, можна пояснити дещо більшою концентрацією неконтрольованих донорів над акцепторами.



a)



б)

Рис. 6. Зміна значень питомого опору $\rho(x, T)$ (а) та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ (б) $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ за різних температур. 1 – 80 К, 2 – 160 К, 3 – 250 К, 4 – 380 К

Але і при більшій концентрації домішки Mn , у $TiCo_{0,98}Mn_{0,02}Sb$, знак коефіцієнта термоЕРС $\alpha(T, x)$ є від'ємним. При цьому спостерігається ріст значення питомого опору $\rho(x, T)$, наприклад, за температури $T = 80$ К від $\rho(x = 0.01) \approx 341$ мкОм·м до $\rho(x = 0.02) \approx 2612$ мкОм·м (рис. 6а). Таке збільшення значень $\rho(x, T)$ є свідченням зростання ступеню компенсації напівпровідника, що приведе до появи за низьких температур механізму стрибкової провідності ϵ_3^P (на залежності $\ln(\rho(1/T))$ з'являється низькотемпературна активаційна ділянка).

Доказом росту ступеня компенсації напівпровідника (зменшення різниці іонізованих донорів та акцепторів) є зміна положення рівня Фермі ϵ_F у зразку $TiCo_{0,98}Mn_{0,02}Sb$, який відійшов від рівня протікання зони провідності ϵ_C на відстань ~ 30 меВ (рис. 7). А тому зростання на ділянці

концентрацій $x=0.01-0.02$ значень питомого опору $\rho(x, T)$ $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ є безпосереднім доказом генерування у кристалі акцепторів при заміщенні атомів Co на Mn . Таке генерування акцепторів приводить до захоплення ними вільних електронів, що зменшує їхню концентрацію та спричиняє ріст значень питомого опору $\rho(x, T)$. З іншого боку, від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ є також експериментальним доказом того, що у напівпровіднику $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ або присутня значна концентрація донорів, яка є більшою за число уведених акцепторів ($x = 0.02$), або у кристалі одночасно за різними механізмами генеруються акцептори та донори.

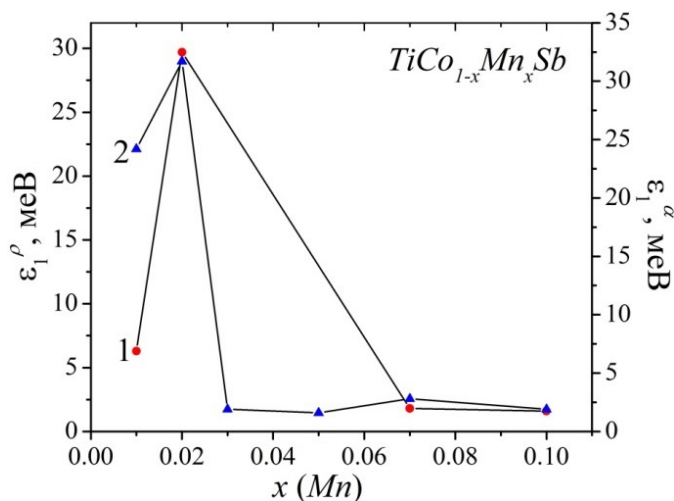


Рис. 7. Зміна значень енергій активації ϵ_1^ρ (1) та ϵ_1^α (2) $TiCo_{1-x}Mn_xSb$

Поява максимуму на залежності питомого електроопору $\rho(x, T)$ $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ (рис. 6а) є свідченням того, що швидкості генерування у напівпровіднику акцепторів та донорів є різними. У точці максимуму залежності $\rho(x, T)$ $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ ці швидкості урівноважені. Однак кількість акцепторів є ненабагато меншою, ніж число вільних електронів. Про це свідчать від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ (рис. 6б). Так, при температурі $T = 80$ К для урівноваження іонізованих акцепторів та донорів необхідно увести таку концентрацію атомів Mn ($x = 0.02$), яка генерує акцептори, щоб концентрації дірок та електронів були близькими. За вищих температур проходить іонізація глибоких донорних станів, що збільшує концентрацію електронів, а тому потрібно увести у кристал більшу концентрацію домішкових атомів Mn ($x=0.03$). Логічно, що максимум на залежності $\rho(x, T)$ з'являється саме за $x = 0.03$ (рис. 6а). Саме факт зміщення максимуму на залежності $\rho(x, T)$ з ростом температури є свідченням існування кількох механізмів генерування донорів різної природи, які породжують у забороненій зоні ϵ_D дві донорні зони ϵ_D^1 та ϵ_D^2 різної природи з різною глибиною залягання відносно рівня протікання зони провідності ϵ_C .

Описаний вище експериментальний результат не відповідає висновкам, зробленим при розрахунках електронної структури напівпровідника $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ для упорядкованого варіанту його кристалічної структури (рис. 3). При заміщенні у $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ атомів Co ($3d^74s^2$) на у напівпровіднику мають генеруватися акцептори, які за концентрації $x \approx 0.02$ захоплять всі вільні електрони. Цей процес не повинен супроводжуватися зміною знаку коефіцієнта термоЕРС α , а вільні дірки залишатимуться основними носіями напівпровідника (рис. 4а). Можемо припустити, що у $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ відбуваються складніші структурні зміни, ніж заміщення атомів Co на Mn . При цьому у

кристали за різними механізмами генеруються структурні дефекти акцепторної та донорної природи, однак концентрація донорів переважає концентрацію акцепторів.

Обчислення глибини залягання рівня Фермі ϵ_F відносно рівня протікання зони провідності ϵ_C $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ за більшої концентрації домішкових атомів Mn ($x \geq 0.07$) (знак коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$ є від'ємним) показали, що рівень Фермі ϵ_F впритул підійшов до рівня протікання: $\epsilon_F(x = 0.07) = 1.8$ меВ та $\epsilon_F(x = 0.10) = 1.6$ меВ (рис. 7). Наявність на залежностях $\ln(\rho(1/T))$ $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ за $x \geq 0.07$ високо- та низькотемпературних активаційних ділянок є можливим за умови компенсації напівпровідника (одночасного існування іонізованих донорів та акцепторів). Однак той факт, що рівень Фермі ϵ_F лежить у забороненій зоні ϵ_D поруч з рівнем протікання зони провідності свідчить про слабку компенсацію напівпровідника, коли концентрація вільних електронів набагато перевищує концентрацію дірок.

Що є причиною такої, на перший погляд, нелогічної поведінки кінетичних та енергетичних характеристик у напівпровідниковому термоелектричному матеріалі $TiCo_{1-x}Mn_xSb$?

Якщо пригадати, що у структурі базового напівпровідника $TiCoSb$ одночасно присутні $\sim 1\%$ вакансій у позиції $4a$ атомів Ti , що генерує акцептори, а в тетраедричних пустотах структури міститься $\sim 1\%$ додаткових атомів Co^* , що генерує донори [3], то ситуація прояснюється. У свою чергу, структурні дослідження $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ показали, що введення в неупорядковану структуру базового напівпровідника $TiCoSb$ домішкових атомів Mn супроводжується її упорядкуванням. Це означає, що зникають вакансії у позиції $4a$ атомів Ti , а також відповідна акцепторна зона ϵ_A . Натомість атоми Ti , які займають вакансії у позиції $4a$, є джерелом електронів, що породжує донорну зону ϵ_D^1 . Механізмом генерування іншої донорної зони ϵ_D^2 є часткове зайняття домішковими атомами Mn тетраедричних пустот структури.

Висновки

Результатом комплексного дослідження кристалічної та електронної структур, кінетичних та енергетичних характеристик термоелектричного матеріалу $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ є встановлення природи структурних дефектів донорної та акцепторної природи. Показано, що легування базового напівпровідника $TiCoSb$ атомами Mn одночасно генерує акцепторну зону ϵ_A (заміщення атомів Co на Mn) та донорні зони ϵ_D^1 та ϵ_D^2 різної природи. Співвідношення генерованих у $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ концентрацій іонізованих акцепторів і донорів визначає положення рівня Фермі ϵ_F та механізми електропровідності. Однак це питання вимагає додаткових досліджень, зокрема моделювання електронної структури термоелектричного матеріалу за різних умов входження у структуру та концентрацій домішкових атомів Mn . Досліджений твердий розчин $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ є перспективним термоелектричним матеріалом.

Література

1. Анатычук Л.И. *Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник* (Киев, Наукова думка, 1979), 768 с.
2. Romaka V.V., Romaka L.P., Kravovskyy V.Ya., Stadnyk Yu.V. *Stannides of rare earths and transition metals* (Lviv, Lvivska Polytechnika, 2015), 224 p. [in Ukrain].
3. Romaka L.P., Shelyapina M.G., Stadnyk Yu.V., Fruchart D., Hlil E.K., Romaka V.A. Peculiarity of metal–insulator transition due to composition change in semiconducting $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ solid solution. I. Electronic structure calculations, *J. Alloys Compd.*, 414, 46–50 (2006).

4. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Krayovskyy V.Ya., Romaka L.P., Guk O.P., Romaka V.V., Mykyuchuk M.M., Horyn A.M. *New thermosensitive materials and temperature converters* (Lviv, Lvivska Polytechnika, 2020), 612 p. [in Ukrain].
5. Stadnyk Yu.V., Romaka V.A., Shelyapina M.G., Gorelenko Yu.K., Romaka L.P., Fruchart D., Tkachuk A.V., Chekurin V.F. Impurity band effect on $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ conduction. Donor impurities, *J. Alloys Compd.*, 421, 19–23 (2006).
6. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Fruchart D., Tobola J., Gorelenko Yu.K., Romaka L.P., Chekurin V.F., Horyn A.M. Features of doping the p - $TiCoSb$ intermetallic semiconductor with a Cu donor impurity. 1. Calculation of electron structure, *Ukr. J. Phys.*, 52(№ 5), 453–457 (2007).
7. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Fruchart D., Tobola J., Gorelenko Yu.K., Romaka L.P., Chekurin V.F., Horyn A.M. Specific features of doping the p - $TiCoSb$ intermetallic Semiconductor with a Cu Donor Impurity. 2. Experimental Studies, *Ukr. J. Phys.*, 52(№ 7), 650–656 (2007).
8. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Akselrud L.G., Romaka V.V., Frushart D., Rogl P., Davydov V.N., Gorelenko Yu.K. Mechanism of local amorphization of a heavily doped $Ti_{1-x}V_xCoSb$ intermetallic semiconductor, *Semiconductors*, 42(№7), 753–760 (2008).
9. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Romaka L.P., Krayovskyy V.Ya., Romaka V.V., Horyn A.M., Konyk M.B., Romaniv I.M., Rokomanuk M.V. Features of structural, energetic and magnetic characteristics of thermoelectric material $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$, *J. Thermoelectricity*, № 1, 25–41 (2019).
10. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis, *Mater. Sci. Forum*, Proc. EPDIC7 378–381, 118–123 (2001).
11. Schruter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys, *Phys. Rev. B* 52, 188–209 (1995).
12. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. *Calculated electronic properties of metals* (NY, Pergamon Press, 1978), 188 P.
13. Shklovskii B.I. and Efros A.L. *Electronic properties of doped semiconductors* (NY, Springer, 1984; Moscow, Nauka, 1979), 416 P.
14. Mott N.F., Davis E.A. *Electron processes in non-crystalline materials* (Oxford, Clarendon Press, 1979), 368 P.

Надійшла до редакції 30.06.2020

Ромака В.А., док. тех. наук, професор¹

Стадник Ю.В., канд. хим. наук²

Ромака Л.П., канд. хим. наук²

Горинь А.М., канд. хим. наук²

Романів І.М., канд. хим. наук²,

Пашкевич В.З., канд. техн. наук¹

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;

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ $TiCo_{1-x}Mn_xSb$

Исследованы кристаллическая и электронная структуры, температурные и концентрационные зависимости удельного электросопротивления и коэффициента термоЭДС термоэлектрического материала $TiCo_{1-x}Mn_xSb$, $x = 0.01 - 0.10$, в диапазоне температур $T = 80 - 400$ К. Показано, что легирования базового полупроводника $TiCoSb$ атомами Mn сопровождается одновременным генерированием структурных дефектов акцепторной и донорной природы и появлением в запрещенной зоне акцепторной ϵ_A (замещение атомов Co на Mn) и донорных зон $\epsilon_D^1, \epsilon_D^2$ различной природы. Соотношение генерируемых в $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ концентраций ионизированных акцепторов и доноров определяет положение уровня Ферми ϵ_F и механизмы электропроводности термоэлектрического материала. Библ. 14, рис. 7.

Ключевые слова: Электронная структура, электросопротивление, коэффициент термоЭДС

V.A.Romaka, *doc. techn sciences, professor*¹,
Yu.V. Stadnyk, *cand. chem. of science*²,
L.P. Romaka, *cand. chem. of science*²,
A.M. Horyn, *cand. chem. of science*²,
I.M. Romaniv, *cand. chem. of science*²,
V.Z. Pashkevych, *cand. tehn. of science*¹
A.Ya. Horpeniuk, *cand. tehn. of 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;

FEATURES OF STRUCTURAL, ENERGETIC, ELECTROKINETIC INVESTIGATION OF ENERGY AND ELECTROKINETIC CHARACTERISTICS OF THERMOELECTRIC MATERIAL $TiCo_{1-x}Mn_xSb$

The crystal and electronic structure, temperature and concentration dependences of the resistivity and the Seebeck coefficient of the thermoelectric material $TiCo_{1-x}Mn_xSb$, $x = 0.01-0.10$, in the temperature range $T = 80-400$ K have been studied. It was shown that the doping of the initial $TiCoSb$ semiconductor by Mn atoms is accompanied by the simultaneous generation of structural defects of acceptor and donor nature and the appearance in the band gap of acceptor band ϵ_A (substitution of Co atoms by Mn ones) and also

donor bands ε_D^1 and ε_D^2 of different nature. The concentration ratio of the ionized acceptors and donors generated in $TiCo_{1-x}Mn_xSb$ determines the position of the Fermi level ε_F and the mechanisms of electrical conductivity of the thermoelectric material. Bibl. 14, Fig. 7.

Keywords: electronic structure, electrical resistivity, Seebeck coefficient.

References

1. Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelectricheskie ustroystva. Spravochnik*. [Thermoelements and thermoelectric devices. Reference book]. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
2. Romaka V.V., Romaka L.P., Krayovskyy V.Ya., Stadnyk Yu.V. (2015). *Stanidy ridkisnozemelnykh ta perekhidnykh metaliv* [Stannides of rare earth and transition metals] Lviv: Lvivska Polytechnika [in Ukrainian].
3. Romaka L.P., Shelyapina M.G., Stadnyk Yu.V., Fruchart D., Hlil E.K., Romaka V.A. (2006). Peculiarity of metal–insulator transition due to composition change in semiconducting $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ solid solution. I. Electronic structure calculations, *J. Alloys Compd.*, 414, 46–50.
4. 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].
5. Stadnyk Yu.V., Romaka V.A., Shelyapina M.G., Gorelenko Yu.K., Romaka L.P., Fruchart D., Tkachuk A.V., Chekurin V.F. (2006). Impurity band effect on $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ conduction. Donor impurities. *J. Alloys Compd.*, 421, 19–23.
6. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Fruchart D., Tobola J., Gorelenko Yu.K., Romaka L.P., Chekurin V.F., Horyn A.M. (2007). Features of doping the p - $TiCoSb$ intermetallic semiconductor with a Cu donor impurity. 1. Calculation of electron structure. *Ukr. J. Phys.*, 52(5), 453–457.
7. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Fruchart D., Tobola J., Gorelenko Yu.K., Romaka L.P., Chekurin V.F., Horyn A.M. (2007). Specific features of doping the p - $TiCoSb$ intermetallic semiconductor with a Cu donor impurity. 2. Experimental Studies. *Ukr. J. Phys.*, 52(7), 650–656.
8. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Akselrud L.G., Romaka V.V., Frushart D., Rogl P., Davydov V.N., Gorelenko Yu.K. (2008). Mechanism of local amorphization of a heavily doped $Ti_{1-x}V_xCoSb$ intermetallic semiconductor. *Semiconductors*, 42(7), 753–760.
9. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Romaka L.P., Krayovskyy V.Ya., Romaka V.V., Horyn A.M., Konyk M.B., Romaniv I.M., Rokomaniuk M.V. (2019). Features of structural, energetic and magnetic characteristics of thermoelectric material $Ti_{1-x}Sc_xCoSb$. *J. Thermoelectricity*, 1, 25–41.
10. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. (2001). WinPLOTR: a windows tool for powder diffraction patterns analysis. *Mater. Sci. Forum*, Proc. EPDIC7 378–381, 118–123.
11. Schruter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. (1995). First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys. *Phys. Rev. B* 52, 188–209.
12. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. (1978). *Calculated electronic properties of metals*. NY: Pergamon Press.
13. Shklovskii B.I. and Efros A.L. (1984). *Electronic properties of doped semiconductors* NY: Springer; (1979) Moscow: Nauka.
14. Mott N.F., Davis E.A. (1979). *Electron processes in non-crystalline materials*. Oxford: Clarendon Press.

Submitted 30.06.2020

Меньшикова С.І., канд. фіз.-мат. наук
Рогачова Е.І., докт. фіз.-мат. наук, професор



Меньшикова С.І.

Національний Технічний університет
 “Харківський Політехнічний Інститут”
 вул. Кирпичова, 2, м. Харків, 61002, Україна



Рогачова Е.І.

ВПЛИВ ВІДХИЛЕННЯ ВІД СТЕХІОМЕТРІЇ НА ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ ПОЛІКРИСТАЛІВ Bi_2Se_3

Отримано залежності електронної та граткової теплопровідності від складу (59.9 - 60.0 ат. % Se) полікристалів Bi_2Se_3 після довготривалого відпалу за температури 650 К. Виявлено немонотонний характер цих залежностей, який пояснюється зміною у фазовому складі та дефектній структурі при відхиленні від стехіометрії. Зроблено оцінку меж області гомогенності Bi_2Se_3 . Результати даної роботи підтверджують результати, які були отримані нами раніше при дослідженні впливу відхилення від стехіометрії (59.9 - 60.0 ат. % Se) на електропровідність, коефіцієнт Холла, коефіцієнт Зеебека та мікротвердість полікристалів Bi_2Se_3 після аналогічної технології приготування. Бібл. 33, рис. 3.

Ключові слова: селенід вісмуту, стехіометрія, концентрація, дефектна структура, теплопровідність

Вступ

Тверді розчини на основі селеніду вісмуту є добре відомими термоелектричними (ТЕ) матеріалами n -типу провідності, які широко використовуються в охолоджуючих пристроях [1]. Bi_2Se_3 належить до класу вузькозонних напівпровідників та проявляє унікальні властивості топологічних ізоляторів - матеріалів, які представляють собою діелектрики із металевим шаром на поверхні [2]. Ефективність ТЕ перетворювача енергії залежить від величини ТЕ добротності Z матеріалу ($Z = S^2 \cdot \sigma / \lambda$, де σ та λ – електропровідність та теплопровідність, відповідно, S – коефіцієнт Зеебека).

Bi_2Se_3 представляє собою бертолід [3-5], область гомогенності (ОГ) якого за температури $T > 675$ К зміщена у бік надлишку вісмуту [6]. Bi_2Se_3 плавиться конгруентно за температури 979 К з відкритим максимумом [3,7,8], який відхилений від стехіометрії та знаходиться при (59.98 ± 0.01) ат. % Se [3 – 6, 9].

Bi_2Se_3 завжди має провідність n -типу, що пов'язується зазвичай із наявністю великої кількості вакансій Se (V_{Se1}) [5, 6, 10 – 21], які є донорами. Існування такого типу дефекта (V_{Se1}) було підтверджено рядом авторів [6, 12, 15 – 18, 22 – 24] за допомогою різних експериментальних та теоретичних методів (скануюча тунельна мікроскопія, вимірювання коефіцієнта Холла в діапазоні температур 80 - 330 К, розрахунок енергій утворення різних типів дефектів, тощо). Пізніше [24 – 26] було висловлено припущення про співіснування V_{Se1} та антиструктурних дефектів (АД) - атоми вісмуту, які розміщені на позиціях атомів селену (Bi_{Se}) в сполуці n - Bi_2Se_3 .

Відхилення від стехіометрії в хімічній сполуці призводить до появи власних дефектів, концентрація яких змінюється в межах ОГ сполуки, що може визначати властивості ТЕ матеріалу. Аналіз літератури показав, що межі ОГ Bi_2Se_3 визначені лише для температур вище 675 К [6], а межі максимальної ОГ становлять $(59.984 - 59.997)$ ат.% Se за температури 900 К. Незважаючи на те, що

Bi_2Se_3 використовується в термоелектриці за температур, близьких до кімнатної, дослідження меж ОГ за таких температур практично не проводилось. У нашій попередній роботі [27] на основі дослідження електропровідності, коефіцієнта Холла, коефіцієнта Зеебека та мікротвердості полікристалів Bi_2Se_3 із відхиленням від стехіометрії у бік надлишку Bi після довготривалого відпалу за температури 670 К з наступним охолодженням до кімнатної температури була зроблена оцінка меж ОГ. Вивчення теплових властивостей таких кристалів дозволить розширити спектр досліджень, доповнити та/або підтвердити результати роботи [27]. Наскільки нам відомо, жодного дослідження теплових властивостей полікристалів Bi_2Se_3 при відхиленні від стехіометрії ще не проводилось.

Типові значення λ для монокристалів Bi_2Se_3 знаходяться в межах $2.5-3.1 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ [12, 28, 29], а для пресованих полікристалів – в межах $1.0-1.3 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ [30-32]. Також відомо, що зазвичай електронна складова теплопровідності є близькою до ґраткової в монокристалічних [28] та пресованих [33] кристалах. В моно- та полікристалах Bi_2Se_3 за кімнатної температури характерними є значення $Z = 5 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ [29] та $Z = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ [33], відповідно.

Метою роботи було вивчення впливу відхилення від стехіометрії на теплопровідність та ТЕ добротність полікристалів Bi_2Se_3 за кімнатної температури.

Методика експерименту

Полікристали $Bi-Se$ з різною концентрацією Se (59.9 – 60.0) ат. % були отримані прямим сплавленням високочистих (99.999 ат.% основного компонента) Bi і Se в вакуумованих кварцових ампулах за температури $T = (980 \pm 10) \text{ К}$. Розплав витримували за цієї температури протягом 3 год із використанням вібраційного перемішування. Після цього сплав відпалювали протягом 200 год за температури $T = 820 \text{ К}$ із наступним охолодженням до кімнатної температури зі швидкістю вимкненої печі. Синтезовані сплави використовували для подальшого виготовлення порошків для пресування з розміром частинок 200 мкм. Пресовані зразки готували методом холодного пресування при фіксованому навантаженні 400 МПа протягом 60 с з подальшим гомогенізуючим відпалом у вакуумованих кварцових ампулах за температури 650 К протягом 250 год та з наступним охолодженням до кімнатної температури.

Теплопровідність λ вимірювали методом динамічного калориметра в режимі постійного теплового потоку з використанням експериментальної установки IT- λ -400. Похибка вимірювань λ не перевищувала $\pm 5 \%$. Вимірювання проводили за кімнатної температури.

Визначення ґраткової компоненти теплопровідності λ_{ph} було проведено шляхом віднімання електронної компоненти λ_{el} із загальної λ . Значення λ_{el} були розраховані з використанням закону Відемана-Франці:

$$I_{el} = L\sigma T,$$

де L – число Лоренца ($L = 2.44 \cdot 10^{-8} \text{ В}^2/\text{К}^2$ для виродженої статистики), T – температура. При розрахунку λ_{el} були використані значення σ , отримані у нашій попередній роботі [27] для полікристалів Bi_2Se_3 із відхилом у бік надлишку Bi після аналогічної технології приготування.

Експериментальні результати та обговорення

Досліджувані кристали були однорідними за своїм хімічним складом та властивостями [27].

Отримана залежність λ від складу пресованих кристалів $Bi-Se$ за кімнатної температури представлена на рис. 1.

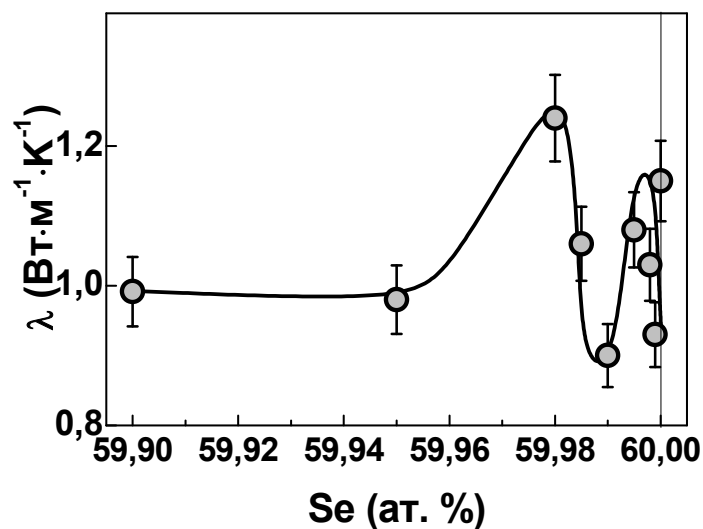


Рис. 1. Залежність теплопровідності λ від вмісту Se в полікристалах Bi-Se за кімнатної температури

Результати розрахунку λ_{el} та λ_{ph} полікристалів Bi-Se з різним складом наведено на рис. 2.

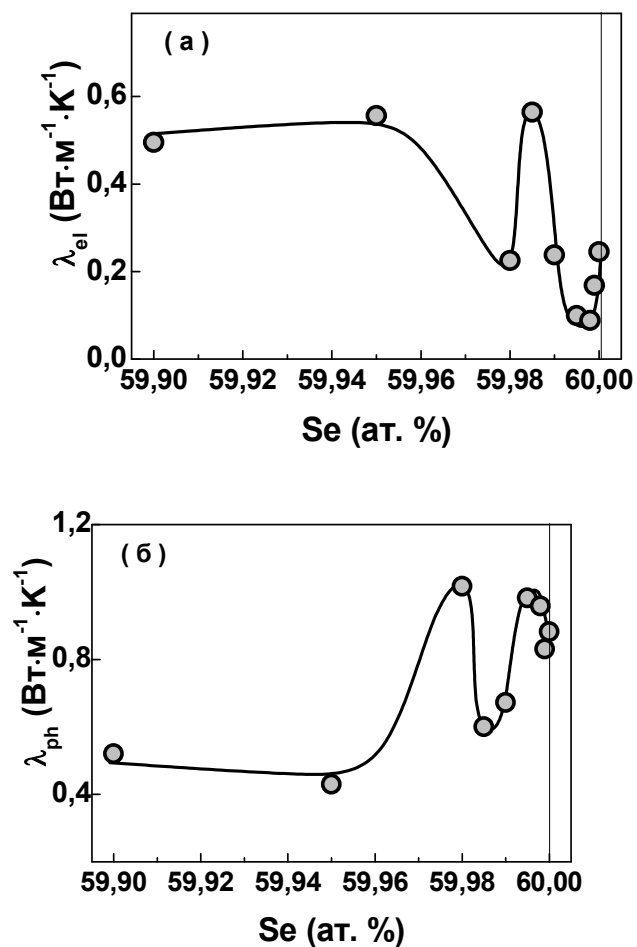


Рис. 2 - Залежності електронної λ_{el} (а) та граткової λ_{ph} (б) складових теплопровідності від вмісту Se в полікристалах Bi-Se

Використовуючи значення σ та S , які були отримані в нашій попередній роботі [27], та λ , отримані в даній роботі, зроблено розрахунок величини ТЕ добротності кристалів Bi_2Se_3 із надлишком Bi в залежності від складу (рис. 3).

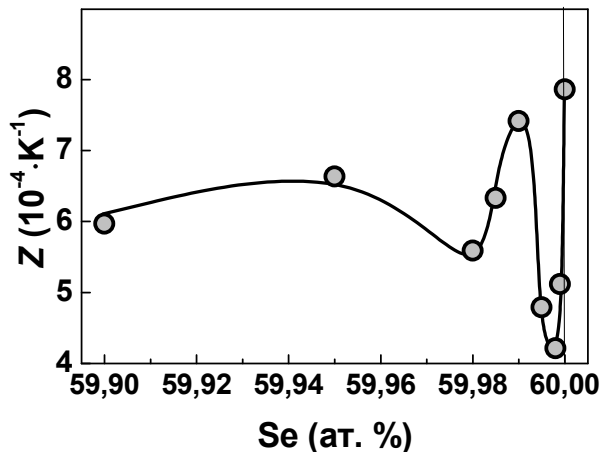


Рис. 3 - Залежність ТЕ добротності Z від вмісту Se в полікристалах $Bi-Se$

Як видно з рис. 1 та рис. 2, при відхиленні від стехіометрії Bi_2Se_3 у бік надлишку Bi спостерігаються загальні тенденції до збільшення λ_{el} та зменшення λ та λ_{ph} . Починаючи з ~ 59.95 ат.% Se , значення λ_{el} , λ і λ_{ph} практично не змінюються. У діапазоні складів (59.95–60 ат.% Se) концентраційні залежності теплопровідності та її компонент є немонотонними та мають осциляційний характер. З рис. 1 та рис. 2 можна виділити п'ять ділянок з різним характером залежності властивостей від вмісту селену:

- 1) 60.0 – 59.998 ат.% Se , де λ_{el} має тенденцію до зменшення, а λ і λ_{ph} – до збільшення;
- 2) 59.998 – 59.985 ат.% Se , де λ_{el} збільшується, λ та λ_{ph} зменшуються;
- 3) 59.985–59.98 ат.% Se , де λ_{el} зменшується, λ і λ_{ph} знову збільшуються;
- 4) 59.98 – 59.95 ат.% Se , де спостерігаються збільшення σ та зменшення λ і λ_{ph} ;
- 5) 59.95 – 59.90 ат.% Se , де λ_{el} , λ та λ_{ph} не змінюються.

Слід зазначити, що характер залежностей σ (див. роботу [27]) та λ_{el} (рис. 2) від складу співпадає. Це є логічним, адже λ_{el} визначається значеннями σ . Залежності λ_{el} і λ_{ph} від складу мають протилежний характер: положення спостережуваних максимумів λ_{el} відповідають положенням мінімумів λ_{ph} .

Складний характер концентраційних залежностей властивостей сполуки при відхиленні від стехіометрії може вказувати на перетин фазових меж. Але в межах ОГ, яка представляє собою однофазну область, такий характер може вказувати на процеси самоорганізації в сполуці та визначатись перерозподілом атомів та нестехіометричних дефектів. Беручи до уваги тривалий ізотермічний відпал за температури 650 К, який було проведено для полікристалів $Bi-Se$ після пресування, можна припустити, що було досягнуто фазовий стан, близький до стану рівноваги за 650 К, і подальше охолодження зі швидкістю вимкненої печі до кімнатної температури практично не змінило цей стан.

Згідно з фазовою діаграмою стану $Bi-Se$ [3, 4, 6], за температури $T > 675$ К при відхиленні від стехіометрії у бік надлишку вісмуту має існувати двофазна область ($Bi_2Se_3 + Se$). При зниженні температури нижче 675 К межа цієї області може бути зміщена. Беручи до уваги тенденцію зміщення межі по мірі зниження температури від 900 К до 675 К [3, 6], такий зсув межі фази, ймовірно за все,

відбуватиметься в бік меншої концентрації Se. Отже, можна припустити, що перший діапазон концентрацій 60,0–59,998 ат.% Se відповідає двофазній області ($Bi_2Se_3 + Se$), яка знаходиться у стані розпаду твердого розчину. У цій області багато різних факторів можуть впливати на характер концентраційних залежностей властивостей (наприклад, кількість і розмір частинок, що виділяються, швидкість охолодження, тощо).

На другій ділянці (59.998 – 59.985 ат.% Se) можна очікувати досягнення межі ОГ Bi_2Se_3 з боку надлишку Se. Можна припустити, що подальше відхилення від стехіометрії у бік надлишку Bi в цій області призводить до збільшення V_{Se1} , які є електрично активними дефектами і призводять до збільшення концентрації електронів (λ_{el} збільшується), та створюють додаткові центри розсіяння фононів у ґратці (λ_{ph} зменшується).

Подальше відхилення від стехіометрії (область 59.985 – 59.980 ат.% Se) повинно призвести до подальшого збільшення концентрації нестехіометричних дефектів. Можна припустити, що утворення іншого типу нестехіометричних дефектів – АД акцепторного типу ($BiSe$) [18,24] – стає термодинамічно вигідним. Поява атомів Bi на позиціях атомів Se може призвести до збільшення λ_{ph} . Беручи до уваги, що дефекти Bi_{Se} мають акцепторну дію [18,23,24], ці дефекти можуть частково компенсувати донорну дію V_{Se1} і привести до зменшення λ_{el} в цій області.

Наступна ділянка концентрації 59.98 – 59.95 ат.% Se (λ_{el} зростає, λ та λ_{ph} зменшуються), ймовірно, відповідає досягненню межі ОГ Bi_2Se_3 з боку надлишку Bi. Подальші практично незмінні значення теплових властивостей кристалів в діапазоні 59.95 – 59.90 ат.% Se, швидше за все, вказують на виділення другої фази $BiSe$ [3] при перетині лінії солідуса.

Таким чином, на основі аналізу отриманих експериментальних даних (рис. 1, рис. 2) припускається, що межа ОГ Bi_2Se_3 з боку Bi лежить в діапазоні 59.98 – 59.95 ат.% Se, а з боку Se – при ~ 59.998 ат. % Se. Слід відзначити, що межі ОГ Bi_2Se_3 та характер зміни дефектної структури, експериментально визначені в даній роботі, співпадають та є додатковим підтвердженням результатів нашої попередньої роботи [27].

Аналіз розрахованих електронної та ґраткової складових λ показав, що внесок електронної складової для всіх досліджуваних зразків є близьким до ґраткового. Слід також зазначити, що при відхиленні від стехіометрії у бік надлишку Bi, внесок λ_{ph} у загальну теплопровідність стає меншим (див. рис. 26). Логічно пов'язати таку тенденцію із утворенням дефектів різного типу у кристалах. Останнє вказує на те, що фонони переважно розсіюються на дефектах (ймовірно, $BiSe$ та V_{Se1}).

Слід зазначити, що значення λ_{ph} для стехіометричного кристалу ($\lambda_{ph} = 0.85 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) виявилось трохи нижчим, ніж наведено в літературі ($\lambda_{ph} = 1.07 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ [32]) для пресованих кристалів. Така різниця в значеннях λ_{ph} може бути пояснена різною методикою виготовлення зразків (в [32] використовували іскро-плазмове спікання за температури 593 К протягом 5 хв при одноісному тиску 40 МПа).

Як видно з рис. 3, величина Z також має немонотонний характер залежності від вмісту Se в полікристалах Bi-Se. Можна бачити, що найбільше значення $Z = 8\cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ має кристал стехіометричного складу і навіть при незначному відхиленні від стехіометрії в бік надлишку вісмуту (59,998 ат.% Se) величина Z різко падає ($Z = 4.2\cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$), що є важливим фактом з практичної точки зору. Слід зазначити, що значення Z , отримані в даній роботі за кімнатної температури для кристалів $Bi-Se$, виявилось дещо більшим, ніж ті, що відомі в літературі для пресованого стехіометричного Bi_2Se_3 [29,33]. Такий виграш у величині Z є наслідком більш низької величини λ та більшим значенням S [27] полікристалу, який в нашій роботі був підданий довготривалому відпалу за температури 650 К з подальшим охолодженням до кімнатної температури зі швидкістю вимкненої печі, у порівнянні з літературними даними [29,33] для пресованих кристалів.

Висновки

Встановлено вплив відхилення від стехіометрії на електронну та граткову складові теплопровідності полікристалів Bi_2Se_3 в інтервалі концентрацій (59.9 – 60.0) ат.% Se. Визначено межі області гомогенності Bi_2Se_3 (з боку Se – при 59.998 ат.% Se, з боку Bi – в інтервалі 59.98 – 59.95 ат.% Se) після довготривалого відпалу за температури 650 К з наступним охолодженням до кімнатної температури. Визначені межі області гомогенності Bi_2Se_3 підтверджують результати, які були отримані нами раніше [27] при аналізі концентраційних залежностей електропровідності, коефіцієнта Холла, коефіцієнта Зеебека та мікротвердості.

Виявлено немонотонний характер концентраційних залежностей електронної та фононної теплопровідності за кімнатної температури, який пояснюється зміною фазового складу та дефектної структури при відхиленні від стехіометрії Bi_2Se_3 . Висловлено припущення про те, що в межах області гомогенності разом із домінуючим типом нестехіометричних дефектів (вакансії селену) відбувається утворення антиструктурних дефектів $BiSe$.

Робота виконана за підтримки Міністерства освіти і науки України (проект № M0625).

Література

1. Rowe D.M., CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, 1995.
2. Xia Y., Qian D., Hsien D., Wray L., Pai A., Bansil A., Grauer D., Hor Y.S., Cava R.J., Hasan M.Z. Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface, *Nature Physics*, 5, 2009, p. 398 – 402.
3. Чижевская С.Н., Шелимова Л.Е., Зайцева И.А. Критическая оценка и согласование данных по диаграмме состояния Bi-Se, *Неорг. Материалы*, 30, 11, 1994, с. 1289-1387.
4. Порецкая Л.В., Анухин А.И., Коржуев М.А. Диаграмма состояния системы Bi-Se в области соединения Bi_2Se_3 , *Изв. АН СССР. Неорган. Материалы*, 27, 6, 1991, с. 1190-1193.
5. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Шелимова Л.Е., Полупроводниковые соединения, их получения и свойства, Москва, Наука, 1967.
6. Dumon A., Lichanot A., Gromb S. Propriétés électroniques du sélénure de bismuth Bi_2Se_3 fritte: domaine d'existence, *J. Chim. Phys. et Phys.-Chim. Biol.*, 70, 10, 1973, p. 1546-1554.
7. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Харитонович К.Ф. Исследование диаграммы состояния Bi-Se, *ЖНХ*, 5, 9, 1960, с. 2011-2016.
8. Шер А.А., Один И.Н., Новоселова А.В. Исследование фаз в системе Bi-Se, *ЖНХ*, 31, 3, 1986, с. 764-767.
9. Okamoto H. The Bi-Se (Bismuth-Selenium) system, *J. Phase Equilibria*, 15, 2, 1994, p. 195-201.
10. Zhang J.-M., Ming W., Huang Z., Liu G.-B., Kou X., Fan Y., Wang K.L., Yao Y. Stability, electronic, and magnetic properties of the magnetically doped topological insulators Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , and Sb_2Te_3 , *Phys. Rev. B*, 88, 2013, p. 235131-1-9.
11. Hsieh D., Xia Y., Qian D., Wray L., Dil J.H., Meier F., Osterwalder J., Patthey L., Checkelsky J.G., Ong N.P., Fedorov A.V., Lin H., Bansil A., Grauer D., Hor Y.S., Cava R.J., Hasan M.Z. A tunable topological insulator in the spin helical Dirac transport regime, *Nature*, 460, 2009, p. 1101-1105.
12. Hor Y.S., Richardella A., Roushan P., Xia Y., Checkelsky J.G., Yazdani A., Hasan M.Z., Ong N.P., Cava R.J. *p*-type Bi_2Se_3 for topological insulator and low-temperature thermoelectric applications, *Phys. Rev. B*, 79, 2009, p. 195208-1-5.

13. Wang Z., Lin T., Wei P., Liu X., Dumas R., Liu K., Shi J. Tuning carrier type and density in Bi_2Se_3 by Ca-doping, *Appl. Phys. Lett.*, 97, 2010, p. 042112-1-3.
14. Urazhdin S., Bilec D., Mahanti S.D., Tessmer S.H., Kyratsi T., Kanatzidis M.G. Surface effects in layered semiconductors Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 , *Phys. Rev. B*, 69, 2004, p. 085313-1-7.
15. Gobrecht H., Boeters K.E., Pantzer G. Über Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften der Wismutselenide Bi_2Se_2 und Bi_2Se_3 , *Z. Phys.*, 177, 1, 1964, p. 68-83.
16. Hyde G.R., Beale H.A., Spain I.L., Woollam J.A. Electronic properties of Bi_2Se_3 crystals, *J. Phys. Chem. Solids*, 35, 1974, p. 1719-1728.
17. Navratil J., Horak J., Plechacek T., Kamba S., Lostak P., Dyck J.S., Chen W., Uher C. Conduction band splitting and transport properties of Bi_2Se_3 , *J. Solid State Chem.*, 177, 2004, p. 1704-1712.
18. Zhang H., Liu C.-X., Qi X.-L., Dai X., Fang Z., Zhang S.-C. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface, *Nature Physics*, 5, 2009, p. 438-442.
19. Олешко Е.В., Корольшин В.Н. Квазирелятивистский зонный спектр селенида висмута, *ФТП*, 19, 10, 1985, с. 1839-1841.
20. Kulbachinskii V.A., Miura N., H. Nakagawa, Arimoto H., Ikaida T., Lostak P., Drasar C. Conduction-band structure of $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ mixed crystals by Shubnikov-de Haas and cyclotron resonance measurements in high magnetic fields, *Phys. Rev. B*, 59, 24, 1999, p. 15733-15739.
21. Kulbachinskii V.A., Miura N., Arimoto H., Ikaida T., Lostak P., Horak H., Drasar C. Cyclotron Resonance in High Magnetic Fields in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 Based Crystals, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 68, 1999, p. 3328-3333.
22. Bogatyrev I.F., Vasko A., Tichy L., Horak J. Bi_2Se_3 crystals doped with halogen, *Phys. Stat. Sol. A*, 22, 1974, p. K63.
23. Wu K.K., Ramachandran B., Kuo Y.K., Sankar R., Chou F.C. Influence of induced defects on transport properties of the Bridgman grown Bi_2Se_3 -based single crystals, *Journal of Alloys and Compounds*, 682, 2016, p. 225-231.
24. West D., Sun Y.Y., Wang H., Bang J., Zhang S.B. Native defects in second-generation topological insulators: effect of spin-orbit interaction on Bi_2Se_3 , *Phys. Rev. B*, 86, 2012, p. 121201-1-4.
25. Horak J., Stry Z., Lostak P., Pancir J. Anti-site defects in $n\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ crystals, *J. Phys. Chem. Solids*, 51, 12, 1990, p. 1353-1360.
26. Sklenar A., Drasar C., Krejcova A., Lostak P. Optical Properties of $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{As}_x$ Single Crystals, *Cryst. Res. Technol.*, 35, 2000, p. 1069.
27. Menshikova S.I., Rogacheva E.I. Effect of deviation from stoichiometry on transport and mechanical properties of Bi_2Se_3 polycrystals, *Low Temperature Physics*, 2020 (у друці).
28. Navratil J., Plechacek T., Horak J., Karamazov S., Lostak P., Dyck J.S., W Chen., Uher C. Transport Properties of $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$ Single Crystals, *Journal of Solid State Chemistry*, 160, 2001, p. 474-481.
29. Kulbachinskii V.A., Kytin V.G., Kudryashov A.A., Tarasov P.M. Thermoelectric properties of Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 and Bi_2Se_3 single crystals with magnetic impurities, *J. Solid State Chem.*, 193, 2012, p. 47-52.
30. Wang S., Sun Y., Yang J., Duan B., Wu L., Zhang W., Yang J. High thermoelectric performance in Te-free $(\text{Bi,Sb})_2\text{Se}_3$ by structural transition induced band convergence and chemical bond softening, *Energy & Environmental Science*, 00, 2016, p. 1-3.
31. Kang Y., Zhang Q., Fan C., Hu W., Chen C., Zhang L., Yu F., Tian Y., Xu B. High pressure synthesis and thermoelectric properties of polycrystalline Bi_2Se_3 , *Journal of Alloys and Compounds*, 700, 2017, p. 223-227.

32. Liu R., Tan X., Ren G., Liu Y., Zhou Z., Liu C., Lin Y., Nan C. Enhanced Thermoelectric Performance of Te-Doped $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$ Bulks by Self-Propagating High-Temperature Synthesis, *Crystals*, 7, 2017, p. 257-1-8.
33. Liu W., Lukas K.C., McEnaney K., Lee S., Zhang Q., Opeil C.P., Chen G., Z. Ren. Studies on the Bi_2Te_3 – Bi_2Se_3 – Bi_2S_3 system for mid-temperature thermoelectric energy conversion, *Energy Environ. Sci.*, 6, 2013, p. 552-560.

Надійшла до редакції 07.07.2020

Меньшикова С.И., канд. физ.-мат. наук
Рогачова Е.И., докт. физ.-мат. наук, професор

Национальный технический университет
"Харьковский политехнический институт"
ул. Кирпичева, 2, г. Харьков, 61002, Украина

ВЛИЯНИЕ ОТКЛОНЕНИЯ ОТ СТЕХИОМЕТРИИ НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ Bi_2Se_3

Получены зависимости электронной и решеточной теплопроводности от состава (59.9 - 60.0 ат.% Se) поликристаллов Bi_2Se_3 после длительного отжига при температуре 650 К. Обнаружен немонотонный характер этих зависимостей, который объясняется изменением в фазовом составе и дефектной структуре при отклонении от стехиометрии. Произведена оценка границ области гомогенности Bi_2Se_3 . Результаты данной работы подтверждают результаты, полученные нами ранее при исследовании влияния отклонения от стехиометрии (59.9 - 60.0 ат.% Se) на электропроводность, коэффициент Холла, коэффициент Зеебека и микротвердость поликристаллов Bi_2Se_3 , изготовленных по аналогичной технологии. Библ. 33, рис. 3.

Ключевые слова: селенид висмута, стехиометрия, концентрация, дефектная структура, теплопроводность

S.I. Menshikova *cand. phys. - math. sciences*
E.I. Rogacheva *doc. phys. - math. sciences*

National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"
2 Kyrpychova Str., Kharkiv, 61002, Ukraine

EFFECT OF DEVIATION FROM STOICHIOMETRY ON THERMAL CONDUCTIVITY OF Bi_2Se_3 POLYCRYSTALS

The dependences of electronic and lattice thermal conductivity on the composition (59.9 - 60.0) at. % Se of Bi_2Se_3 polycrystals subjected to a long-term annealing at 650 K. A non-monotonic behavior of these concentration dependences, associated with a change in the phase composition and defect structure under the deviation from stoichiometry, was observed. The boundaries of the Bi_2Se_3 homogeneity region

were estimated. The results of the present work confirm those obtained earlier in our study of the effect of deviation from stoichiometry (59.9 - 60.0 at.% Se) on the electrical conductivity, Hall coefficient, Seebeck coefficient and microhardness of Bi_2Se_3 polycrystals after a similar preparation technology. Bibl. 33|? Fig. 3.

Keywords: bismuth selenide, stoichiometry, concentration, defect structure, thermal conductivity

References

1. Rowe D.M. (1995). *CRC Handbook of Thermoelectrics*. Boca Raton, London, New York, Washington: CRC Press.
2. Xia Y., Qian D., Hsien D., Wray L., Pai A., Bansil A., Grauer D., Hor Y.S., Cava R.J., Hasan M.Z. (2009). Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface. *Nature Physics*, 5, 398 – 402.
3. Chizhevskaya S.N., Shelimova L.E., Zaitseva I.A. (1994). Critical evaluation and coordination of Bi-Se phase diagram data. *Inorg. Mater*, 30, 1289-1387.
4. Poretskaya L.V., Anukhin A.I., Korzhuev M.A. (1991). Phase diagram of Bi-Se system in region of Bi_2Se_3 compound. *Izv. Academy of Sciences of the USSR. Inorg. Mater*, 27, 1190-1193.
5. Abrikosov N.Kh, Bankina V.F., Poretskaya L.V., Skudnova E.V., Shelimova L.E. (1967). *Semiconductor compounds, their preparation and properties*. Moscow: Nauka [in Russian].
6. Dumon A., Lichanot A., Gromb S. (1973). Propriétés électroniques du sélénure de bismuth Bi_2Se_3 fritte: domaine d'existence, *J. Chim. Phys. et Phys.-Chim. Biol.*, 70 (10), 1546-1554.
7. Abrikosov N.Kh., Bankina V.F., Kharitonovich K.F. (1960). Investigation of the phase diagram of Bi-Se. *Russ. J. Inorg. Chem.* 5, 2011-2016 [in Russian].
8. Sher A.A., Odin I.N., Novoselova A.V. (1986). Study of phases in the Bi-Se system. *Russ. J. Inorg. Chem.* 31, 764-767 [in Russian].
9. Okamoto H. (1994). The Bi-Se (Bismuth-Selenium) system. *J. Phase Equilibria*, 15 (2), 195-201.
10. Zhang J.-M., Ming W., Huang Z., Liu G.-B., Kou X., Fan Y., Wang K.L., Yao Y. (2013). Stability, electronic, and magnetic properties of the magnetically doped topological insulators Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , and Sb_2Te_3 . *Phys. Rev. B*, 88, 235131-1-9.
11. Hsieh D., Xia Y., Qian D., Wray L., Dil J.H., Meier F., Osterwalder J., Patthey L., Checkelsky J.G., Ong N.P., Fedorov A.V., Lin H., Bansil A., Grauer D., Hor Y.S., Cava R.J., Hasan M.Z. (2009). A tunable topological insulator in the spin helical Dirac transport regime. *Nature*, 460, 1101-1105.
12. Hor Y.S., Richardella A., Roushan P., Xia Y., Checkelsky J.G., Yazdani A., Hasan M.Z., Ong N.P., Cava R.J. (2009). *p*-type Bi_2Se_3 for topological insulator and low-temperature thermoelectric applications. *Phys. Rev. B*, 79, 195208-1-5.
13. Wang Z., Lin T., Wei P., Liu X., Dumas R., Liu K., Shi J. (2010). Tuning carrier type and density in Bi_2Se_3 by Ca-doping. *Appl. Phys. Lett.*, 97, 042112-1-3.
14. Urazhdin S., Bilc D., Mahanti S.D., Tessmer S.H., Kyratsi T., Kanatzidis M.G. (2004). Surface effects in layered semiconductors Bi_2Se_3 and Bi_2Te_3 . *Phys. Rev. B*, 69, 085313-1-7.
15. Gobrecht H., Boeters K.E., Pantzer G. (1964). Über Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften der Wismutselenide Bi_2Se_2 und Bi_2Se_3 . *Z. Phys.* 177 (1), 68-83.
16. Hyde G.R., Beale H.A., Spain I.L., Woollam J.A. (1974). Electronic properties of Bi_2Se_3 crystals. *J. Phys. Chem. Solids*, 35, 1719-1728.
17. Navratil J., Horak J., Plechacek T., Kamba S., Lostak P., Dyck J.S., Chen W., Uher C. (2004). Conduction band splitting and transport properties of Bi_2Se_3 . *J. Solid State Chem.*, 177, 1704-1712.

18. Zhang H., Liu C.-X., Qi X.-L., Dai X., Fang Z., Zhang S.-C. (2009). Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface. *Nature Physics*, 5, 438-442.
19. Oleshko E.V., Korolyshin V.N. (1985). Quasi-relativistic band spectrum of bismuth selenide. *Sov. Phys. Semicond.*, 19 (10), 1839-1841 [in Russian].
20. Kulbachinskii V.A., Miura N., Nakagawa, Arimoto H., Ikaida T., Lostak P., Drasar C. (1999). Conduction-band structure of $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Se}_3$ mixed crystals by Shubnikov–de Haas and cyclotron resonance measurements in high magnetic fields. *Phys. Rev. B*, 59 (24), 15733-15739.
21. Kulbachinskii V.A., Miura N., Arimoto H., Ikaida T., Lostak P., Horak H., Drasar C. (1999). Cyclotron resonance in high magnetic fields in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 based crystals. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 68, 3328-3333.
22. Bogatyrev I.F., Vasko A., Tichy L., Horak J. (1974). Bi_2Se_3 crystals doped with halogen. *Phys. Stat. Sol. A*, 22, K63.
23. Wu K.K., Ramachandran B., Kuo Y.K., Sankar R., Chou F.C. (2016). Influence of induced defects on transport properties of the Bridgman grown Bi_2Se_3 -based single crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, 682, 225-231.
24. West D., Sun Y.Y., Wang H., Bang J., Zhang S.B. (2012). Native defects in second-generation topological insulators: effect of spin-orbit interaction on Bi_2Se_3 . *Phys. Rev. B*, 86, 121201-1-4.
25. Horak J., Sary Z., Lostak P., Pancir J. (1990). Anti-site defects in n - Bi_2Se_3 crystals. *J. Phys. Chem. Solids*, 51, 12, 1353-1360.
26. Sklenar A., Drasar C., Krejcová A., Lostak P. (2000). Optical properties of $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{As}_x$ single crystals. *Cryst. Res. Technol.*, 35, 1069.
27. Menshikova S.I., Rogacheva E.I. (2020). Effect of deviation from stoichiometry on transport and mechanical properties of Bi_2Se_3 polycrystals. *Low Temperature Physics* (accepted).
28. Navratil J., Plechacek T., Horak J., Karamazov S., Lostak P., Dyck J.S., W Chen., Uher C. (2001). Transport properties of $\text{Bi}_{2-x}\text{In}_x\text{Se}_3$ single crystals. *Journal of Solid State Chemistry*, 160, 474-481.
29. Kulbachinskii V.A., Kytin V.G., Kudryashov A.A., Tarasov P.M. (2012). Thermoelectric properties of Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 and Bi_2Se_3 single crystals with magnetic impurities. *J. Solid State Chem.*, 193, 47–52.
30. Wang S., Sun Y., Yang J., Duan B., Wu L., Zhang W., Yang J. (2016). High thermoelectric performance in Te-free $(\text{Bi,Sb})_2\text{Se}_3$ by structural transition induced band convergence and chemical bond softening. *Energy & Environmental Science*, 00, 1-3.
31. Kang Y., Zhang Q., Fan C., Hu W., Chen C., Zhang L., Yu F., Tian Y., Xu B. (2017). High pressure synthesis and thermoelectric properties of polycrystalline Bi_2Se_3 . *Journal of Alloys and Compounds*, 700, 223-227.
32. Liu R., Tan X., Ren G., Liu Y., Zhou Z., Liu C., Lin Y., Nan C. (2017). Enhanced thermoelectric performance of Te-doped $\text{Bi}_2\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$ bulks by self-propagating high-temperature synthesis. *Crystals*, 7, 257-1-8.
33. Liu W., Lukas K.C., McEnaney K., Lee S., Zhang Q., Opeil C.P., Chen G., Z. Ren (2013). Studies on the Bi_2Te_3 – Bi_2Se_3 – Bi_2S_3 system for mid-temperature thermoelectric energy conversion. *Energy Environ. Sci.*, 6, 552-560.

Submitted 07.07.2020

Анатичук Л.І., *акад. НАН України*^{1,2}
Кобилянський Р., *канд. физ.-мат. наук*^{1,2}
Федорів Р.В.^{1,2}

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

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

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЦИКЛІЧНОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО ВПЛИВУ НА ОНКОЛОГІЧНЕ НОВОУТВОРЕННЯ ШКІРИ ЛЮДИНИ

У роботі наведено результати комп'ютерного моделювання температурного впливу на пухлину шкіри у динамічному режимі. Побудовано фізичну, математичну і комп'ютерну моделі шкіри з онкологічним новоутворенням (меланомаю) із врахуванням теплофізичних процесів, кровообігу, теплообміну, процесів метаболізму та фазового переходу. Як приклад, розглянуто випадок, коли на поверхні пухлини знаходиться робочий інструмент, температура якого змінюється циклічно за наперед заданою залежністю у діапазоні температур $[-50 \div +50]$ °C. Визначено розподіли температури у пухлині та у різних шарах шкіри в режимах охолодження і нагріву. Отримані результати дають можливість визначати глибину промерзання і прогріву біологічної тканини, зокрема пухлини, при заданому температурному впливі.

Ключові слова: температурний вплив, шкіра людини, пухлина, меланома, динамічний режим, комп'ютерне моделювання.

Вступ

Для знешкодження злоякісних і доброякісних онкологічних новоутворень шкіри людини все частіше [1 - 7] використовують кріодеструкцію [4 - 5, 8 - 27] та гіпертермію [28 - 32] біологічної тканини. При проведенні таких процедур важливим є контроль температури в пухлині, однак інструментів для визначення температури в ній, при проведенні кріодеструкції та гіпертермії, досі немає. Таким чином, при проведенні вказаних вище процедур температура в пухлині залишається невідомою, а, отже, невідомо чи досягнута деструкція онкологічного новоутворення.

Одним із методів визначення температури в пухлині, при заданій циклічній зміні температури робочого інструменту, є комп'ютерне моделювання [33 - 35]. Однак, у використаних до цього часу комп'ютерних моделях враховані кровообіг, теплообмін, процеси метаболізму та інші теплофізичні процеси, але не враховано фазовий перехід у біологічній тканині [36 - 38].

Тому метою даної роботи є комп'ютерне моделювання для визначення температури в пухлині з врахуванням фазових переходів.

Фізична модель

Фізична модель (рис. 1) ділянки біологічної тканини шкіри людини представляє собою структуру із трьох шарів шкіри (епідерміс 1, дерміс 2, підшкірний шар 3), внутрішньої біологічної тканини 4 і пухлини 5 та характеризується наступними теплофізичними властивостями [33 – 35, 39 – 43]: теплопровідністю k_i , питомою теплоємністю C_i , густиною ρ_i , швидкістю перфузії крові ω_{bi} , густиною крові ρ_b , температурою крові T_b , теплоємністю крові C_b і питомим тепловиділенням Q_{meti} внаслідок процесів метаболізму та прихованою теплотою фазового переходу L . Теплофізичні властивості біологічної тканини шкіри та пухлини в нормальному [44 – 49] і замороженому станах [50, 51] наведені в табл. 1, 2. У даній роботі використано 2D-модель з осьовою симетрією, оскільки запропонована фізична модель є симетричною відносно осі y . Також така модель дозволяє підвищити швидкодію розрахунків без втрати точності [33 – 35, 39 – 43].

Відповідні шари біологічної тканини 1-5 розглядаються як об'ємні джерела тепла q_i , де:

$$q_i = Q_{meti} + \rho_b \cdot C_b \cdot \omega_{bi} \cdot (T_b - T), \quad i = 1..5. \quad (1)$$

Геометричні розміри кожного шару шкіри 1-4 складають a_i , b_i , а пухлини (меланоми) наступні: товщина b_5 і радіус n . На поверхні шкіри знаходиться робочий інструмент 6 товщиною d і радіусом c . Температури на границях відповідних шарів 1-5 та робочого інструменту 6 складають $T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_6, T_7$. Температура всередині біологічної тканини складає T_1 . Температура оточуючого середовища становить T_9 . Поверхня шкіри людини з температурою T_5 перебуває в стані теплообміну з оточуючим середовищем (коефіцієнт теплообміну α та коефіцієнт випромінювання ε) при температурі T_9 . Бокова поверхня шкіри адиабатично ізольована.

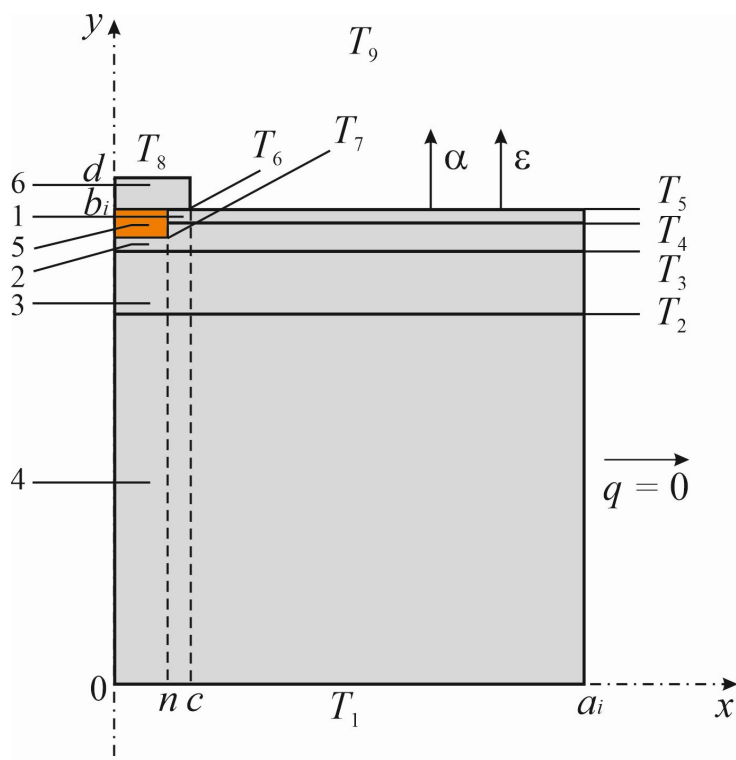


Рис. 1. Фізична 2D модель шкіри людини з пухлиною: 1 – епідерміс, 2 – дерміс, 3 – підшкірний шар, 4 – внутрішня біологічна тканина, 5 – пухлина (меланома), 6 – робочий інструмент

Математичний опис

У загальному вигляді рівняння теплообміну в біологічній тканині має наступний вигляд [52]:

$$C_i \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\kappa_i \cdot \nabla T) + \rho_b \cdot C_b \cdot \omega_{bi} \cdot (T_b - T) + Q_{meti}, \quad i = 1..5, \quad (2)$$

де C_i , κ_i – питома теплоємність і теплопровідність відповідних шарів шкіри і пухлини, ρ_b – густина крові, C_b – питома теплоємність крові, ω_{bi} – перфузія крові відповідних шарів, T_b – температура крові, T – температура біологічної тканини; Q_{meti} – тепло, що виділяється внаслідок процесів метаболізму в кожному шарі.

Доданок у лівій частині рівняння (2) представляє собою швидкість зміни теплової енергії, що міститься в одиниці об'єму біологічної тканини. Три доданки у правій частині цього рівняння представляють собою відповідно швидкість зміни теплової енергії за рахунок теплопровідності, перфузії крові та тепла метаболізму.

Рівняння теплообміну в біологічній тканині (2) розв'язується з відповідними граничними умовами. Температура на поверхні робочого інструменту змінюється за заданою залежністю у діапазоні температур $T_8 = [-50 \div +50]$ °С. Всередині біологічної тканини температура $T_1 = +37$ °С. Бокові поверхні біологічної тканини адіабатично ізолювані ($q = 0$), а верхня поверхня шкіри знаходиться у стані теплообміну (коефіцієнт теплообміну α та коефіцієнт випромінювання ε) з оточуючим середовищем при температурі T_9 .

$$q_i(x, y, t) \Big|_{\substack{c \leq x \leq a \\ y = b_i}} = \alpha \cdot (T_9 - T_5) + \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T_9^4 - T_5^4), \quad (3)$$

де $q_i(x, y, t)$ – густина теплового потоку i -го шару шкіри та пухлини, α – коефіцієнт конвективного теплообміну поверхні шкіри з оточуючим середовищем, ε – коефіцієнт випромінювання, σ – стала Больцмана, T_5 – температура поверхні шкіри людини, T_9 – температура оточуючого середовища ($T_9 = +22$ °С).

У початковий момент часу $t=0$ с вважається, що температура у всьому об'ємі шкіри становить $T = T_b = +37$ °С, тобто початкові умови для розв'язку рівняння (2) наступні:

$$T_i(x, y, 0) = T, \quad i = 1..5. \quad (4)$$

У результаті розв'язку початково-крайової задачі (2)-(4) визначаються розподіли температури $T_i(x, y, t)$ і теплових потоків $q_i(x, y, t)$ у відповідних шарах шкіри та пухлини у довільний момент часу.

У процесі замороження, в клітинах відбуватиметься зміна фази в точці замерзання, при цьому матиме місце втрата теплоти фазового переходу (L) і температура в цих клітинах не змінюватиметься. Фазовий перехід в біологічних клітинах відбувається в діапазоні температур $(-1 \div -8)$ °С. В інтервалі температур $(-1 \div -8)$ °С, коли клітини заморожуються, поглинається теплота фазового переходу, що у даній роботі змодельовано додаванням відповідної величини L до теплоємності C [50, 51].

При замороженні шкіри людини відбувається звуження судин та замороження крові, тому значення перфузії крові ω_{bi} прямує до нуля. Крім того, клітини не зможуть генерувати метаболічне тепло при замороженні і тепло метаболізму Q_{meti} буде рівним нулю при температурі нижчій нуля.

У замороженому стані властивості біологічної тканини шкіри будуть мати наступні значення (5)-(8), де $i = 1..4$:

$$C_i = \begin{cases} C_{i(1)} & T \geq -1^\circ\text{C} \\ \frac{L}{-1 - (-8)} + \frac{C_{i(1)} + C_{i(2)}}{2} & -8^\circ\text{C} \leq T \leq -1^\circ\text{C}, \\ C_{i(2)} & T \leq -8^\circ\text{C} \end{cases} \quad (5)$$

$$\kappa_i = \begin{cases} \kappa_{i(1)} & T \geq -1^\circ\text{C} \\ \frac{\kappa_{i(1)} + \kappa_{i(2)}}{2} & -8^\circ\text{C} \leq T \leq -1^\circ\text{C}, \\ \kappa_{i(2)} & T \leq -8^\circ\text{C} \end{cases} \quad (6)$$

$$Q_{met_i} = \begin{cases} Q_{met(i)} & T \geq -1^\circ\text{C} \\ 0 & -8^\circ\text{C} \leq T \leq -1^\circ\text{C}, \\ 0 & T \leq -8^\circ\text{C} \end{cases} \quad (7)$$

$$\omega_{b_i} = \begin{cases} \omega_{b(i)} & T \geq -1^\circ\text{C} \\ 0 & -8^\circ\text{C} \leq T \leq -1^\circ\text{C}. \\ 0 & T \leq -8^\circ\text{C} \end{cases} \quad (8)$$

Відповідно властивості пухлини у замороженому стані будуть мати наступні значення (9)-(12):

$$C_5 = \begin{cases} C_{5(1)} & T \geq -1^\circ\text{C} \\ \frac{L}{-1 - (-8)} + \frac{C_{5(1)} + C_{5(2)}}{2} & -8^\circ\text{C} \leq T \leq -1^\circ\text{C}, \\ C_{5(2)} & T \leq -8^\circ\text{C} \end{cases} \quad (9)$$

$$\kappa_5 = \begin{cases} \kappa_{5(1)} & T \geq -1^\circ\text{C} \\ \frac{\kappa_{5(1)} + \kappa_{5(2)}}{2} & -8^\circ\text{C} \leq T \leq -1^\circ\text{C}, \\ \kappa_{5(2)} & T \leq -8^\circ\text{C} \end{cases} \quad (10)$$

$$Q_{met_5} = \begin{cases} Q_{met(5)} & T \geq -1^\circ\text{C} \\ 0 & -8^\circ\text{C} \leq T \leq -1^\circ\text{C}, \\ 0 & T \leq -8^\circ\text{C} \end{cases} \quad (11)$$

$$\omega_{b_5} = \begin{cases} \omega_{b(5)} & T \geq -1^\circ\text{C} \\ 0 & -8^\circ\text{C} \leq T \leq -1^\circ\text{C}. \\ 0 & T \leq -8^\circ\text{C} \end{cases} \quad (12)$$

Приклад комп'ютерного моделювання

Для створення комп'ютерної моделі, як приклад, використано наступні геометричні розміри шкіри – товщина епідермісу $b_1=0.08$ мм, дермісу $b_2=2$ мм, підшкірного шару $b_3=10$ мм, внутрішньої тканини $b_4=30$ мм, радіус $a_i=20$ мм ($i=1..4$) та пухлини (меланоми) – товщина $b_5=1$ мм і радіус $n=2$ мм [53, 54]. На поверхні шкіри знаходиться робочий інструмент 6, що представляє собою мідний зонд у формі круглого диску. Його геометричні розміри наступні: товщина $d=1$ мм і радіус $c=3$ мм. У даній моделі не враховано тепловий контактний опір між робочим інструментом і шкірою людини, оскільки за оцінками він незначний і становить $R_c=2\cdot 10^{-3}$ м²·К/Вт [55]. Температура всередині біологічної тканини складає $T_1=+37^\circ\text{C}$. Температура оточуючого середовища становить $T_9=+22^\circ\text{C}$. Як приклад, у даній роботі розглянуто випадок, у якому температура робочого інструменту змінюється за заданою залежністю у діапазоні температур $T_8=[-50 \div +50]^\circ\text{C}$. Однак, слід зазначити, що створена комп'ютерна модель дає можливість розглянути випадки, коли температура робочого інструменту $T_f(t)$ змінюється в будь-якому діапазоні температур або згідно будь-якої наперед заданої функції.

Теплофізичні властивості біологічної тканини шкіри та пухлини в нормальному та замороженому станах наведені в таблицях 1, 2 [44 – 49].

Таблиця 1

Теплофізичні властивості біологічної тканини шкіри людини та пухлини в нормальному стані [44 – 49]

Шари біологічної тканини	Епідерміс	Дерміс	Підшкірний шар	Внутрішня тканина	Пухлина (меланома)
Питома теплоємність, C (Дж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹)	3590	3300	2500	4000	3852
Теплопровідність, κ (Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹)	0.24	0.45	0.19	0.5	0.558
Густина, ρ (кг·м ⁻³)	1200	1200	1000	1000	1030
Метаболізм, Q_{met} (Вт/м ³)	368	368	368	368	3680
Швидкість перфузії крові, ω_b (мл/с·мл)	0	0.0005	0.0005	0.0005	0.0063
Густина крові, ρ_b (кг·м ⁻³)	1060	1060	1060	1060	1060
Теплоємність крові, C_b (Дж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹)	3770	3770	3770	3770	3770

Таблиця 2

Теплофізичні властивості біологічної тканини шкіри
людини в замороженому стані [50, 51]

Теплофізичні властивості біологічної тканини	Значення	Одиниці вимірювань
Теплоємність замороженої біологічної тканини (C_2)	1800	Дж/м ³ °С
Теплопровідність замороженої біологічної тканини (κ_2)	2	Вт/м °С
Прихована теплота фазового переходу (L)	$250 \cdot 10^3$	Дж/м ³
Верхня температура фазового переходу (T_1)	-1	°С
Нижня температура фазового переходу (T_2)	-8	°С

Таким чином, було створено тривимірну комп'ютерну модель шкіри людини з онкологічним новоутворенням (меланомаю). Для побудови комп'ютерної моделі використано пакет прикладних програм Comsol Multiphysics [56], що дає можливість проводити моделювання теплофізичних процесів у біологічній тканині з врахуванням кровообігу, теплообміну, процесів метаболізму та фазового переходу.

Розрахунок розподілів температур та густини теплових потоків у біологічній тканині здійснювався методом скінченних елементів, суть якого полягає в тому, що досліджуваний об'єкт розбивається на велику кількість скінченних елементів і в кожному з них визначається значення функції, яке задовольняє заданим диференціальним рівнянням другого порядку з відповідними граничними умовами. Точність розв'язання поставленої задачі залежить від рівня розбиття, забезпечується використанням великої кількості скінченних елементів [56] і складає $T = \pm 0,1$ °С.

Результати комп'ютерного моделювання

Згідно відомих методик проведення кріодеструкції та гіпертермії біологічної тканини [11, 31, 57 – 59] швидкість охолодження повинна становити не менше (40-50) °С/хв, а швидкість нагріву (20-25) °С/хв. Тому в даній роботі, як приклад, розглянуто випадок, у якому температура

робочого інструменту $T_f(t)$ змінюється в діапазоні $[-50 \div +50]^{\circ}\text{C}$ наступним чином (рис. 2, графік 1): спочатку охолодженим робочим інструментом проводиться кріодеструкція пухлини при температурі $T = -50^{\circ}\text{C}$ протягом $t=30$ с, потім температура робочого інструменту змінюється від -50°C до $+50^{\circ}\text{C}$ протягом наступних 240 с (слід зазначити, що в даному випадку при зміні температури промерзання пухлини продовжує зростати ще кілька секунд), після цього нагрітим робочим інструментом проводиться гіпертермія пухлини при температурі $T = +50^{\circ}\text{C}$ протягом $t=30$ с, наступне зниження температури до $T = -50^{\circ}\text{C}$ відбувається протягом 120 с, потім такий температурний вплив повторюється циклічно для досягнення деструкції пухлини.

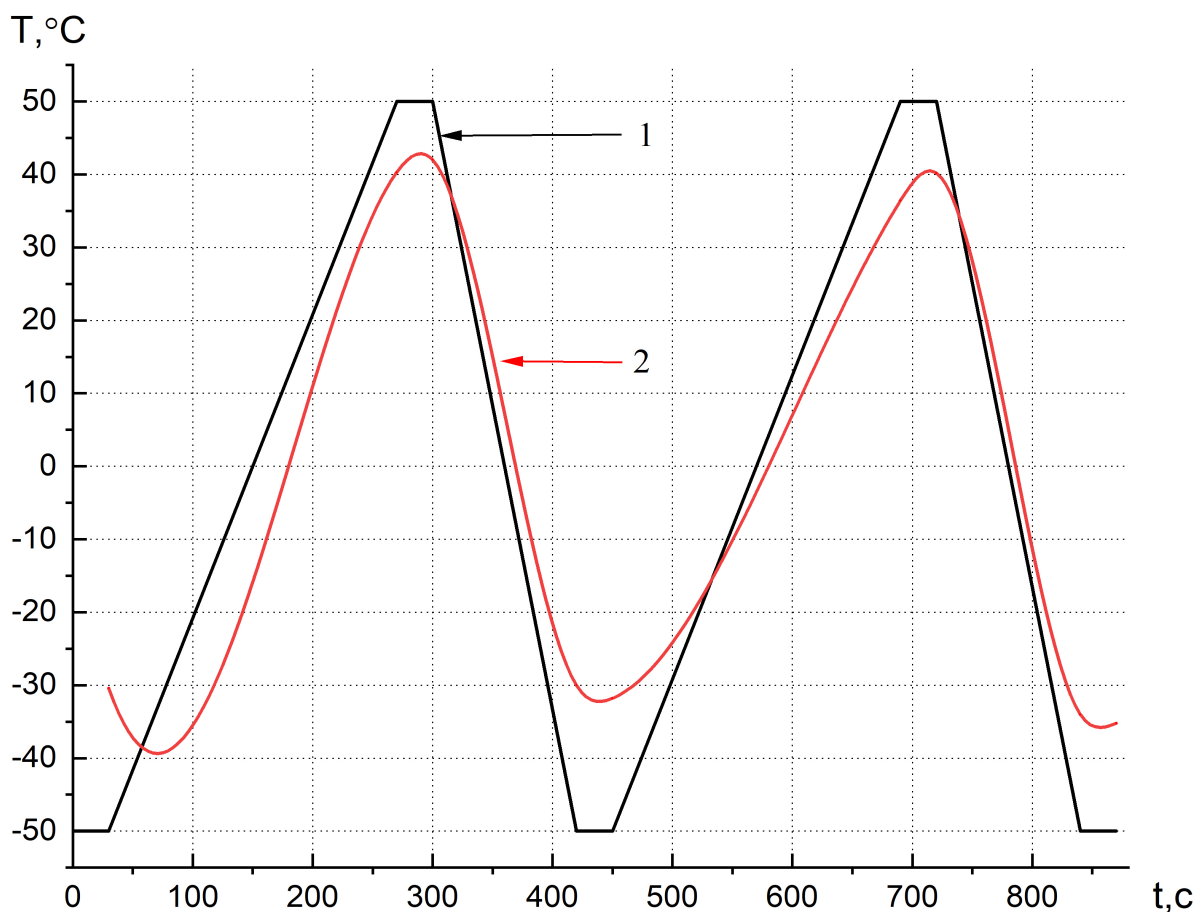


Рис. 2. Графіки залежності температури робочого інструменту (1) і температури в пухлині (2) від часу.

Температуру в пухлині взято на глибині 1 мм від поверхні шкіри на осі Oy.

За допомогою комп'ютерного моделювання було визначено розподіли температури в пухлині в різні моменти часу при відповідній заданій циклічній зміні температури робочого інструменту. Результати комп'ютерного моделювання, а саме температуру в пухлині на глибині 1 мм від поверхні шкіри на осі Oy, наведено на графіку 2 рис. 2.

На рис. 3-6 наведено розподіли температури в поперечному розрізі шкіри з пухлиною, на поверхні якої розміщено робочий інструмент, температура якого змінюється циклічно за вказаною вище залежністю у діапазоні температур $[-50 \div +50]^{\circ}\text{C}$.

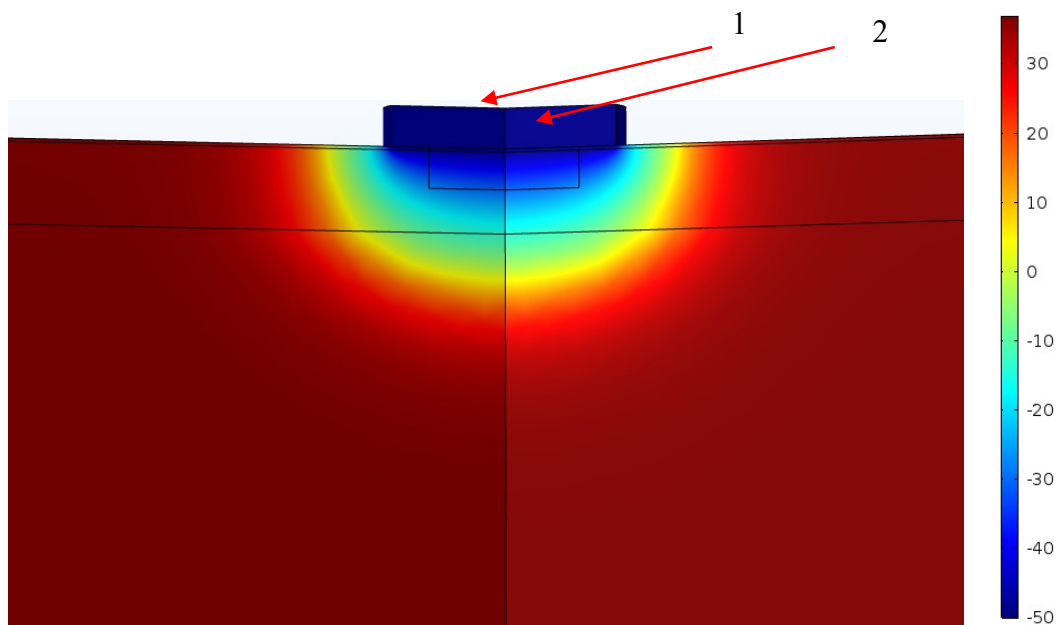


Рис. 3. Розподіл температури в поперечному розрізі шкіри з пухлиною, на поверхні якої розміщено робочий інструмент при температурі $T = -50^{\circ}\text{C}$ в момент часу $t = 30 \text{ c}$

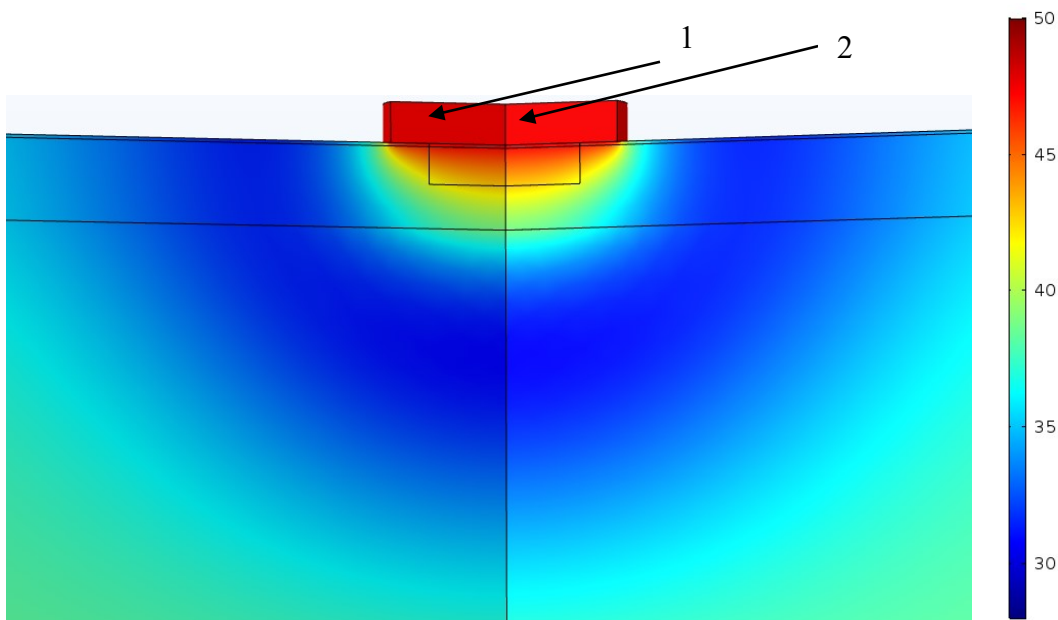


Рис. 4. Розподіл температури в поперечному розрізі шкіри з пухлиною, на поверхні якої розміщено робочий інструмент при температурі $T = +50^{\circ}\text{C}$ в момент часу $t = 300 \text{ c}$

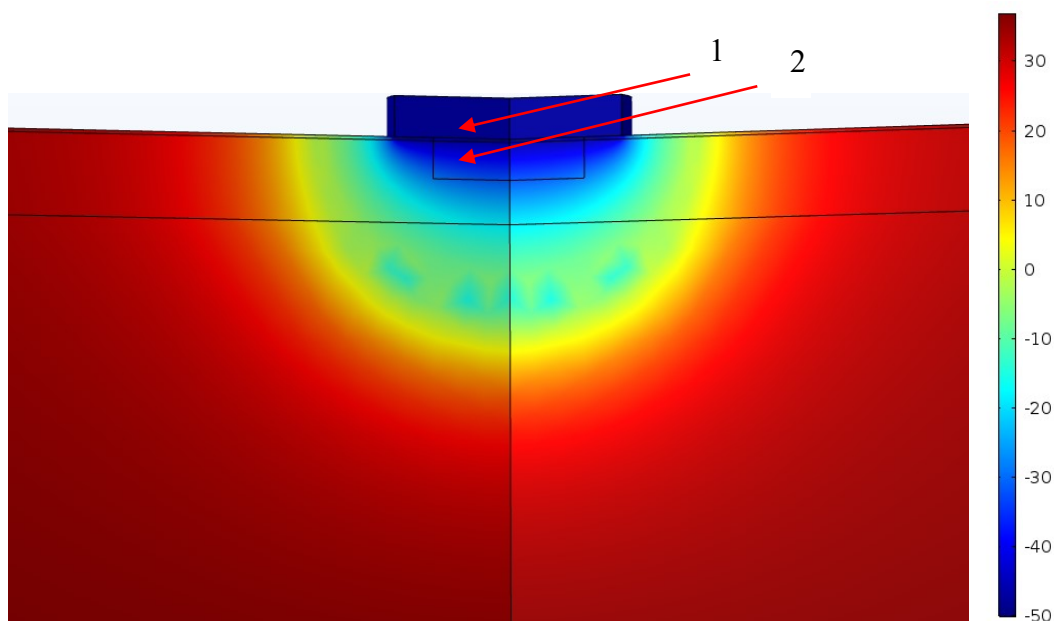


Рис. 5. Розподіл температури в поперечному розрізі шкіри з пухлиною, на поверхні якої розміщено робочий інструмент при температурі $T = -50^{\circ}\text{C}$ в момент часу $t = 450\text{ c}$

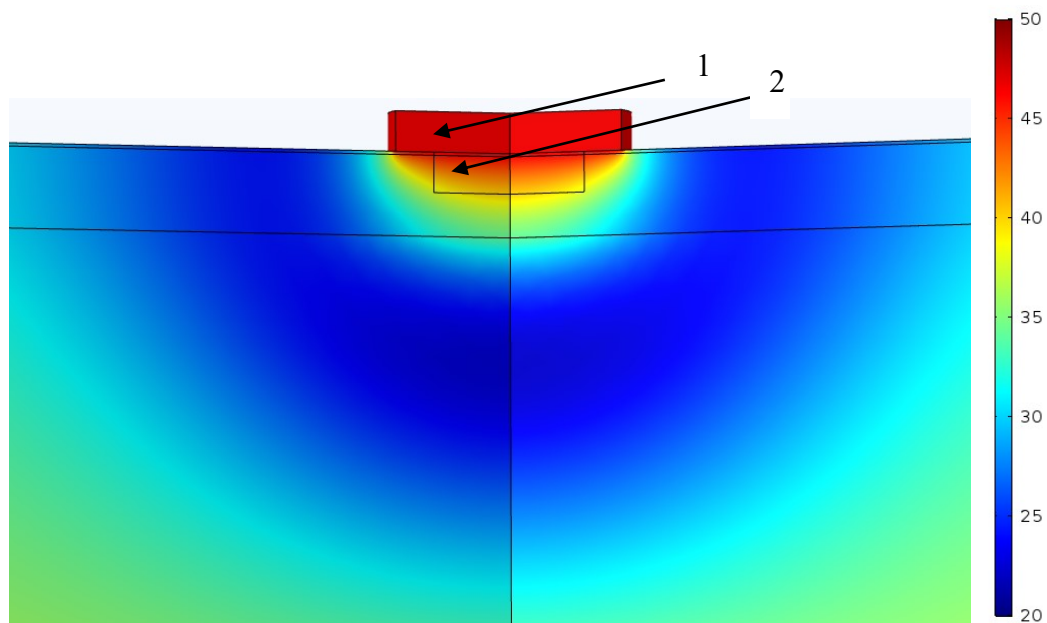


Рис. 6. Розподіл температури в поперечному розрізі шкіри з пухлиною, на поверхні якої розміщено робочий інструмент при температурі $T = +50^{\circ}\text{C}$ в момент часу $t = 720\text{ c}$

З рис. 3, 4 видно, що при $t = 30\text{ c}$ пухлина шкіри (меланома) охолоджується у точці 1 до температури -48.8°C , а в точці 2 до -30.5°C (слід зазначити, що при зміні температури від -50°C до $+50^{\circ}\text{C}$ промерзання пухлини в точці 2 продовжує зростати до температури $T = -31.3^{\circ}\text{C}$ протягом

$t = 4$ с). А при $t = 300$ с температура у точці 1 пухлини підвищується до $+49.9^{\circ}\text{C}$, а в точці 2 пухлини температура складає $+42.8^{\circ}\text{C}$. Оскільки, пухлина знаходиться у безпосередньому контакті з робочим інструментом, то температура у точці 1 пухлини буде близькою до температури робочого інструменту.

У подальшому при повторному циклічному температурному впливі (рис. 5, 6) спостерігається, що при $t = 450$ с після охолодження температура у точці 1 пухлини досягає -49.4°C , в точці 2 пухлини температура складає -32.3°C . При $t = 720$ с температура у точці 1 пухлини підвищується до $+48.6^{\circ}\text{C}$, а в точці 2 пухлини температура складає $+40.1^{\circ}\text{C}$.

Встановлено, що врахування фазового переходу підвищує точність визначення температури в пухлині на $\Delta T = 6^{\circ}\text{C}$ і глибини промерзання (прогріву) на $\Delta h = 0.8$ мм.

Отримані результати дають можливість визначити глибину промерзання і прогріву шарів шкіри, зокрема пухлини, при заданому циклічному температурному впливі для досягнення максимальної ефективності при проведенні кріодеструкції та гіпертермії. Розроблена комп'ютерна модель у динамічному режимі дозволяє визначати в будь-який момент часу розподіли температури в різних шарах шкіри та пухлині при наперед заданій довільній функції зміни температури робочого інструменту з часом $T_f(t)$.

Висновки

1. Зроблено комп'ютерну модель для визначення температури в пухлині з врахуванням фазових переходів у динамічному режимі при будь-якій заданій циклічній зміні температури робочого інструменту.
2. За допомогою комп'ютерного моделювання встановлено, що врахування фазових переходів підвищує точність визначення температури в пухлині на $\Delta T = 6^{\circ}\text{C}$ і глибини промерзання (прогріву) на $\Delta h = 0.8$ мм.

Література

1. Анатичук Л.І., Денисенко О.І., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я., Перепічка М.П. Сучасні методи кріотерапії в дерматологічній практиці // Клінічна та експериментальна патологія. – Том XVI. – №1 (59). – 2017. – С. 150-156.
2. Анатичук Л.І., Денисенко О.І., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. Про використання термоелектричного охолодження в дерматології та косметології // Термоелектрика. – № 3. – 2015. – С. 57-71.
3. Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. Про перспективи використання термоелектрики для лікування захворювань шкіри холодом // Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Фізика. Електроніка. – Т. 5, Вип. 1. – Чернівці: Чернівецький національний університет, 2016. – С. 67-72.
4. Москалик І.А., Маник О.М. Про використання термоелектричного охолодження у практиці кріодеструкції // Термоелектрика. – № 6. – 2013. – с.84-92.
5. Москалик І.А. Про використання термоелектричних приладів у кріохірургії // Фізика і хімія твердого тіла. – №4.- 2015. – с. 742-746.
6. Кобилянський Р.Р., Безпальчук О.О., Вигонний В.Ю. Про застосування термоелектричного охолодження у косметології // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.19. – № 4. – 2018. – С.340-344 (DOI: 10.15330/pcss.19.4.340-344).
7. Кобилянський Р.Р., Маник О.М., Вигонний В.Ю. Про використання термоелектричного

- охлаждения для криодеструкции у дерматологии // Термоэлектрика. – № 6. – 2018. – С. 36-46.
8. О наиболее рациональных методиках криодеструкции злокачественных новообразований В.Ю. Шахов, В.И. Коченов [и др.] // Вопросы онкологии. 1983. - № 9. - С. 31-37.
 9. Maruyama S., Nakagawa K., Takeda H. The flexible cryoprobe using Peltier effect for heat transfer control, Journal of Biomechanical science and engineering, 2008.- P. 138-150.
 10. Коченов В.И. Криохирургическая профилактическая онкология. / В.И. Коченов // Н. Новгород. – 2000. – 56 с.
 11. Криологическая профилактическая онкология: краткое учебное и методическое пособие для врачей и студентов / В.И. Коченов; Изд. Организация Нижегородская областная онкологическая ассоциация инвалидов. – 2-е изд., перераб. – Н.Новгород : Б.и., 2003. – 92 с.
 12. Коченов В.И. Простейшие криоинструменты для амбулаторной практики врача-криолога / В.И. Коченов, Ю.В. Королев // Медицинская криология. Выпуск 4. - Нижний Новгород, 2003 -С. 157-160.
 13. Коченов В.И. Адгезивный эффект в криохирургии./ В.И. Коченов // Реферат в МРЖ.-р. IV.- 1982.- №8.
 14. W Yiu, MT Basco, JE Aruny, BE Sumpio. Cryosurgery:A review. Int J Angiol 2007;16(1):1-6.
 15. Криогенный метод лечения опухолей головы и шеи / А.И. Пачес, В.В. Шенталь, Т.П. Птуха [и др.] М., 1978. – С. 168.
 16. Криохирургия в оториноларингологии / Потапов И.И. [и др.] М., 1975 – С.168
 17. Драгомирецкий В.Д. Криохирургические методы лечения заболеваний уха, горла и носа. / В.Д. Драгомирецкий // Практическая криомедицина. Под ред. В.И. Грищенко и Б.П. Сандомирского. -Киев: Здоровья, 1987. – С. 91-118.
 18. Применение регенеративных эффектов криовоздействия в хирургии и при пластике барабанной перепонки. / Н.И. Николаев, В.И. Коченов, С.Н. Цыбусов [и др.] // Медицинская криология. Выпуск 4. Нижний Новгород, 2003. -С. 176-188.
 19. Альперович Б.И. Криохирургия печени и поджелудочной железы / Б.И. Альперович, Л.М. Парамонова, Н.В. Мерзликин // Томск, 1985. – С.125
 20. Криогенная техника в гинекологической практике. / Б.И. Веркин, В.И. Грищенко, Б.Н. Мурунец-Маркевич [и др.] // Медицинская техника.- 1978.- № 2.– С.28-32.
 21. Грищенко В.И. Гипотермия и криохирургия в акушерстве и гинекологии. / В.И. Грищенко // М.: Медицина, 1974. С.280
 22. Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: / Л.И. Анатичук // Справочник. - К.: Наук. думка. - 1979. - 768 с.
 23. Коленко Е.А. Термоэлектрические охлаждающие приборы. / Е.А. Коленко // Изд. 2 е. - Л.: Наука, 1967. - 283 с.
 24. Исмаилов Т.А. Состояние и перспективы развития термоэлектрического приборостроения. Материалы докладов III Всероссийской научно-технической конференции. 10-14с.
 25. Budrik V.V. Physical fundamentals of cryomethods in medicine. // Training Manual – edit. by F.Lugnani MD ; trans. from Rus. edited by L.N. Semenova. – 2010, - 140 p.
 26. Cooper S.M. The history of cryosurgery. // J R Soc Med.- 2001.-Vol.94, P.196-201.
 27. Whittaker D.K. Mechanisms of tissue destruction following cryosurgery.// Annals of the Royal College of Surgeons of England.-1984.-vol. 66, P.313-318.
 28. Гипертермия — одна из перспективных технологий лечения рака [Электронный ресурс] // Doctor.kz. – 2012. – Режим доступа до ресурсу: <http://www.doctor.kz/health/news/2012/03/21/13006>.
 29. Чем может помочь температура в борьбе с раком [Электронный ресурс] // Онкологическая клиника

- "К-тест" – Режим доступу до ресурсу: <https://www.k-test.ru/index.php?rid=4>.
30. Perez С.А., Emami В.Н., Nussbaum G. and Sapareto S., Hyperthermia. Principles and practice of radiation oncology. – 1989. – 342 с.
31. Кандель Э.И. Криохирургия. / Э.И. Кандель // 1974М: Медицина. – 304 с.
32. KC Xu, Nikolai Korpar, LZ Niu. Modern Cryosurgery for Cancer. World Scientific Publisher, 2012.
33. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Федорів Р.В. Методика врахування фазового переходу в біологічній тканині при комп'ютерному моделюванні процесу кріодеструкції // Термоелектрика. – № 1. – 2019. – С. 46-58.
34. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Федорів Р.В. Комп'ютерне моделювання процесу кріодеструкції шкіри людини при термоелектричному охолодженні // Термоелектрика. – № 2. – 2019. – С. 21-35.
35. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Федорів Р.В. Комп'ютерне моделювання циклічного температурного впливу на шкіру людини // Термоелектрика. – № 3. – 2020.
36. Assunta Andreozzi, Luca Brunese, Marcello Iasiello, Claudio Tucci, Giuseppe Peter Vanoli. Modeling Heat Transfer in Tumors: A Review of Thermal Therapies // Annals of Biomedical Engineering, Vol. 47, No. 3, March 2019, pp. 676–693. <https://doi.org/10.1007/s10439-018-02177-x>.
37. Arka Bhowmik, Ramjee Repaka. Estimation of growth features and thermophysical properties of melanoma within 3-D human skin using genetic algorithm and simulated annealing // International Journal of Heat and Mass Transfer, 98, (2016), 81-95. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.03.020>.
38. Michael Horsfield, Ritvik Sarkar, Sam Reffsin, Woo Jin Seog. A Computer Model for Evaluating the Efficiency of Cryosurgery for Prostate Cancer. – 2015.
39. Анатичук Л.І., Вихор Л.М., Коцур М.П., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. Оптиміальне керування часовою залежністю температури охолодження в термоелектричних пристроях // Термоелектрика. – № 5. – 2016. – С.5-11.
40. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. Комп'ютерне моделювання локального теплового впливу на шкіру людини // Термоелектрика. – № 1. – 2017. – С.69-79.
41. Анатичук Л.І., Вихор Л.М., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я. Комп'ютерне моделювання та оптимізація динамічних режимів роботи термоелектричного приладу для лікування захворювань шкіри // Термоелектрика. – № 2. – 2017. – С.44-57.
42. Анатичук Л.І., Вихор Л.М., Кобилянський Р.Р., Каденюк Т.Я., Зварич О.В. Комп'ютерне моделювання та оптимізація динамічних режимів роботи термоелектричного приладу для рефлексотерапії // Термоелектрика. – № 3. – 2017. – С.68-78.
43. L. Anatyshuk, L. Vikhor, M. Kotsur, R. Kobylanskyi, T. Kadenuk. Optimal Control of Time Dependence of Temperature in Thermoelectric Devices for Medical Purposes // International Journal of Thermophysics". – International Journal of Thermophysics (2018) 39:108. <https://doi.org/10.1007/s10765-018-2430-z>.
44. Jiang S.C., Ma N., Li H.J., Zhang X.X. Effects of thermal properties and geometrical dimensions on skin burn injuries // Burns. – 28. – 2002. – p. 713-717.
45. Cetingul M.P., Herman C. Identification of skin lesions from the transient thermal response using infrared imaging technique // IEEE. – 2008. – p. 1219-1222.
46. Ciesielski M., Mochnacki B., Szopa R. Numerical modeling of biological tissue heating. Admissible thermal dose // Scientific Research of the Institute of Mathematics and Computer Science, 1(10) 2011, p. 11-20.
47. Florin Filipoiu, Andrei Ioan Bogdan, Iulia Maria Carstea. Computer-aided analysis of the heat transfer in

- skin tissue // Proceedings of the 3rd WSEAS Int. Conference on Finite Differences - Finite Elements - Finite Volumes - Boundary Elements. – 2010. – p. 53-59.
48. Daniela Carstea, Ion Carstea, Iulia Maria Carstea. Interdisciplinarity in computer-aided analysis of thermal therapies // WSEAS Transactions on Systems and Control. – V.6. – №4. – 2011. – p. 115-124.
49. M. Pirtini Çetingül, C. Herman. Quantification of the thermal signature of a melanoma lesion // International Journal of Thermal Sciences, 50, (2011), 421e431. doi:10.1016/j.ijthermalsci.2010.10.019.
50. Z.S. Deng, J. Liu. Numerical simulation of selective freezing of target biological tissues following injection of solutions with specific thermal properties // Cryobiology 50 (2005) 183-192.
51. Han Liang Lim, Venmathi Gunasekaran. Mathematical Modeling of Heat Distribution during Cryosurgery // <https://isn.ucsd.edu/last/courses/beng221/problems/2011/project10.pdf>.
52. Pennes H.H. Analysis of tissue and arterial blood temperatures in the resting forearm J. Appl. Physiol. 1948. Vol. 1. no. 2. P. 93 – 122.
53. Jeffrey E. Gershenwald et. al. Melanoma Staging: Evidence-Based Changes in the American Joint Committee on Cancer Eighth Edition Cancer Staging Manual // CA Cancer J Clin. 2017 November; 67(6): 472–492. doi:10.3322/caac.21409.
54. Dinnes J, Deeks JJ, Grainge MJ, Chuchu N, Ferrante di Ruffano L, Matin RN, et al. (December 2018). "Visual inspection for diagnosing cutaneous melanoma in adults". The Cochrane Database of Systematic Reviews. 12 (12): CD013194. doi:10.1002/14651858.CD013194. PMC 6492463. PMID 30521684.
55. Rykaczewski Konrad. Modeling thermal contact resistance at the finger-object interface // Temperature. Volume 6, 2019. - Issue 1. Pages 85-95.
56. COMSOL Multiphysics User's Guide // COMSOLAB. 2010. 804 p.
57. Зинкин А.Н. Криовоздействие в оториноларингологии: [методические рекомендации] / А.Н. Зинкин, Н.Г. Зингилевская, Б.Б. Мусельян. – Краснодар, 1997. –16 с.
58. Mazur P. Physical-chemical factors underlying cell injury in cryosurgical freezing. In: Cryosurgery ed. by R. W. Rand, A. P. Rinfret, H. Leden - Springfield, Illinois, U.S.A. 1968 p. 32-51.
59. Механизм разрушения биологических тканей при локальной криодеструкции / В.В. Шафранов, Е.Н. Борхунова, М.А. Костылев [и др.] // Вестник российской академии естественных наук. – 2012. – № 1. С. 68 – 77.

Надійшла до редакції 16.07.2020

Анатичук Л.І., *акад. НАН України*^{1,2}
Кобылянський Р.Р., *канд. физ.-мат. наук*^{1,2}
Федорів Р.В.^{1,2}

¹Інститут термоелектричства НАН і МОН України,
ул. Науки, 1, Черновці, 58029, Україна,
e-mail: anatyck@gmail.com;

²Черновицький національний університет
ім. Юрія Федьковича, ул. Коцюбинського, 2,
Черновці, 58012, Україна

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКОГО ТЕМПЕРАТУРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОНКОЛОГИЧЕСКИЕ НОВООБРАЗОВАНИЯ КОЖИ ЧЕЛОВЕКА

В работе приведены результаты компьютерного моделирования температурного воздействия на опухоль кожи в динамическом режиме. Построены физическая, математическая и компьютерная модели кожи с онкологическим новообразованием (меланомой) с учетом теплофизических процессов, кровообращения, теплообмена, процессов метаболизма и фазового перехода. В качестве примера рассмотрен случай, когда на поверхности опухоли находится рабочий инструмент, температура которого изменяется циклически по заранее заданной зависимости в диапазоне температур $[-50 \div +50]$ °C. Определены распределения температуры в опухоли и в различных слоях кожи в режимах охлаждения и нагрева. Полученные результаты дают возможность определять глубину промерзания и прогрева биологической ткани, в частности опухоли, при заданном температурном воздействии. Библ. 59, рис. 6, табл. 2.

Ключевые слова: температурное воздействие, кожа человека, опухоль, меланома, динамический режим, компьютерное моделирование.

Anatychuk L.I., acad. National Academy of Sciences of Ukraine^{1,2}
Kobylianskyi R.R., cand. phys.–math. sciences^{1,2},
Fedoriv R.V.^{1,2}

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

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

COMPUTER SIMULATION OF CYCLIC TEMPERATURE EFFECT ON THE ONCOLOGICAL NEOPLASM OF THE HUMAN SKIN

The paper presents the results of computer simulation of the temperature effect on the tumor of the human skin in a dynamic mode. The physical, mathematical and computer models of the human skin with oncological neoplasm (melanoma) were built with regard to thermophysical processes, blood circulation, heat exchange, metabolic processes and phase transition. As an example, the case is considered when a work tool is located on the tumor surface, the temperature of which changes cyclically according to a predetermined law in the temperature range $[-50 \div +50]$ °C. Temperature distributions in the tumor and various layers of human skin in the cooling and heating modes have been determined. The results obtained make it possible to predict the depth of freezing and heating of biological tissue, in particular a tumor, at a given temperature effect. Bibl. 59, Fig. 6, Tabl. 2.

Keywords: temperature effect, human skin, tumor, melanoma, dynamic mode, computer simulation.

References

1. Anatychuk L.I., Denisenko O.I., Kobylianskyi R.R., Kadeniuk T.Ya., Perepichka M.P. (2017). Suchasni

- metody krioterapii v dermatologichnii praktytsi [Modern cryotherapy methods in dermatological practice]. *Klinichna ta Eksperymentalna Patologiya*, XVI, 1(59), 150-156 [in Ukrainian].
2. Anatyshuk L.I., Denisenko O.I., Kobylianskyi R.R., Kadenyuk T.Ya. (2015). On the use of thermoelectric cooling in dermatology and cosmetology. *J. Thermoelectricity*, 3, 57-71.
 3. Kobylianskyi R.R., Kadenyuk T.Ya. (2016). Pro perspektyvy vykorystannia termoelektryky dlia likuvannia zakhvoriuvan' shkiry kholodom [On the prospects of using thermoelectricity for treatment of skin diseases with cold]. *Naukovy visnyk Chernivetskogo universitetu: zbirnyk naukovykh prats. Fyzyka. Elektronika - Scientific Bulletin of Chernivtsi University: Collection of Scientific Papers. Physics. Electronics*, 5, 1, 67 – 72 [in Ukrainian].
 4. Moskalyk I.A., Manyk O.M. (2013). On the use of thermoelectric cooling in cryodestruction practice. *J. Thermoelectricity*, 6, 84-92.
 5. Moskalyk I.A. (2015) Pro vykorystannia termoelektrychnykh pryladiv u kriokhirurgii [On the use of thermoelectric devices in cryosurgery]. *Fyzyka i khimiia tverdogo tila – Physics and Chemistry of Solid State*, 4, 742-746 [in Ukrainian].
 6. Kobylianskyi R.R., Bezpalchuk O.O., Vyhonnyi V.Yu. (2018). Pro zastosuvannia termoelektrychnoho okhlozdzhennia u kosmetolohii [On the use of thermoelectric cooling in cosmetology]. *Fyzyka i khimiia tverdogo tila – Physics and Chemistry of Solid State*, 19 (4), 340-344 (DOI: 10.15330/pess.19.4.340-344).
 7. Kobylianskyi R.R., Manyk O.M., Vyhonnyi V.Yu. (2018). On the use of thermoelectric cooling for cryodestruction in dermatology. *J. Thermoelectricity*, 6, 36-46.
 8. Shakhov V.Yu., Kochenov V.I. et al. (1983). O naibolee ratsionalnykh metodikakh kriodestruksii zlokachestvennykh novoobrazovaniy [On the most rational methods for cryodestruction of malignant neoplasms]. *Voprosy onkologii- Problems in Oncology*, 9, 31-37 [in Russian].
 9. Maruyama S., Nakagawa K., Takeda H. (2008). The flexible cryoprobe using Peltier effect for heat transfer control. *Journal of Biomechanical Science and Engineering*, 138-150.
 10. Kochenov V.I. (2000). *Kriokhirurgicheskaiia profilakticheskaiia onkologiia [Cryosurgical preventive oncology]*. Nizhnii Novgorod [in Russian].
 11. Kochenov V.I. (2003). *Kriologicheskaiia profilakticheskaiia onkologiia: kratkoie uchebnoie i metodicheskoe posobiie dlia vrachei i studentov [Cryological preventive oncology: a short educational and methodological guide for doctors and students]*. Organization Nizhnii Novgorod Regional Oncological Association of Disabled People (Ed). 2nd revised ed. Nizhnii Novgorod [in Russian].
 12. Kochenov V.I., Korolev Yu.V. (2003). Prosteishiie krioinstrumenty dlia ambulatornoi praktiki vrachakriologa [The simplest cryo-instruments for the outpatient practice of a cryologist]. *Meditinskaiia kriologiia – Medical Cryology*, 4, 157-160. Nizhnii Novgorod [in Russian].
 13. Kochenov V.I. (1982). Adhesive effect in cryosurgery. *Abstract in the International Abstract Journal*, IV, 8.
 14. Yiu W., Basco M.T., Aruny J.E., Sumpio B.E. (2007). Cryosurgery: A review. *Int. J. Angiol*, 16 (1), 1-6.
 15. Paches A.I., Shental V.V., Ptukha T.P., et al. (1978). *Kriogennyi metod lecheniia opukholei golovy i shei [Cryogenic treatment of head and neck tumors]*. Moscow: 1978 [in Russian].
 16. Potapov I.I., et al. (1975). *Kriokhirurgiiia v otorinolaringologii [Cryosurgery in otorhinolaryngology]*. Moscow [in Russian].
 17. Dragomiretskii V.D. (1987). *Kriokhirurgicheskie metody lecheniia zbolevaniy ukha, gorla i nosa [Cryosurgical methods for the treatment of the diseases of ear, throat and nose]*. *Prakticheskaiia kriomeditsina [Practical cryomedicine]*. V.I.Grishchenko and B.P.Sandomirskii (Ed.). Kyiv: Zdorovia

[in Russian].

18. Nikolaev N.I., Kochenov V.I., Tsybusov S.N., et al.(2003). Primenenie regenerativnykh effektov kriovozdeistviia v khirurgii i pri plastike barabannoi pereponki [Application of regenerative effects of cryotherapy in surgery and in the plastic of the tympanic membrane]. *Meditinskaiia kriologiia – Medical Cryology*, 4, 176-188. Nizhnii Novgorod [in Russian].
19. Alperovich B.I., Paramonova L.M., Merzlikin N.V. (1985). *Kriokhirurgiia pecheni i podzheludochnoi zhelezy [Cryosurgery of the liver and pancreas]*. Tomsk [in Russian].
20. Verkin B.I., Grishchenko V.I., Murinets-Markevich B.N., et al. (1978). Kriogennaia tekhnika v ginekologicheskoi praktike [Cryogenic technique in gynecological practice]. *Meditinskaiia tekhnika – Biomedical Engineering*, 2, 28-32 [in Russian].
21. Grishchenko V.I. (1974). *Gipotermiia i kriokhirurgiia v akushersnve i ginekologii [Gipothermia and cryosurgery in obstetrics and gynecology]*. Moscow: Meditsina [in Russian].
22. Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskie ustroistva: spravochnik [Thermoelements and thermoelectric devices: reference book]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
23. Kolenko E.A. (1967). *Termoelektricheskie okhlazhdaiushchiie pribory [Thermoelectric cooling devices]*. 2nd ed. Leningrad: Nauka [in Russian].
24. Ismailov T.A. Sostoianii i perspektivy razvitiia termoelektricheskogo priborostroeniia [The state and prospects of development of thermoelectric instrument making]. *Proc. of III All-Russian Scientific and Technical Conference* [in Russian].
25. Budrik V.V. (2010). *Physical fundamentals of cryomethods in medicine. Training Manual*. F.Lugnani (Ed.). L.N. Semenova (Russian transl.)
26. Cooper S.M. (2001). The history of cryosurgery. *J. R. Soc. Med.*, 94, 196-201.
27. Whittaker D.K. (1984). Mechanisms of tissue destruction following cryosurgery. *Annals of the Royal College of Surgeons of England*, 66, 313-318.
28. Hypothermia — one of the promising cancer treatment technologies (2012). [Electronic resource]. Doctor.kz. Retrieved from: <http://www.doctor.kz/health/news/2012/03/21/13006>.
29. How can temperature help fight cancer [Electronic resource]. Oncology clinic "K-test". Retrieved from: <https://www.k-test.ru/index.php?rid=4>.
30. Perez C.A., Emami B.N., Nussbaum G. and Sapareto S. (1989). *Hyperthermia. Principles and practice of radiation oncology*.
31. Kandel E.I. (1974). *Kriokhirurgia [Cryosurgery]*. Moscow: Meditsina [in Russian].
32. Xu K.C., Korpar Nikolai, Niu L.Z. (2012). *Modern cryosurgery for cancer*. World Scientific Publisher.
33. Anatyshuk L.I., Kobylianskyi R.R., Fedoriv R.V. (2019). Method for taking into account the phase transition in biological tissue during computer-aided simulation of cryodestruction process. *J. Thermoelectricity*, 1, 46-58.
34. Anatyshuk L.I., Kobylianskyi R.R., Fedoriv R.V. (2019). Computer simulation of human skin cryodestruction process during thermoelectric cooling. *J. Thermoelectricity*, 2, 21-35.
35. Anatyshuk L.I., Kobylianskyi R.R., Fedoriv R.V. (2020). Computer simulation of cyclic temperature effect on the human skin. *J. Thermoelectricity*, 3.
36. Andreozzi Assunta, Brunese Luca, Iasiello Marcello, Tucci Claudio, Vanoli Giuseppe Peter (2019). Modeling heat transfer in tumors: A review of thermal therapies. *Annals of Biomedical Engineering*, 47(3), 676–693. <https://doi.org/10.1007/s10439-018-02177-x>.
37. Bhowmik Arka, Repaka Ramjee (2016). Estimation of growth features and thermophysical properties of melanoma within 3-D human skin using genetic algorithm and simulated annealing. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 98, 81-95.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.03.020>.

38. Horsfield Michael, Sarkar Ritvik, Reffsin Sam, Seog Woo Jin (2015). A computer model for evaluating the efficiency of cryosurgery for prostate cancer.
39. Anatyshuk L.I., Vikhor L.M., Kotsur M.P., Kobylianskyi R.R., Kadeniuk T.Ya. (2016). Optimal control of time dependence of cooling temperature in thermoelectric devices. *J. Thermoelectricity*, 5, 5-11.
40. Anatyshuk L.I., Kobylianskyi R.R., Kadeniuk T.Ya. (2017). Computer simulation of local thermal effect on human skin. *J. Thermoelectricity*, 1, 69-79.
41. Anatyshuk L.I., Vikhor L.M., Kobylianskyi R.R., Kadeniuk T.Ya. (2017). Computer simulation and optimization of the dynamic operating modes of thermoelectric device for treatment of skin diseases. *J. Thermoelectricity*, 2, 44-57.
42. Anatyshuk L.I., Vikhor L.M., Kobylianskyi R.R., Kadeniuk T.Ya., Zvarych O.V. (2017). Computer simulation and optimization of the dynamic operating modes of thermoelectric reflexotherapy device. *J. Thermoelectricity*, 3, 68-78.
43. Anatyshuk L., Vikhor L., Kotsur M., Kobylianskyi R., Kadeniuk T. (2018). Optimal control of time dependence of temperature in thermoelectric devices for medical purposes. *International Journal of Thermophysics*, 39, 108. <https://doi.org/10.1007/s10765-018-2430-z>.
44. Jiang S.C., Ma N., Li H.J., Zhang X.X. (2002). Effects of thermal properties and geometrical dimensions on skin burn injuries. *Burns*, 28, 713-717.
45. Cetingul M.P., Herman C. (2008). Identification of skin lesions from the transient thermal response using infrared imaging technique. *IEEE*, 1219-1222.
46. Ciesielski M., Mochnacki B., Szopa R. (2011). Numerical modeling of biological tissue heating. Admissible thermal dose. *Scientific Research of the Institute of Mathematics and Computer Science*, 1(10), 11-20.
47. Filipoiu Florin, Bogdan Andrei Ioan Bogdan, Carstea Iulia Maria. (2010). Computer-aided analysis of the heat transfer in skin tissue. *Proceedings of the 3rd WSEAS Int. Conference on Finite Differences - Finite Elements - Finite Volumes - Boundary Elements*, 53-59.
48. Carstea Daniela, Carstea Ion, Carstea Iulia Maria (2011). Interdisciplinarity in computer-aided analysis of thermal therapies. *WSEAS Transactions on Systems and Control*, 6(4), 115-124.
49. Cetingül M.Pirtini, Herman C. (2011). Quantification of the thermal signature of a melanoma lesion. *International Journal of Thermal Sciences*, 50, 421e431. doi:10.1016/j.ijthermalsci.2010.10.019.
50. Deng Z.S., Liu J. (2005). Numerical simulation of selective freezing of target biological tissues following injection of solutions with specific thermal properties. *Cryobiology*, 50, 183-192.
51. Lim Han Liang, Gunasekaran Venmathi (2011). *Mathematical modeling of heat distribution during cryosurgery*. <https://isn.ucsd.edu/last/courses/beng221/problems/2011/project10.pdf>.
52. Pennes H.H. (1948). Analysis of tissue and arterial blood temperatures in the resting forearm. *J. Appl. Physiol.*, 1 (2), 93 – 122.
53. Gershenwald Jeffrey E., et. al. (2017). Melanoma staging: evidence-based changes in the American Joint Committee on Cancer Eighth Edition Cancer Staging Manual. *CA Cancer J. Clin.*, 67(6), 472–492. doi:10.3322/caac.21409.
54. Dinnes J, Deeks J.J., Grainge M.J., Chuchu N, Ferrante di Ruffano L, Matin R.N., et al. (2018). Visual inspection for diagnosing cutaneous melanoma in adults. The Cochrane Database of Systematic Reviews, 12(12): CD013194. doi:10.1002/14651858.CD013194. PMC 6492463. PMID 30521684.
55. Rykaczewski Konrad (2019). Modeling thermal contact resistance at the finger-object interface. *Temperature*, 6 (1), 85-95.
56. *COMSOL Multiphysics User's Guide* (2010). COMSOLAB.

57. Zinkin A.N., Zingilevskaia N.G., Muselian B.B. (1997). *Kriovozdeistvie v otorinolaringologii: metodicheskie rekomendatsii [Cryotherapy in otorhinolaryngology: guidelines]*. Krasnodar [in Russian].
58. Mazur P. (1968). Physical-chemical factors underlying cell injury in cryosurgical freezing. In: *Cryosurgery* ed. by R. W. Rand, A. P. Rinfret, H. Leden - Springfield, Illinois, U.S.A., 32-51.
59. Shafranov V.V., Borkhunova E.N., Kostylev V.A. (2012). Mekhanizm razrusheniia biologicheskikh tkanei vo vremia lokalnoi kriodestruktsii [Mechanism of destruction of biological tissues during local cryodestruction]. *Vestnik rossiiskoi akademii yestestvennykh nauk - Bulletin of the Russian Academy of Natural Sciences*, 1, 68 – 77 [in Russian].

Submitted 16.07.2020

УДК 536

Розвер Ю.Ю.¹, Тінко Е.В.²

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

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

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ ГЕНЕРАТОР З ПОРТАТИВНОЮ ПІЧКОЮ

У роботі наводяться результати розробки та експериментального дослідження термоелектричного генератора, що складається з термоелектричного блоку на базі армійського казанка та портативної пічки широкого використання. Отримані результати підтверджують можливість використання термоелектричного генератора для живлення акумуляторів мобільних телефонів та різноманітних гаджетів. Досягнуті енергетичні параметри суттєво переважають найближчі існуючі аналоги. Встановлено доцільність конструктивного допрацювання вибраної портативної пічки в частині забезпечення можливості використання відкритого полум'я. Економічні розрахунки пристрою визначили середню вартість ТЕГ на рівні 170 доларів США. Бібл. 7, рис. 7, табл. 2.

Ключові слова: термоелектричний генератор, фізична модель, портативна пічка.

Вступ

Портативні джерела електричної енергії в наш час користуються активним попитом в місцях, де відсутня централізована електромережа. Інтерес до таких джерел зріс в останні роки в зв'язку з потребою заряджання електричних акумуляторів сучасних ноутбуків та гаджетів. Особливо зацікавлені в таких пристроях українські воїни на сході України. Термоелектричні генератори (ТЕГ) на твердому паливі мають серйозні переваги перед генераторами, робота яких заснована на інших фізичних принципах: фотоелектричних, вітрових. Вони більш надійні, прості в обслуговуванні, не бояться ударів та вібрацій, легко маскуються в польових умовах. За допомогою таких пристроїв можна не лише отримувати електричну енергію, а готувати й підігрівати їжу, обігріватися взимку.

Метою даної роботи являлось створення та дослідження вискоелективного портативного термоелектричного генератора, який би характеризувався низькими масо-габаритними величинами та був економічно доступним широкому колу споживачів.

Короткий огляд портативних ТЕГ з джерелами тепла на твердому паливі з аналізом досягнутих параметрів та характеристик.

Вчені та інженери багатьох країн активно працюють над створенням більш ефективних термоелектричних портативних генераторів, які б характеризувалися меншими масо-габаритними параметрами, достатньо високими ККД та сучасним дизайном.

Пристрій **Biolite Basecamp** [1] в якості палива може використовувати опалі гілки, сухі тріски, шишки чи іншу деревину.

Потужність, що видається на порт USB цього пристрою 5 W, напруга 5 V. Вага пристрою 8.16 кг

Площа варочної поверхні 50.5 см², діаметр пристрою 33 см. Вартість генератора складає 301 дол. США.

Недоліком цієї конструкції є значна вага та невисокі значення ККД термоелектричного перетворення. Відношення електричної потужності до ваги генератора з пічкою складає 0.6.

Термоелектричний генератор **FireBee Power Tower** [2] перетворює тепло з будь-якої переносної печі в електричну енергію для зарядки смартфонів, планшетів та других електронних гаджетів.

Пристрій може використовуватись з різними джерелами тепла, дозволяє досягати електричної потужності 10 Вт при напрузі 5В, але недоліком його є потреба для своєї роботи крім тепла пічки регулярної заміни підігрітої води на прохолодну. Це створює незручності в польових умовах та значно ускладнює використання цього пристрою.

Термоелектричний генератор [3] містить термоелектричні генераторні модулі, "гарячі" теплообмінники, "холодні" теплообмінники. "Гарячі" теплообмінники занурені у водойму гарячого гейзера, а "холодні" теплообмінники зариті у "вічній мерзлоті" або занурені у холодну водойму. Працює термоелектричний генератор наступним чином. "Гарячі" теплообмінники нагріваються від гарячої водойми гейзера і підводять тепло до термоелектричних генераторних модулів, водночас "холодні" теплообмінники відводять тепло від термоелектричних генераторних модулів і охолоджуються у "вічній мерзлоті" або у холодній водоймі. Внаслідок наявності перепаду температур, створеного "гарячими" та "холодними" теплообмінниками, термоелектричні модулі генерують електричну енергію. Таким чином, для роботи термоелектричного генератора застосовуються природні джерела нагрівання і охолодження. Таке конструктивне рішення при реальній експлуатації пристрою вимагає наявності поряд природних джерел тепла та холоду. Ця обставина робить неможливим широке географічне використання такого пристрою.

Туристичний генератор PowerSpot Mini Thermix [4] реалізовує стійку вихідну потужність 7 Вт та дозволяє провести зарядку електронних пристроїв за відповідний час:

Мобільний телефон (1500 мА·г) – 1 год 30 хв

Смартфон (3000 мА·г) – 3 год

iPhone 6 (1800 мА·г) – 1 год 45 хв

iPhone 7 (1969 мА·г) – 2 год

iPhone 7 plus (2900 мА·г) – 2 год 50 хв

iPad / планшет (6500 мА·г) – 6 год 30 хв

GoPro HERO4 (1160 мА·г) – 1 год 10 хв

Розробники декларують термін служби 50 000 годин при робочих температурах 150 °С - 400 °С. Для роботи пристрій споживає біля 50 грамів зрідженого газу. Ця обставина робить практично неможливим регулярне використання генератора в польових умовах.

Метою даної роботи являється створення та дослідження вискоелективного портативного термоелектричного генератора, який би характеризувався низькими масо-габаритними величинами та був економічно доступним широкому колу споживачів.

Фізична модель ТЕГ з джерелом тепла.

На рис. 1 наведено фізичну модель термоелектричного генераторного блоку, яка містить термоелектричну батарею, теплопереходи для підведення і відведення тепла від батареї, пристрій для інтенсивного процесу відводу тепла і джерело тепла – рівномірно нагріту полум'ям плоскопаралельну поверхню.

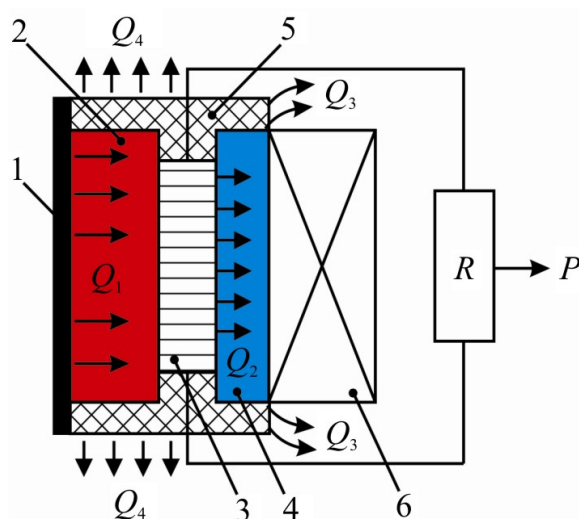


Рис. 1. Фізична модель термоелектричного генераторного блоку:
1 – нагріта поверхня; 2 – гарячий теплоперехід;
3 – термоелектрична батарея; 4 – холодний теплоперехід;
5 – корпус блоку; 6 – вузол охолодження термоелектричної батареї.

Оскільки генератор вмонтований на нагріту поверхню, не розглядаються процеси теплообміну між реальним джерелом горіння палива та цією поверхнею. Вважається, що температура нагрітої поверхні є рівною температурі гарячого теплообмінника ТЕГ.

Таким чином, підведення тепла від нагрітої поверхні до гарячої сторони термобатарей та відведення тепла від холодних спайів ТЕБ до холодного теплообмінника здійснюється за рахунок теплопровідності та описується рівняннями [5]:

$$Q_1 = \frac{\lambda_T S_T}{l_T} (T_T - T_G), \quad (1)$$

$$Q_2 = \frac{\lambda_m S_m}{l_m} (T_X - T_m), \quad (2)$$

де λ_T, λ_m – теплопровідність матеріалу гарячого і холодного теплопровідників; l_T, l_m, S_T, S_m – товщина та площа гарячого і холодного теплопровідників; T_T, T_m – температури гарячого і холодного теплопровідників; T_G, T_X – температура гарячої та холодної сторони ТЕБ відповідно.

Теплова потужність Q_3 відводиться від холодного теплопровідника шляхом вільної конвекції в воду, що міститься в блоці охолодження (ємність казанка):

$$Q_3 = \alpha(T_m - T_0)S_m, \quad (3)$$

де $\alpha(v)$ – коефіцієнт конвективного теплообміну між холодним теплопровідником і водою в блоці охолодження; T_0 – температура рідини в блоці охолодження.

Електрична потужність, яка генерується термобатарейою пропорційна Q_1 та ККД термобатарей η :

$$P = P_{ТЕБ} = Q_1 \eta, \quad (4)$$

Основні втрати тепла Q_4 відбуваються на термобатарей через теплову ізоляцію:

$$Q_4 = \frac{\lambda S_T}{L} (T_B - T_0), \quad (5)$$

де λ – теплопровідність ізоляційного матеріалу; S_T – площа поверхні гарячого теплопровідника, яка не зайнята термоелектричною батареєю; L – товщина шару теплоізоляції.

Рівняння теплового балансу для обраної моделі термоелектричного генератора можна записати у вигляді:

$$\begin{cases} Q_1 = P + Q_2 + Q_4, \\ Q_2 = Q_3 + Q_4 \end{cases} \quad (6)$$

Розв'язок системи рівнянь (6) дає можливість визначити основні енергетичні та конструктивні параметри термоелектричного генераторного блоку зокрема і комплексного агрегату блоку з портативною пічкою взагалі.

Оптимізація конструкції ТЕГ.

Оптимізації генераторного блоку передував експеримент по визначенню температур елементів обраної портативної пічки [6]. На рис. 2 представлені результати таких вимірювань.

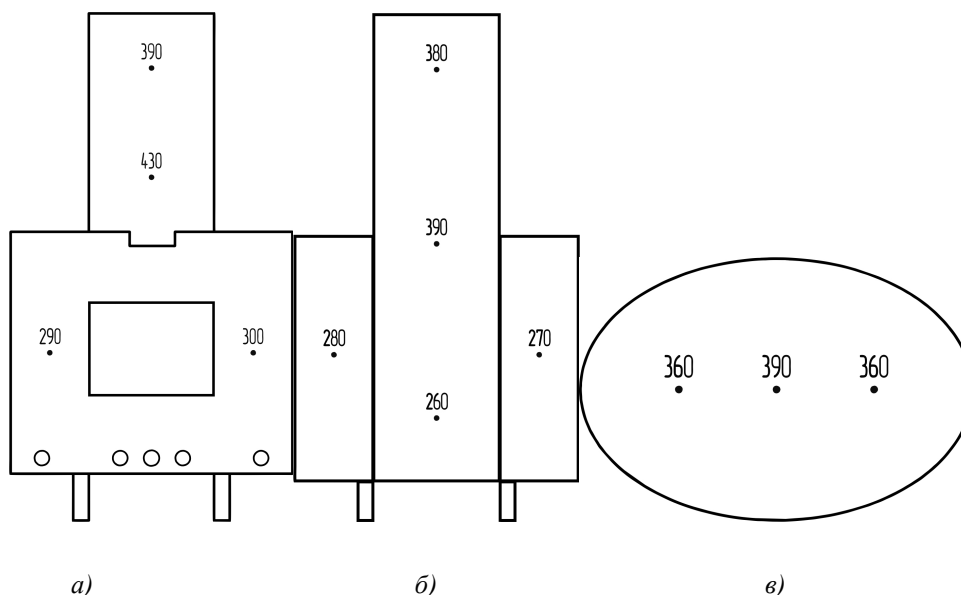


Рис.2. Результати вимірювання температур стінок пічки ($^{\circ}\text{C}$)
а) – вигляд спереду, б) – вигляд ззаду, в) – вигляд зверху.

Оптимізаційні комп'ютерні розрахунки, що враховували експериментальні температурні вимірювання, дозволили визначити конструктивні параметри термоелектричного генераторного блоку, який проектувався для розміщення на варильній поверхні портативної пічки.

З комп'ютерного аналізу витікало, що блок термоелектричного генератора на базі військового казанка повинен містити в його днищі, зверненому до джерела тепла, два термоелектричні генераторні модулі. Оптимальним термоелектричним модулем для визначених температурних та теплових умов встановлено модуль Алтек- 1061.

Розрахунок енергетичних характеристик ТЕГ з пічкою

Орієнтовна розрахункова маса дров при одному завантаженні в пічку $m = 60\text{г} = 0,06\text{кг}$. При спалюванні одного завантаження дров енергія E , що виділяється:

$$E = G \cdot m = 750 \text{ (кДж)} \quad (7)$$

де $G = 12.56 \frac{\text{мДж}}{\text{кг}}$ – теплотворна здатність дров.

Теплова потужність Q , що поглинається термоелектричними модулями:

$$\eta = \frac{P}{Q} \rightarrow Q = \frac{P}{\eta} = 110 \text{ (Вт)} \quad (8)$$

де $P = 5 \text{ Вт}$ – генерована модулями розрахункова електрична потужність, $\eta = 0,045$ – ККД модулів при температурах гарячої і холодної сторони $T_r = 300^\circ\text{C}$ і $T_x = 100^\circ\text{C}$ відповідно.

Час роботи t на одній заправці за умови мінімізації теплових втрат:

$$Q = \frac{E}{t} \rightarrow t = \frac{E}{Q} = 2 \text{ (год)} \quad (9)$$

Теплова потужність Q_n , що витрачається для нагрівання води в казанку генератора:

$$Q_n = Q - P = 105 \text{ (Вт)} \quad (10)$$

Час t нагрівання води в казанку генератора:

$$Q_n = \frac{c \cdot m \cdot (T_1 - T_0)}{t} \rightarrow t = \frac{c \cdot m \cdot (T_1 - T_0)}{Q_n} = 1 \text{ (год)} \quad (11)$$

де $c = 4.22 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$ – теплоємність води;

$m = 1\text{л}$ – об'єм води в казанку;

$T_1 = 100^\circ\text{C}$ – кінцева температура нагрівання води;

$T_2 = 20^\circ\text{C}$ – початкова температура води в казанку.

За умови відсутності теплових втрат, час роботи термоелектричного генератора при одному завантаженні палива орієнтовно може становити 2 год.

Опис конструкції ТЕГ

Схема конструкції термоелектричного блока для роботи з портативною пічкою зображена на рис. 3.

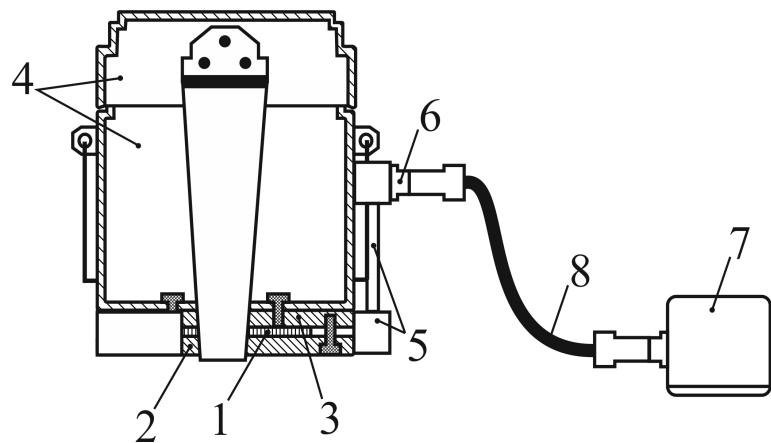


Рис.3. Схема термоелектричного блоку генератора.

1 – термоелектрична батарея; 2 – теплопровідна пластина;
3 – тепловідвідна пластина; 4 – армійський казанок з кришкою;
5 – захисний корпус; 6 – електричний вихід; 7 – електронний блок
стабілізації напруги; 8 – з'єднувальний електричний кабель.

Для захисту електричних виводів термобатареї від прямої дії полум'я та зовнішніх механічних навантажень генератор містить захисний корпус 5, який закінчується електричним виходом 6. За допомогою електричного кабелю 8 термоелектричний генератор приєднується до електронного блоку стабілізації вихідної напруги 7. Зовнішній вигляд блоку представлено на рис. 4.



Рис. 4. Зовнішній вигляд термоелектричного блоку

В Інституті термоелектрики НАН та МОН України розроблено, досліджено та стандартизовано термоелектричний блок універсального використання з різноманітними джерелами тепла та видами палива. В таблиці 1 приведені основні параметри блоку Алтек -8046 [7].

Таблиця 1

Основні параметри термоелектричного блока Алтек-8046

1	Електрична потужність, Вт	5
2	Вихідна електрична напруга, В	5.10
3	Об'єм казанка, л	1.3
4	Габаритні розміри, мм	170 × 170 × 100
5	Маса, кг	1

Методика експериментальних досліджень

Метою проведених в Інституті термоелектрики досліджень було визначення енергетичних характеристик термоелектричного армійського казанка на портативній пічці. Проводилось вимірювання максимальної електричної потужності генератора в інтервалі температур води $T_w = (20-100) ^\circ\text{C}$ через кожних 10°C з моменту розпалу пічки. Схема експерименту приведена на рис. 5.

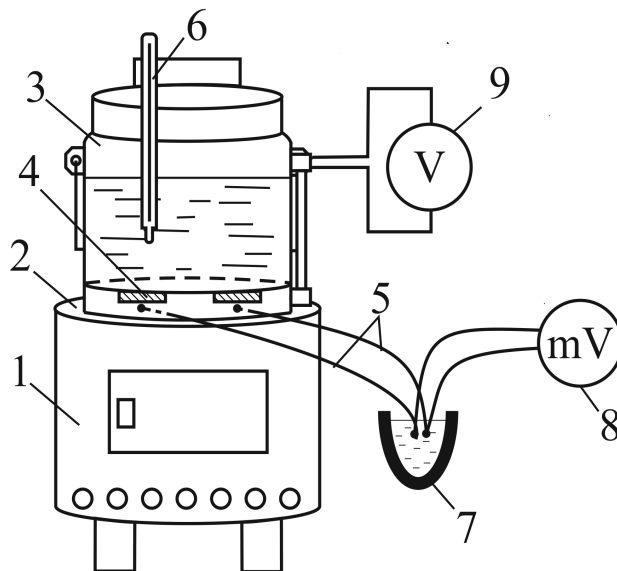


Рис. 5 Схема експерименту досліджень енергетичних характеристик термоелектричного армійського казанка.
1 – туристична піч; 2 – варильна поверхня; 3 – термоелектричний генератор; 4 – термоелектричні модулі генератора; 5 – термопари; 6 – термометр; 7 – емність з танучим льодом; 8 – мілівольтметр; 9 – вольтметр.

При дослідженні енергетичних характеристик генератора на всіх етапах експерименту фіксувалась витрата палива для визначення отриманої теплової потужності та ККД термоелектричного перетворення.

Результати досліджень

Часові залежності енергетичних характеристик термоелектричного блока Алтек-8046 з портативною пічкою представлені на рис. 6.

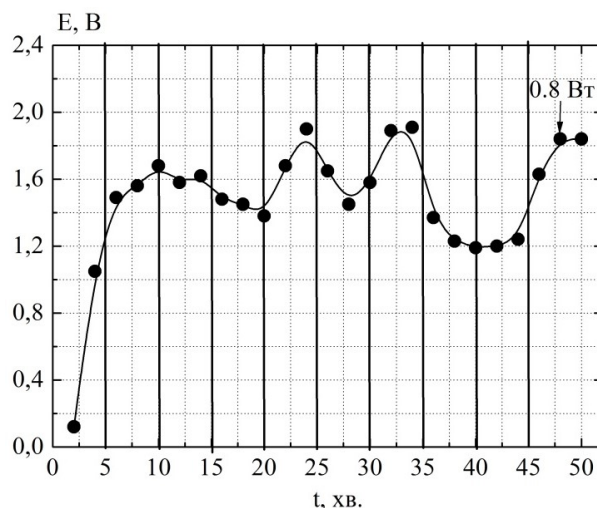


Рис. 6. Залежність електрорушійної сили E термоелектричних модулів від часу t . Вертикальними чорними лініями позначено моменти закидання палива в пічку.

При цих дослідженнях паливом використовувались дрова. Витрата дров $g = 840$ г/год. Теплова розрахункова потужність пічки $Q = 2,9$ кВт. Для порівняння проводилось дослідження термоелектричного генераторного блока на відкритому полум'ї від сухого спирту. На рис. 7 приведена отримана залежність електрорушійної сили та значення потужності від часу.

Порівняння отриманих результатів показало доцільність допрацювання портативної пічки, яке би дозволило експлуатувати термоелектричний блок з відкритим полум'ям. Це конструктивне рішення може покращити ефективність роботи ТЕГ в $\sim 1,6$ рази.

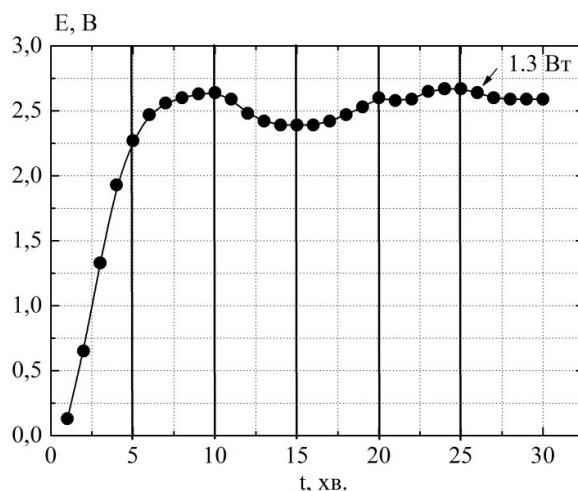


Рис. 7 Залежність електрорушійної сили від часу в варіанті відкритого полум'я

Витрата сухого спирту $g = 420$ г/год. При цьому теплова потужність пічки становила $Q = 3,6$ кВт. Об'єм залитої в казанок води 1 л. Досягнуті значення ККД становили для ТЕГ з портативною пічкою біля 1%. Відношення вихідної потужності до ваги пристрою з пічкою на дровах ~ 0.8 ; з відкритим полум'ям 1,3. Ці величини є вищими, ніж у найближчих аналогів.

Проведені економічні розрахунки вартості розробленого пристрою. В табл. 2 представлено вартість одиничного виробу термоелектричного генератора з армійським казанком "Алтек-8046" від кількості в виготовленій партії.

Таблиця 2

Вартість термоелектричного генератора від об'єму виготовленої партії

Кількість в партії, шт.	1	10	100	1000
Вартість, \$	190	178	163	150

Висновки

1. Розроблено термоелектричний генератор на базі термоелектричного блоку Алтек-8046 з портативною пічкою.
2. Дослідження, проведені на різних паливах, показали можливість використання розробленого пристрою для енергетичного забезпечення засобів сучасного зв'язку та різноманітних гаджетів.
3. Досягнуті значення вихідної електричної потужності по відношенню до ваги пристрою суттєво переважають найближчі відомі аналоги.
4. Встановлено доцільність конструктивного допрацювання вибраної портативної пічки в частині забезпечення можливості використання відкритого полум'я.
5. Енергетична ефективність ТЕГ з портативною пічкою після її вдосконалення може вирости в 1,6 рази.
6. Економічні розрахунки пристрою визначили середню вартість ТЕГ на рівні 170 доларів США.

Автори висловлюють щире подяку науковому керівнику Академіку НАН України Анатичуку Л.І. за ідею роботи та цінні поради при її виконанні.

Література

1. <https://turkul.net/nabor-biolite-basecamp>.
2. <https://www.treehugger.com/firebee-power-tower-turns>.
3. Термоелектричний генератор UA105730 U.
4. <https://www.acsys.spb.ru/mini-generator-powerspot-mini-thermix/>
5. Пічка туристична UA 101649 U.
6. Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник.- Киев: Наук. думка, 1979 – 768с.
7. Термоелектричний генератор Алтек-8046. Інструкція з експлуатації.

Надійшла до редакції 09.07.2020

Розвер Ю.Ю.¹, Тинко Е.В.²

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

²Черновицький Національний університет ім. Ю. Федьковича

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧЕСКИЙ ГЕНЕРАТОР С ПОРТАТИВНОЙ ПЕЧЬЮ

В работе приводятся результаты разработки и экспериментального исследования термоэлектрического генератора, состоящего из термоэлектрического блока на базе армейского котелка и портативной печи широкого применения. Полученные результаты подтверждают возможность использования термоэлектрического генератора для питания аккумуляторов мобильных телефонов и различных гаджетов. Достигнутые энергетические параметры существенно превышают таковые, присущие ближайшим существующим аналогам. Установлена целесообразность конструктивной доработки выбранной портативной печи в части обеспечения возможности использования открытого пламени. Экономические расчеты устройства определили среднюю стоимость ТЭГ на уровне 170 долларов США. Библ. 7, рис. 7, табл. 2.

Ключевые слова: термоэлектрический генератор, физическая модель, портативная печь.

Rozver Yu.Yu.¹, Tinko E.V.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

**THERMOELECTRIC GENERATOR WITH A
PORTABLE STOVE**

The paper presents the results of the development and experimental research of a thermoelectric generator, which consists of a thermoelectric unit based on an army pot and a portable stove of widespread use. The obtained results confirm the possibility of using a thermoelectric generator to power mobile phone batteries and various gadgets. The achieved energy parameters significantly outperform the closest existing analogues. The expediency of constructive revision of the selected portable stove in terms of providing the possibility of using an open flame has been established. The economical calculations of the device have determined the average cost of the TEG at \$ 170. Bibl.7, Fig. 7, Tabl. 2.

Key words: thermoelectric generator, physical model, portable stove.

References

1. <https://turkul.net/nabor-biolite-basecamp>.
2. <https://www.treehugger.com/firebee-power-tower-turns>.
3. Thermoelectric generator UA105730 U.
4. <https://www.acsys.spb.ru/mini-generator-powerspot-mini-thermix/>
5. Tourist heater UA 101649 U.
6. Anatychuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskie ustroystva: Spravochnik [Thermoelements and thermoelectric devices: Handbook]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
7. Thermoelectric generator Altec-8046. *Operating instructions*.

Submitted 09.07.2020

Дмитриченко М.Ф. доктор техн. наук
Гутаревич Ю.Ф. доктор техн. наук
Тріфонов Д.М. канд. техн. наук
Сирота О.В. канд. техн. наук

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

ЗАСТОСУВАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ЕНЕРГІЇ ДЛЯ ЗМЕНШЕННЯ ВПЛИВУ ПРИРОДНО-КЛІМАТИЧНИХ ФАКТОРІВ НА ТЕХНІЧНУ ГОТОВНІСТЬ ТРАНСПОРТНОГО ЗАСОБУ

У статті розглядається проблема, пов'язана з експлуатацією транспортного засобу в умовах низьких температур оточуючого повітря, обґрунтовується необхідність прийняття спеціальних заходів для підтримки оптимального теплового режиму акумуляторної батареї. Проведено аналіз факторів, що впливають на пуск холодного двигуна. Показано вплив низької температури акумуляторної батареї на енергетичні показники електростартерної системи пуску. Проведені розрахункові дослідження запропонованої системи для компенсації теплових втрат акумуляторної батареї під час утримання транспортного засобу в умовах низьких температур методом термостатування з застосуванням термоелектричних перетворювачів енергії. Бібл. 14, рис. 4.

Ключові слова: технічна готовність, акумуляторна батарея, термоелектричний генератор, тепловий акумулятор фазового переходу, електронагрівальні елементи.

Вступ

Автомобіль став невід'ємною частиною сучасного життя. Разом з тим його використання породжує цілий ряд проблем, пов'язаних насамперед із забрудненням навколишнього середовища і низькою енергоефективністю. З моменту створення автомобіля виникла проблема, пов'язана із забезпеченням надійного і безаварійного пуску холодного двигуна внутрішнього згорання (ДВЗ) в умовах низьких температур оточуючого повітря. Ця проблема і сьогодні є актуальною.

Метою роботи є проведення розрахункових досліджень системи для забезпечення компенсації теплових втрат акумуляторної батареї (АБ) методом термоелектричної стабілізації її оптимальної температури при безгаражному утриманні транспортного засобу в умовах низьких температур оточуючого повітря.

Аналіз попередніх досліджень

Огляд і аналіз літературних джерел, пов'язаних з впливом природно-кліматичних факторів на транспортний засіб (ТЗ) при експлуатації насамперед в міських умовах, які характеризуються тривалими періодами простою, малими переміщеннями, частими і короткими зупинками та безгаражним утриманням в міжзмінний період – дозволяє визначити саме низьку температуру

оточуючого повітря, як основний фактор, який впливає на технічну готовність ТЗ.

Низькі температури, ускладнюють пуск холодного двигуна і приводять до погіршення умов його експлуатації, що в цілому знижує технічну готовність і використання транспортного засобу за призначенням.

Технічна готовність транспортного засобу в умовах низьких температур оточуючого повітря в основному визначається надійним пуском холодного двигуна і часом відновлення його теплового режиму, що в значній мірі ускладнюється в результаті зниження розрядних характеристик АБ в режимі стартерного пуску двигуна через збільшення в'язкості і опору електроліту, збільшення опору прокручуванню колінчастого вала двигуна та погіршення умов утворення паливо-повітряної суміші.

Сумішоутворення погіршується внаслідок зниження температури повітря на впуску нижче оптимальної і збільшення в'язкості палива, що призводить до погіршення випаровування палива і зниження температури робочого тіла в кінці такту стиснення. Зі зниженням температури оточуючого повітря від +20 °С до мінус 30 °С температура в кінці такту стиснення зменшується на 100...210 °С, при цьому в дизелях відбувається затримка самозаймання палива за часом в два-три рази, що призводить до погіршення процесу горіння. В'язкість зимового дизельного палива зі зниженням температури повітря на впуску від +20 °С до мінус 30 °С зростає в 15 разів. В'язкість бензинів при зниженні температури повітря на впуску від 0 °С до мінус 30 °С підвищується в півтора рази, а випаровуваність знижується вдвічі.

При зниженні температури збільшується в'язкість оливи в системі мащення двигуна. Це призводить до збільшення втрат потужності на тертя в спряжених деталях циліндропоршневої групи і як наслідок до зниження швидкості прокручування колінчастого вала двигуна.

Надійність пуску ДВЗ в умовах низьких температур оточуючого повітря значною мірою визначається працездатністю акумуляторної батареї. Під працездатністю АБ розуміють гранично можливу кількість прокруток колінчастого вала двигуна тривалістю 15с кожна. [1]

Зниження температури електроліту супроводжується збільшенням його в'язкості і внутрішнього опору, що призводить до значного зменшення напруги на клеммах акумуляторної батареї, що зменшує потужність, що розвивається стартером в режимі пуску холодного двигуна. Зі зниженням температури електроліту від + 30 °С до мінус 40 °С його питомий опір зростає в 8 разів. [2] За даними науково-дослідного інституту стартерних акумуляторів (НДІСТА) при температурі 0 °С коефіцієнт віддачі акумуляторів по току дорівнює 90 %, а при мінус 40 °С – 20 %. При температурі електроліту нижче мінус 20 °С встановлено інтенсивне погіршення ефективності зарядки акумуляторів від бортової мережі. При зарядці батареї від стаціонарного пристрою спостерігається активне кипіння електроліту акумулятора при незмінній щільності. Оскільки енергія, що підводиться майже повністю витрачається на гідроліз води. Акумулятори практично непрацездатні вже при мінус 30...35 °С [3].

Зменшення ємності батареї в режимі пуску призводить до зниження пускової частоти обертання колінчастого вала, а зниження напруги - до зниження крутного моменту, що розвивається стартером. Досягнення необхідної пускової частоти обертання колінчастого вала в умовах низьких температур ускладнено внаслідок збільшення моменту опору прокручування колінчастого вала двигуна. У процесі пуску двигуна в умовах низьких температур визначальним є співвідношення моменту опору колінчастого вала двигуна й крутного моменту, що розвивається стартером.

У зв'язку з цим, головним завданням забезпечення працездатності акумуляторної батареї, і, як наслідок технічної готовності ТЗ в цілому, слід вважати підтримання оптимальної температури АБ. Найбільш простий спосіб вирішення цього завдання - сповільнити охолодження електроліту. Наприклад, за даними НДІ Автоприлад не утеплена акумуляторна батарея 6СТ-132 охолоджується

від + 25 °С до мінус 30 °С зі швидкістю 6.6 °С за одну годину; а утеплена – 1.4 °С за одну годину.

На практиці існує досить багато методів для забезпечення технічної готовності ТЗ в умовах низьких температур. Однак більша частина з них потребує вирішення складних конструктивних і технічних завдань та в умовах експлуатації виявляються малоефективними або досить енерговитратними. Тому в представленій роботі розглядаються ті, які засновані на методах терморегулювання АБ за рахунок використання вторинних енергетичних ресурсів ДВЗ, які виникають у великих кількостях під час його роботи.

Результати досліджень

З швидким зростанням кількості транспортних засобів протягом останніх десятиліть, в поєднанні з посиленням норм до споживання палива і викидів шкідливих речовин, утилізація теплової енергії відпрацьованих газів (ВГ), як частини вторинних енергетичних ресурсів (ВЕР) транспортного двигуна стає перспективним напрямком вирішення вищезазначеної задачі, що дозволяє реалізувати енергоефективні технології на автомобільному транспорті. Відпрацьовані гази мають високий тепловий потенціал, що забирають близько 30 % енергії палива в оточуюче середовище, не тільки витрачаючи первинні енергетичні ресурси, але і збільшуючи теплове навантаження на довкілля.

Застосування теплових акумуляторів з використанням теплоакумулюючих матеріалів (ТАМ) фазового переходу є ефективним і перспективним способом зберігання теплової енергії на борту транспортного засобу. Даний спосіб дозволяє забезпечити високу щільність акумуляованої енергії при ізотермічному характері процесу акумуляування і дає можливість досить тривалий час зберігати акумуляовану теплову енергію на борту ТЗ.

У зв'язку з цим представляється перспективним розробка систем, які мали б можливість перетворення акумуляованої теплової енергії в тепловому акумуляторі фазового переходу (ТАФП) в електричну. Для вирішення цього завдання, на думку авторів, можуть бути ефективно використані термоелектричні перетворювачі енергії [4]. Переваги останніх - відсутність рухомих частин, безшумна робота, екологічна чистота, універсальність щодо способів підведення і відведення теплової енергії, потенційно висока надійність [5, 6].

У цій статті представлені результати розрахункових досліджень запропонованої в роботах [7, 8] термоелектричної системи, яка забезпечує оптимальний тепловий режим стартерної акумуляторної батареї по завершенні функціонування ДВЗ під час утримування транспортного засобу в умовах низьких температур оточуючого повітря.

У запропонованій системі (рис. 1): розглядається теплообмін між відпрацьованими газами ДВЗ і термоелектричною батареєю, що складається з металевих термопар, через ТАФП. Особливість запропонованої термоелектричної системи - наявність теплового акумулятора фазового переходу, що дає можливість отримувати необхідну для підтримання оптимального теплового режиму АБ електричну енергію не тільки під час роботи двигуна, але і в процесі утримання ТЗ в умовах низьких температур оточуючого повітря.

Інтенсивний розвиток термоелектричні генератори (ТЕГ), як автономні джерела постійного струму, отримали після того, як за основу їх конструкції були взяті напівпровідникові термобатарей. За останні десятиліття відзначається постійне вдосконалення напівпровідникових термоелектричних матеріалів, яке направлене перш за все на підвищення їх термоелектричної добротності з метою збільшення вироблюваної ними електричної енергії та підвищення ККД. [9]

Суттєвими недоліками напівпровідникових ТЕГ є їх крихкість, висока вартість і складність конструкції автомобільного термоелектричного генератора (АТЕГ) для забезпечення ефективної

роботи, в зв'язку з необхідністю в сторонньому джерелі охолодження, що дозволяє отримати необхідний (стабільний) градієнт температур і наявності електронного перетворювача, що дозволяє підтримувати необхідну вихідну напругу. Необхідність в такій схемі пояснюється тим, що генерована АТЕГ електрорушійна сила непостійна, так як різниця температур весь час змінює своє значення в різних режимах роботи транспортного ДВЗ.

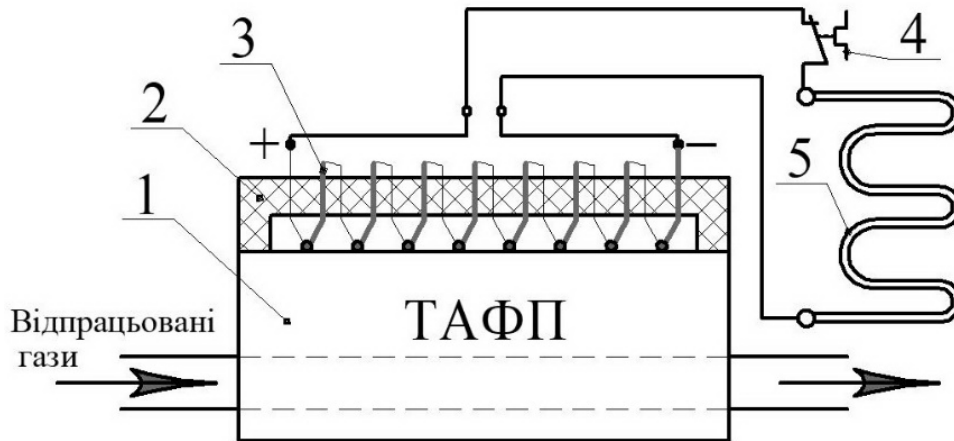


Рис. 1. Термоелектрична система утилізації теплової енергії ВГ з тепловим акумулятором фазового переходу:
 1 – тепловий акумулятор фазового переходу,
 2 – шар термостійкого компаунда,
 3 – термоелектричний генератор, 4 – терморегулятор,
 5 – нагрівальний елемент.

В умовах реальної експлуатації транспортного засобу АТЕГ з точки зору ефективності та стабільності його термоелектричних властивостей повинен мати необхідну механічну міцність і хімічну стійкість в умовах тривалих вібраційних і ударних навантажень, з різкими перепадами температури, тиску, вологості.

Таким чином, можна припустити, що для отримання електричної енергії, достатньої для живлення малопотужних пристроїв в умовах малого градієнта температур - металеві провідники більш придатні для виготовлення АТЕГ.

З урахуванням сказаного вище авторами запропонований спосіб підвищення технічної готовності транспортного засобу, зокрема системи електричного пуску, в умовах низьких температур. Реалізація даного способу і, як наслідок, забезпечення оптимального теплового режиму АБ, можливо за рахунок застосування пристрою для компенсації теплових втрат акумуляторною батареєю методом термостатування з використанням нагрівальних елементів.

Теплоємність акумуляторної батареї досить висока, тому при установці її в контейнер з теплоізолюваними стінками (термокейс) швидкість падіння температури електроліту буде досить низька. Всередину термокейса додані нагрівальні елементи. Вбудований терморегулятор відключає обігрів після досягнення $+ 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ і включає його знову при $+ 15\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Принцип роботи запропонованої системи полягає в наступному (рис. 2): після зупинки ДВЗ відбувається природне остигання АБ (ділянка I), по досягненню температури АБ $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, до АТЕГ підключаються електронагрівальні елементи для підігріву АБ до температури АБ $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ділянка II), після чого нагрівальні елементи відключаються. Після зниження температури АБ до $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ділянка

III) - процес повторюється. За комутацію електричних ланцюгів відповідає електронний блок управління, який одержує інформацію від датчика температури АБ (датчик температури встановлений на мінусовій клемі АБ).

Запропоноване технічне рішення дозволяє генерувати електричну енергію без будь-якої додаткової енергії, що передається системі, як при роботі ДВЗ так і при утриманні ТЗ на відкритих майданчиках в умовах низьких температур. За результатами попередніх експериментальних досліджень підтверджена можливість використання металевих ТЕГ для генерації електричної енергії досить тривалий час після закінчення циклу функціонування ДВЗ. [7]

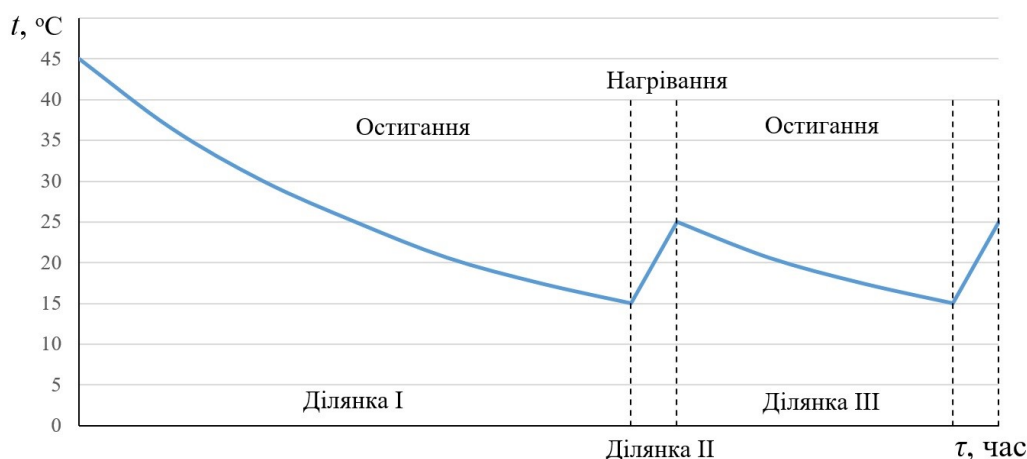


Рис. 2. Принцип роботи пристрою для компенсації теплових втрат акумуляторною батареєю

Розрахункові дослідження

Розрахунок кількості енергії, необхідної для термостабілізації акумуляторної батареї 6СТ-44А автомобілів класу ЗАЗ Таврія, ємністю 44 А·год в інтервалі температур 15...25 °С.

Маса зазначеного акумулятора складає 13.6 кг, з яких маса електроліту 3.6 кг. Для спрощення розрахунку, припустимо, що інша маса – 10.0 кг припадає на свинець (масою корпусу АБ і сепараторів знехтуємо). Деякі конструктивні параметри акумуляторної батареї 6СТ-44А наведено в таблиці 1. [10]

Таблиця 1

Деякі конструктивні параметри акумуляторної батареї 6СТ-44А

Габаритні розміри, мм			Маса, кг	
довжина	ширина	висота	без електроліту	з електролітом
207	175	175	10	13,6

Кількість теплоти, необхідної для нагрівання акумулятора (Q_{AB}) визначимо як суму кількості

теплоти для нагрівання свинцю (Q_{Pb}) і кількості теплоти для нагрівання електроліту (Q_{El}):

$$Q_{AB} = Q_{Pb} + Q_{El} \quad (1)$$

Кількість теплоти визначаємо за формулою:

$$Q = m \cdot c_p \cdot \Delta t, \quad (2)$$

де, m – маса речовини, що нагрівають, кг;

c_p – питома теплоємність, Дж/кг·К;

Δt – різниця температур, К.

Значення питомих теплоємностей складових частин АБ наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Значення питомих теплоємностей складових частин АБ

Складові частини АБ	c_p , Дж/(кг·К)
Вода H_2O	4182
Сірчана кислота (100%-ва) H_2SO_4	1380
Свинець Pb	128

Для визначення теплоємності електроліту щільністю 1.28 г/см³, використали дані що наведені в табл. 3. [11]

Таблиця 3

Кількість дистильованої води і кислоти, необхідних для приготування 1 л електроліту щільністю 1.28 г/см³. (при 25 °С)

Необхідна щільність електроліту, г/см ³	Кількість води, л	Кількість сірчаної кислоти щільністю 1.83 г/см ³ *	
		л	кг
1.28	0.781	0.285	0.523

Користуючись даними табл. 1 і 3, отримали необхідну кількість: сірчаної кислоти щільністю 1.83 г/см³ – 1.88 кг; дистильованої води – 2.81 кг. На основі отриманих значень та даних табл. 2 розрахували питому теплоємність електроліту щільністю 1.28 г/см³ – 1.15 кДж/(кг·К)

На основі отриманих значень та формул 1, 2 розраховали кількість теплоти, необхідної для нагрівання акумулятора 6СТ-44А від 15 °С до 25 °С:

$$Q_{AB} = 10 \cdot 10.0 \cdot 128 + 10 \cdot 3.6 \cdot 1150 \approx 54 \text{ (кДж)}$$

Якщо розраховану теплову енергію перевести в спожиту електричну потужність, то отримаємо приблизно 15 Вт · год.

На практиці неможливо домогтися повного використання активних матеріалів АБ, які беруть участь в струмостворюючому процесі. Крім того, електроліт (висотою h_3), який знаходиться в шламовому просторі між призми 5 і запас електроліту (висотою h_2 в батареї з листовим сепаратором і висотою h_2+h_3 , в батареї з сепаратором-конвертом), не приймає участі в струмостворюючому процесі під час електростартерного пуску ДВЗ. У зв'язку з цим, в роботі пропонується обмежити площу нагріву АБ (бічних і торцевих поверхонь заввишки h_1) висотою електрода для зменшення потужності електронагрівального елемента 7 (рис. 3).

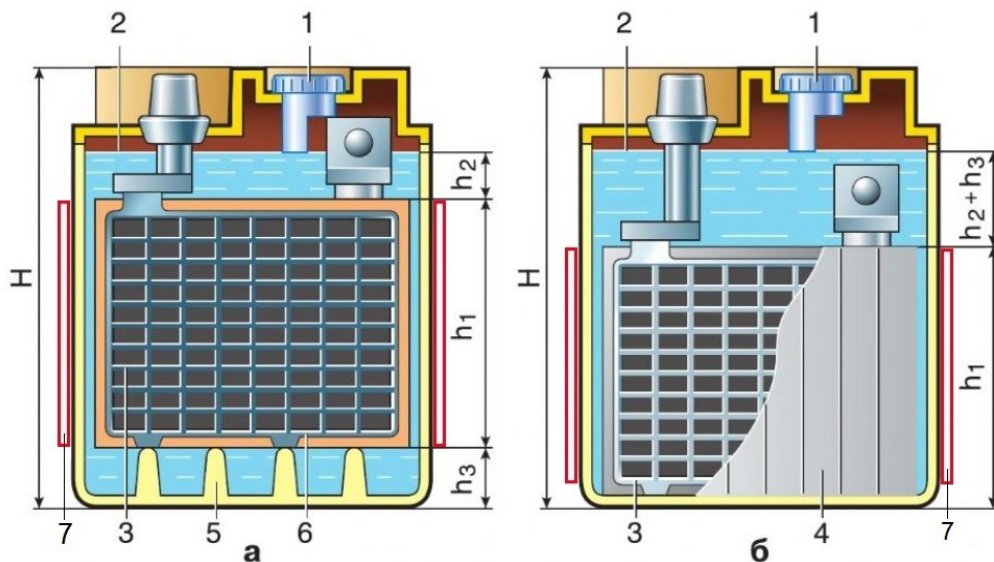


Рис. 3. Схематичне зображення АБ: [12]

- а* - традиційна батарея; *б* - батарея з сепараторами-конвертами, що не обслуговується; 1 - пробка; 2 - рівень електроліту в батареї;
3 - електрод; 4 - сепаратор-конверт; 5 - призми шламового простору;
6 - сепаратор-картка; 7 - електронагрівальний елемент; H - висота батареї;
 h_1 - висота електрода; h_2 - запас електроліту в батареї з листовим сепаратором;
 h_3 - висота призми; $h_2 + h_3$ - запас електроліту в батареї з сепаратором-конвертом

Тому величина необхідної електричної потужності електронагрівального елемента може бути значно нижче, ніж розрахована і з урахуванням об'єму електроліту, що не бере участі в струмостворюючому процесі може бути знижена на 40...60%, що становитиме до 9 Вт · год.

Розрахунок термоелектричного генератора.

На основі проведеного аналізу можливих електронагрівальних матеріалів для нагріву АБ пропонується застосування вуглецевого волокнистого матеріалу в якості зовнішнього електронагрівача АБ. (рис. 4)

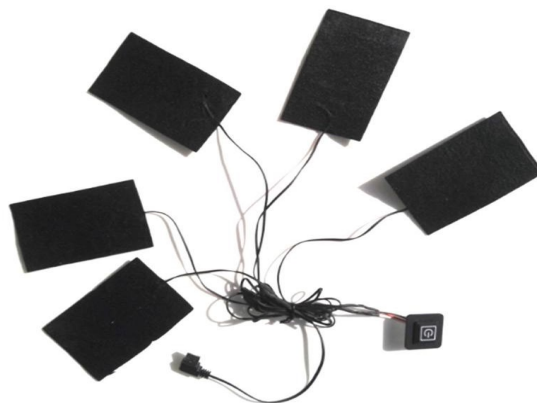


Рис. 4. Електронагрівальні елементи на основі вуглецевих волокнистих матеріалів

Застосування вуглецевих волокнистих матеріалів в якості нагрівальних елементів дозволяє забезпечити:

- більшу площі з рівномірним розподілом температури по поверхні;
- високі показники тепловіддачі;
- надійне функціонування протягом тривалого часу;
- низькі витрати по споживанню електроенергії в порівнянні з його аналогами близько 30%;
- нагрів через 3с після подачі електроенергії і таке ж швидке остигання.

Технічні характеристики нагрівального елемента що пропонується, наступні:

- товщина: при бл. 0.3 мм
- розмір підкладки: при бл. 110 * 70 мм
- температура нагрівання: 50...55 °С
- Напруга: 3.7 ... 5.0 В
- Струм: 1.85 ± 0.05 А
- Вихідна потужність: 8.5 ± 0.2 Вт
- Опір: 3 Ом

Виходячи з технічних характеристик нагрівального елемента провели розрахунок термоелектричного генератора на хромель-копелієвих ХК (L) термопарах для живлення зовнішнього електронагрівача автомобільної акумуляторної батареї 6СТ-44А. Як джерело теплоти використовували тепловий акумулятор фазового переходу, приймаючи середню температуру ТАФП в зоні контакту з ТЕГ (t_2) – 78.5 °С, температуру холодного спаю (t_x) - 0 °С . При розрахунках використовували методику запропоновану в [13].

Мета розрахунку - визначення необхідної кількості послідовно з'єднаних термопар типу L для забезпечення роботи зовнішнього електронагрівача АБ.

Необхідна кількість K термопар в ТЕГ, кожна з яких має внутрішній опір r і термо-ЕРС e_t , розраховали, за формулою (3):

$$K = \frac{U}{e_t - Ir}, \quad (3)$$

де, U – напруга на навантаженні, В;

e_t – термоЕРС, що розвивається термопарою, В;

I – струм, що протікає в ланцюзі термопари, А

r – внутрішній опір термопар, Ом.

Струм, що протікає в ланцюзі термопар розраховали, за формулою (4):

$$I = \frac{e_i}{r + R}, \quad (4)$$

де, R – опір навантаження, Ом.

Внутрішній опір термопар розраховали, за формулою (5):

$$r = \frac{\rho_1 l}{s_1} + \frac{\rho_2 l}{s_2}, \quad (5)$$

де, ρ_1, ρ_2 – питомі опору матеріалів, з яких виготовлені термопар, Ом·мм²/м;

l – довжина провідника термопар, (приймаємо однакову для обох провідників), м;

s_1, s_2 – площі перерізу провідників термопар, мм².

За даними [14] термоЕРС, що розвивається термопарою типу L в середньому, становить 4.1 мВ. За даними [14] прийняли питомий опір металевого сплаву хромель – 0.038 Ом·мм²/м і опір сплаву копель – 0.027 Ом·мм²/м, при діаметрі дроту 0.7 мм і довжині провідника термопар, прийняли однакову для обох провідників – 0.02 м.

За результатами розрахунку площі перерізу провідників термопар отримали – 0,38 мм².

За формулою (5) визначили опір термопар, $r = 0.0034$ Ом. За формулою (4) розраховали струм, що протікає в ланцюзі термопар, $I = 0.0014$ А, за формулою (3) визначили необхідну кількість термопар в ТЕГ, $K \approx 1200$ штук.

Висновки

1. За результатами проведених досліджень запропонована система для компенсації теплових втрат акумуляторної батареї під час утримання транспортного засобу в умовах низьких температур методом термостатування, з застосуванням термоелектричних перетворювачів енергії.
2. Запропоноване технічне рішення дозволяє генерувати електричну енергію, як при роботі ДВЗ так і при утриманні ТЗ на відкритих майданчиках в умовах низьких температур застосуванням в якості теплообмінного апарата – теплового акумулятора фазового переходу, який акумулює теплову енергію відпрацьованих газів.
3. Для живлення зовнішнього електронагрівача автомобільної акумуляторної батареї запропоновано застосування термоелектричного генератора на хромель-копелієвих (L) термопарах.
4. За результатами розрахунку, для забезпечення термоелектричної стабілізації оптимальної температури автомобільної акумуляторної батареї 6СТ-44А визначили необхідну кількість послідовно з'єднаних термопар типу L , для забезпечення роботи зовнішнього електронагрівача загальною потужністю до 9 Вт – близько 1200 штук.

Література

1. Крохта Г.М. Особенности работы стартерных аккумуляторных батарей при самопрогреве двигателя в зимний период / Г.М. Крохта, Н.А. Усатых, Ю.А. Гуськов, Д.М. Воронин // Достижения науки и техники АПК. 2016. Т.30. №12. С. 94-97.
2. Тиминский, В.И. Справочник по электрооборудованию автомобилей, тракторов, комбайнов / В.И.

- Тиминский . – 2-е изд. перераб, и доп. – Мн: Ураджай, 1985. – 256 с.: ил.
3. Панкратов Н.И. и др. Эксплуатация аккумуляторных батарей при низких температурах / Автомобильный транспорт, 1985.-№2. С. 16–19.
 4. Kajikawa T., Funahashi R. Recent activity on thermoelectric power generation technology in Japan. Journal of thermoelectricity. 2016, vol.1, pp.5-15.
 5. Anatyshuk L.I., Prybyla A.V. Camparative analysis of thermoelectric and compression heat pumps for individual air-conditioners. Journal of thermoelectricity. 2016, vol. 2, pp. 31-39.
 6. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. On the possibility of using thermoelectric generators for high-power transport starting pre-heaters. Journal of Thermoelectricity. 2019, vol. 3, pp. 80-92.
 7. Dmytrychenko, M.F., Gutarevych, Y.F., Trifonov, D.M., Syrota, O.V., Shuba, E.V. On the prospects of using thermoelectric generators with the cold start system of an internal combustion engine with a thermal battery. Journal of Thermoelectricity. 2018, vol. 4, pp. 49-54.
 8. Патент (UA) №136638. МПК: F02N 19/00; H01L 35/28. Термоелектрична система утилізації теплової енергії з тепловим акумулятором фазового переходу / Дмитриченко М.Ф., Гутаревич Ю.Ф., Трифонов Д.М., Сирота О.В., Шуба С.В. – Опубл. 27.08.2019, Бюл. № 16.
 9. Zu-Guo Shen, Lin-Li Tian, Xun Liu, Automotive exhaust thermoelectric generators: Current status, challenges and future prospects, Energy Conversion and Management, Volume 195, 2019, Pages 1138-1173.
 10. Быков К. П. Автомобили «Таврия», «Славута» ЗАЗ-1102, ЗАЗ-1103, ЗАЗ-1105 и их модификации. Устройство, эксплуатация, ремонт, пособие по ремонту/ К.П. Быков, Т.А. Шленчик. Ред. Т. А. Шленчик. - ПКФ «Ранок», 2006. - 256 с.: ил.
 11. Каштанов В.П. Свинцовые стартерные аккумуляторные батареи. Руководство. / В.П. Каштанов, В.В. Титов, А. Ф. Усков. М.: 1983. – 65 с.
 12. Курзуков Н.И. Аккумуляторные батареи. Краткий справочник. Н.И. Курзуков, В.М. Ягнятинский. – М.: ООО «Книжное издательство «За рулем», 2008. – 88 с.: ил., табл.
 13. Бернштейн А.С. Термоэлектрические генераторы. Массовая радио библиотека. Выпуск 252. Москва; Ленинград: Госэнергоиздат. – 1956. – 50 с.
 14. Государственный стандарт Союза ССР. Проволока из сплавов хромель, алюмель, копель и константан для термоэлектродов термоэлектрических преобразователей. Технические условия. ГОСТ 1790-77

Надійшла до редакції 20.07.2020

Дмитриченко М.Ф., доктор техн. наук

Гутаревич Ю.Ф., доктор техн. наук

Трифонов Д.Н., канд. техн. наук

Сирота А.В., канд. техн. наук

Национальный транспортный университет

ул. М. Емельяновича-Павленко, 1, г.

Киев, 01010, Украина,

e-mail: d.trifonov@ntu.edu.ua

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ ЭНЕРГИИ ДЛЯ УМЕНЬШЕНИЯ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДНО-КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ТЕХНИЧЕСКУЮ ГОТОВНОСТЬ ТРАНСПОРТНОГО СРЕДСТВА

В статье рассматривается проблема, связанная с эксплуатацией транспортного средства в условиях низких температур окружающего воздуха, обосновывается необходимость принятия специальных мер для поддержания оптимального теплового режима аккумуляторной батареи. Проведен анализ факторов, влияющих на пуск холодного двигателя. Показано влияние низкой температуры аккумуляторной батареи на энергетические показатели электростартерной системы пуска. Проведены расчетные исследования предложенной системы для компенсации тепловых потерь аккумуляторной батареи во время содержания транспортного средства в условиях низких температур методом термостатирования с применением термоэлектрических преобразователей энергии. Библ.14, рис.4, табл. 3.

Ключевые слова: техническая готовность, аккумуляторная батарея, термоэлектрический генератор, тепловой аккумулятор фазового перехода, электронагревательные элементы.

Dmytrychenko M.F., *Dr. of technical sciences*
Gutarevych Yu.F., *Dr. of technical sciences*
Trifonov D.M., *Cand. of technical sciences*
Syrota O.V., *Cand. of technical sciences*

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

THE USE OF THERMOELECTRIC ENERGY CONVERTERS TO REDUCE THE INFLUENCE OF NATURAL AND CLIMATIC FACTORS ON THE TECHNICAL READINESS OF A VEHICLE

The article discusses the problem associated with the operation of a vehicle at low ambient temperatures, substantiates the need for special measures to maintain the optimal thermal regime of the battery. The analysis of the factors influencing the start of a cold engine is carried out. The effect of low temperature of the storage battery on the energy performance of the electrical starting system is shown. Computational studies of the proposed system for compensating the heat losses of the storage battery during the maintenance of a vehicle at low temperatures by the method of thermostating with the use of thermoelectric energy converters are carried out. Bibl. 14, Fig. 4, Tabl. 3.

Key words: technical readiness, storage battery, thermoelectric generator, phase transition thermal accumulator, electric heating elements.

References

1. Krokhta G.M., Usatykh N.A., Guskov Yu.A., Voronin D.M. (2016). Osobennosti raboty starternykh akkumuliatornykh batarei pri samoprogreve dvigatelya v zimnii period [Operating peculiarities of starter storage batteries during self-heating of the engine in winter]. *Dostizheniia nauki i tekhniki APK – Achievements of Science and Technology of Agro-Industrial Complex*, 30 (12), 94-97 [in Russian].
2. Timinskii V.I. (1985). *Spravochnik po elektrooborudovaniuu avtomobilei, traktorov, kombainov [Handbook of the electrical equipment of cars, tractors, combines]*. Minsk: Uradzhai [in Russian].
3. Pankratov N.I. (1985). Ekspluatatsiia akkumuliatornykh batarei pri nizkikh temperaturakh [Operation of storage batteries at low temperatures]. *Avtomobilnyi Transport*, 2, 16–19 [in Russian].
4. Kajikawa T., Funahashi R. (2016). Recent activity on thermoelectric power generation technology in Japan. *J. Thermoelectricity*, 1, 5-15.
5. Anatyshchuk L.I., Prybyla A.V. (2016). Comparative analysis of thermoelectric and compression heat pumps for individual air-conditioners. *J. Thermoelectricity*, 2, 31-39.
6. Anatyshchuk 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.
7. 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.
8. *Patent of Ukraine №136638* (2019). Dmytrychenko M.F., Gutarevych Yu.F., Trifonov D.M., Syrota O.V., Shuba S.V. Thermoelectric system of thermal energy utilization with thermal accumulator of phase transition [in Ukrainian].
9. Zu-Guo Shen, Lin-Li Tian, Xun Liu. (2019). Automotive exhaust thermoelectric generators: Current status, challenges and future prospects. *Energy Conversion and Management*, 195, 1138-1173.
10. Bykov K.P., Shlenchik T.A. (2006). *Avtomobili “Tavria”, “Slavuta” ZAZ-1102, ZAZ-1103, ZAZ-1105 i ikh modifikatsii. Ustroistvo, ekspluatatsiia, remont, posobiie po remontu. [Automobiles “Tavriia”, “Slavuta” ZAZ-1102, ZAZ 1103, ZAZ 11-05 and their modifications. Design, operation, repair, repair manual]*. T.A.Shlenchik (Ed.). Chernigiv: PKF “Ranok” [in Russian].
11. Kashtanov V.P., Titov V.V., Uskov A.F. (1983). *Svintsovyie starternyie akkumuliatornyie batarei. Rukovodstvo [Lead starter batteries. Manual]*. Moscow [in Russian].
12. Kurzukov N.I., Yagniatinskii V.M. (2008). *Akkumuliatornyie batarei. Kratkii spravochnik. [Storage batteries. Quick reference book]*. Moscow: LLC “Book publishing house “Za rulem” [in Russian].
13. Bernshtein A.S. (1956). *Termoelektricheskiie generatory. Massovaia radio biblioteka. Vypusk 252 [Thermoelectric generators. Mass radio library. Issue 252]*. Moscow; Leningrad; Gosenergoizdat [in Russian].
14. *State Standards Committee of the USSR. Wire made of chromel, alumel, kopel and constantan alloys for thermoelectrodes of thermoelectric converters. Technical Specifications. GOST 1790-77.*

Submitted 20.07.2020

Анатичук Л.І., акад. НАН України^{1,2}Кузь Р.В., канд. фіз.-мат. наук^{1,2}

Анатичук Л.І.

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

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



Кузь Р.В.

ЕФЕКТИВНІСТЬ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ РЕКУПЕРАТОРІВ ДЛЯ РАЦІОНАЛЬНИХ ТЕМПЕРАТУР ДЖЕРЕЛ ТЕПЛА

У роботі наводяться результати аналізу термоелектричних рекуператорів теплових відходів для діапазону температур теплоносія 100 -300°C. На основі комп'ютерної моделі проведено оптимізацію секційних рекуператорів, розраховано ККД кожної секції та рекуператора в цілому. Розраховано питому вартість та час окупності секційних генераторів. Зроблено висновки про економічну доцільність використання таких рекуператорів. Бібл. 130, рис. 9, табл. 1.

Ключові слова: термоелектричний рекуператор, відпрацьоване тепло, ККД, потужність, питома вартість.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Більшість типів обладнання для технологічних процесів в промисловості, теплові машини (турбіни, двигуни внутрішнього згоряння та ін.) під час своєї роботи утворюють велику кількість теплових відходів. При цьому більше половини цього тепла не тільки ніяк не використовується, а й призводить до негативних наслідків для навколишнього середовища – до його термального забруднення [1 – 4]. При цьому більшість теплових відходів (біля 90 %) мають температуру до 300°C (рис.1). Це зумовлює актуальність створення рекуператорів відпрацьованого тепла на цей рівень температур.

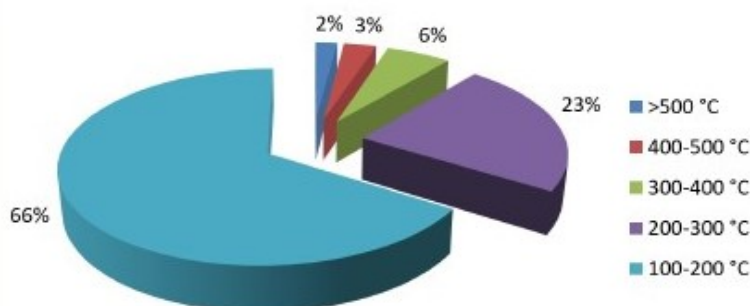


Рис. 1. Розподіл джерел відходів тепла за температурним діапазоном [6].

Найбільш популярними способами перетворення теплової енергії в електричну є механічні. У таблиці наведено їх характеристики. Як видно з таблиці, механічні способи є ефективними при високих температурах. При низьких температурах (до 300 °C) вони значно втрачають свою ефективність чи взагалі не працюють. Ще одним з їх недоліків є необхідність використання

громіздкого обладнання (котли, випаровувачі, турбіни). При таких обставинах пряме перетворення теплової енергії в електричну за допомогою термоелектрики може стати конкурентним механічним способом.

Таблиця

Механічні методи перетворення відходів тепла в електричну енергію [7- 11]

№ з/п	Метод	ККД	Робочі температури	Вартість електроенергії	Термін служби
1.	Цикл Ренкіна	20-30%	> 350 °С	0.8 – 1.8 \$ / Вт	15 - 20 років
2.	Цикл Каліни	~ 15%	100 – 540 °С	1.2 – 1.8 \$/Вт	20 - 30 років
3.	Органічний цикл Ренкіна	~ 8-15%	100 – 590 °С	1.4 – 2.2 \$/Вт	20 - 30 років

Тому *метою роботи* є встановити загальні властивості, яким мають відповідати термоелектричні рекуператори, що забезпечать їх раціональне використання.

На відміну від термоелектричних генераторів, в яких використовуються вартісні джерела тепла і для яких основним критерієм ефективності є їх коефіцієнт корисної дії, термоелектричні рекуператори використовують відходи тепла. Тому до визначення їх ефективності потрібно застосовувати інші підходи, а саме встановити їх питому вартість та час окупності [129].

Відомі термоелектричні рекуператори відходів тепла

На основі аналізу літературних даних можна виділити найбільш поширені у даний час напрями використання термоелектричних рекуператорів тепла: промислові установки, двигуни внутрішнього згорання, теплові електростанції, бойлери, газові турбіни, побутове тепло. Активно досліджуються рекуператори відпрацьованого тепла [43 – 51] від таких енергоємних промислових об'єктів, як сталеварні заводи [26, 36 – 41, 54, 55], цементні печі [27-35, 38-40, 52, 54], скловарні печі [38 – 40, 52], печі для відпалу вапна [38, 39, 52], печі для виготовлення етилену [38, 39], сміттєперероблювальні заводи [104, 105], печі для виплавки алюмінію і інших металів [38, 39, 52].

Так вченими компаній KELK Ltd. і JFE Steel Corporation (Японія) [36, 37] спільно був створений і випробуваний термоелектричний рекуператор з використанням відходів тепла від сталеварної печі. Його потужність складає біля 9 кВт при ККД на рівні 8%.

Термоелектричний рекуператор, що використовує відходи тепла від печі для виготовлення цементу був встановлений на заводі Awazu компанії Komatsu (Японія). Потужність такого рекуператора становить біля 10 кВт. Рекуператор відпрацьованого тепла цементних печей [35] розроблено також вченими Інституту досліджень промислових технологій (Тайвань) і Інституту термоелектрики (Україна). Особливістю такого генератора є його розміщення на деякій віддалі від цементної печі, яка обертається, при цьому він не впливає на технологічні процеси всередині печі. Проект по утилізації відходів тепла від сміттєпереробних заводів за допомогою термоелектрики був

реалізованих спільними зусиллями компанії Fudzitaka (Японія) і Інституту термоелектрики (Україна) [104, 105].

Велика кількість публікацій присвячена рекуперації тепла від двигунів внутрішнього згорання автомобілів [28, 29, 52, 56 - 103] та мотоциклів [28, 29]. Проте слід відмітити, що використання термоелектричних рекуператорів в легкових автомобілях має низку недоліків [60, 70, 71]. Реальний вигравш в потужності є недостатньо вагомим. Це призводить до пошуку більш ефективних застосувань термоелектрики. В першу чергу, перспективним виглядає рекуперація тепла від дизельних двигунів великих кораблів (крім великої потужності, їх перевагою є можливість відводу тепла від термоелектричного перетворювача в оточуючу воду), а також великих вантажівок і спеціальної техніки [75, 80, 82, 93, 97]. Цікавими є також роботи, що присвячені використанню термоелектричних рекуператорів в гібридних автомобілях [71], де енергія, що генерується в режимі роботи двигуна внутрішнього згорання, використовується для підзарядки батарей автомобіля.

В роботі [106] представлені результати досліджень термоелектричного рекуператора тепла, який використовує відпрацьовану теплову енергію від електростанцій компанії Tokyo Electric Power. Спільними зусиллями Komatsu Research Center і KELK [107] створений такий термоелектричний рекуператор і проведені його експериментальні дослідження.

В [38, 39] наведено дослідження термоелектричного рекуператора, який використовує відходи теплової енергії від промислових бойлерів. ККД такого перетворювача досягає 2%.

У Технологічному університеті Брно (Чехія) розроблено термоелектричний рекуператор для утилізації відходів тепла від бойлера, що використовує в якості палива біомасу [108].

Темі утилізації відпрацьованого тепла від газових турбін присвячені роботи [23, 110]. В якості джерела теплової енергії використано викидні гази турбіни перекачувальних станцій на газових магістралях.

В роботах [111-115] приводяться результати розробки термоелектричного рекуператора тепла від згорання біомаси в побутовій кухонній плиті. Перепад температур на термоелектричних модулях створюється з однієї сторони полум'ям, а з другої – водяним баком.

Одним із застосувань термоелектрики для утилізації відпрацьованого тепла є рекуператор, що використовує відходи тепла від процесу сушки біомаси [116]. Потужність, що ним генерується, використовується для живлення вентиляторів, які забезпечують циркуляцію гарячого повітря в такій системі.

Компанією Toshiba розроблений термоелектричний рекуператор для електричного трансформатора [111].

Мініатюрні термоелектричні рекуператори, що використовуються для живлення малопотужної апаратури і датчиків на борту літака розглянуті в роботах [117-122]. Такі пристрої монтуються під крилом літака і використовують гаряче тепло турбіни.

Слід відмітити, що рекуперація тепла від стаціонарно працюючих промислових установок (особливо при температурах нижче 600 К) представляє великий інтерес для термоелектрики, так як дозволяє в повній мірі реалізувати її переваги. Оцінки показують, що тільки в США від тисяч індустріальних процесів щорічно викидається біля 3300 ТДж енергії [38, 53], частину якої за допомогою прямого термоелектричного перетворення енергії можна повернути в активний баланс. Крім того, термоелектричні рекуператори можуть використовуватися не тільки для підвищення загальної ефективності перетворення енергії, але і для забезпечення резервного живлення найбільш відповідальних вузлів промислових установок, що дозволяє значно збільшити їх надійність [23 – 25].

Визначення загальних властивостей термоелектричних рекуператорів

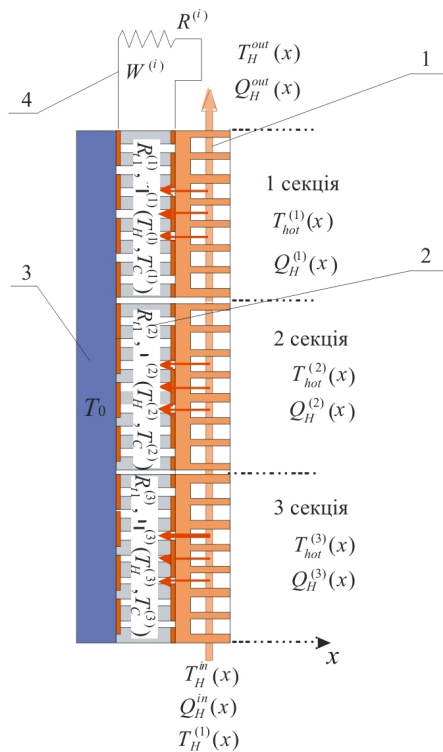


Рис. 2. Фізична модель термоелектричного секційного рекуператора тепла:
 1 – гарячий теплообмінник;
 2 – термоелектричні батареї
 3 – холодний теплообмінник 4 – узгоджене електричне навантаження секції.

Фізичну модель термоелектричного секційного рекуператора тепла показано на рис.2. Кожна секція рекуператора складається з гарячого теплообмінника (1), термоелектричної батареї (2) з тепловим опором $R_{t2}^{(i)}$ і коефіцієнтом корисної дії $\eta(T_H, T_0)$; холодного теплообмінника (3) з температурою T_0 . Термоелектричні батареї кожної із секцій рекуператора навантажені на узгоджене електричне навантаження $R^{(i)}$ (4). Вхідний потік гарячого газу має температуру T_H^{in} та теплову потужність Q_H^{in} . Гарячий газ віддає частину тепла $Q_H^{(i)}(x)$ за температури $T_{hot}^{(i)}(x)$ гарячому теплообміннику. На виході з рекуператора потік газу має температуру T_H^{out} й теплову потужність Q_H^{out} . Від гарячого теплообмінника тепло передається термоелектричній батареї, нагріваючи її гарячу сторону до температури $T_H^{(i)}(x)$. Для розрахунків максимально можливої потужності рекуператора будемо нехтувати тепловими втратами. Для оптимізації ТЕГ необхідно знайти розподіл температур і теплових потоків у термоелектричних батареях кожної із секцій. Такий розрахунок для даної моделі здійснений шляхом застосування чисельних комп'ютерних методів.

Для розрахунків електричної потужності ТЕГ використовуємо рівняння балансу енергії у вигляді

$$W = \sum_{i=1}^N \left[\int (Q_H^{(i)}(x) - Q_C^{(i)}(x)) dx \right]. \quad (1)$$

Необхідні температури й теплові потоки визначаються з рівняння теплопровідності

$$-\nabla(\kappa_{TE}(T)\nabla T) = Q_J, \quad (2)$$

де κ_{TE} – ефективна теплопровідність термоелектричної батареї, Q_J – тепло Джоуля, яке виділяється в об'ємі термоелектричної батареї.

Граничні умови для (2) будуть мати вигляд

$$Q_H^{in(1)} = Q_H^{in}, \quad Q_H^{in(i+1)} = Q_H^{out(i)}, \quad Q_H^{out(N)} = Q_H^{out}, \quad (3)$$

$$Q_H^{(i)}(x) = (T_H^{(i)}(x) - T^{(i)}(x)) / R_t^{(i)}, \quad (4)$$

$$Q_C^{(i)}(x) = (T_0(x) - T^{(i)}(x)) / R_{t2}^{(i)}, \quad (5)$$

Сукупність співвідношень (1) – (5) дає можливість визначити розподіл температур $T_H^{(i)}(x)$ і теплових потоків $Q_H^{(i)}(x)$ на кожній із секцій.

Для обмеження гарячої температури модуля тепловий опір $R_T^{(i)}$ між гарячим теплообмінником і термоелектричним модулем визначається з рівняння (4).

Потужність кожної секції й загальний ККД ТЕГ можна визначити з рівнянь

$$W^{(i)} = \int Q_H^{(i)}(x) \eta(T_H^{(i)}(x), T_0) dx, \quad (6)$$

$$\eta_{TEG} = \frac{1}{Q_H^{in}} \sum_{i=1}^N W^{(i)}. \quad (7)$$

Система рівнянь (1)–(5) розв’язувалася чисельними методами на двомірній сітці скінченних елементів [127].

Для розрахунків ККД термоелектричного рекуператора було обрано термоелектричні матеріали на основі *Bi-Te*, що є одними із кращих за добротністю в розглянутому діапазоні температур [127].

На першому етапі здійснено оптимізацію гарячих температур секцій рекуператора (Рис. 3). На рис. 4 наведено відносну кількість однотипних термоелектричних модулів у секції для досягнення оптимального розподілу температур.

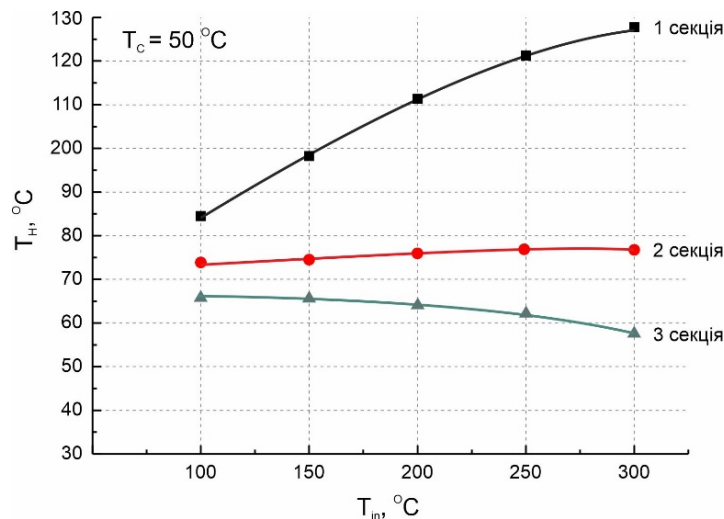


Рис. 3. Залежність оптимальної гарячої температури секцій від температури теплоносія.

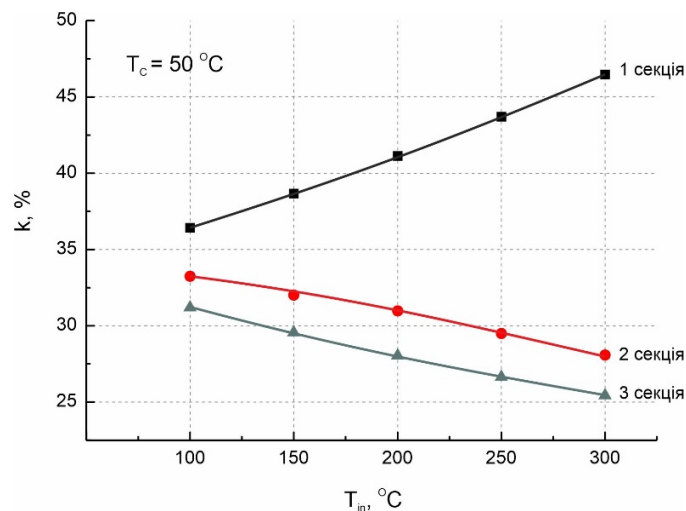


Рис. 4. Відносна кількість термоелектричних модулів у секції для досягнення оптимального розподілу температур.

Наступним кроком є визначення залежності ККД термоелектричних модулів (Рис. 5) і рекуператора в цілому (рис. 6) від температур вхідного теплоносія.

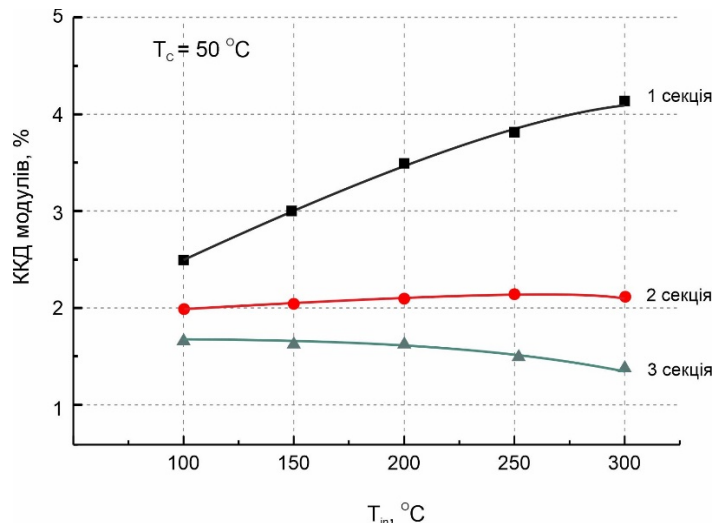


Рис. 5. Залежність ККД модулів секцій від температури вхідного теплоносія.

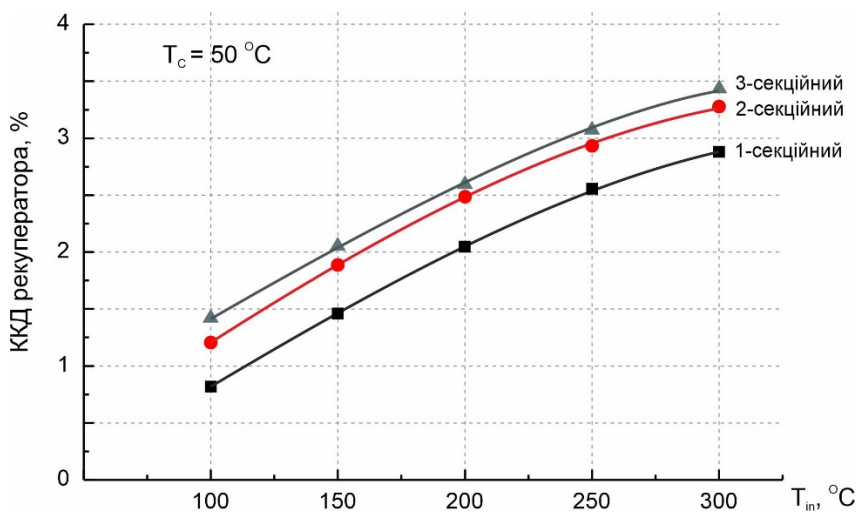


Рис. 6. Залежність ККД рекуператора від температури вхідного теплоносія.

Як видно з рис. 6, використання другої секції термоелектричного рекуператора тепла призводить до збільшення ККД на ~18%, а третьої – усього на 3%.

Відсотковий вклад кожної із секцій термоелектричного рекуператора тепла в його загальну потужність наведено на рис.8. Як видно із рисунка, відсотковий вклад першої секції рекуператора в загальну потужність становить 85 – 90%, другої – 8 – 12%, третьої – близько 2%.

Для оцінки економічної доцільності використання термоелектричного рекуператора розраховано його питому вартість (Рис. 8), ґрунтуючись на результатах, отриманих у роботі [128]. Як видно з рисунка, використання третьої секції в розглянутому діапазоні температур економічно недоцільне. Використання другої секції теж є сумнівним.

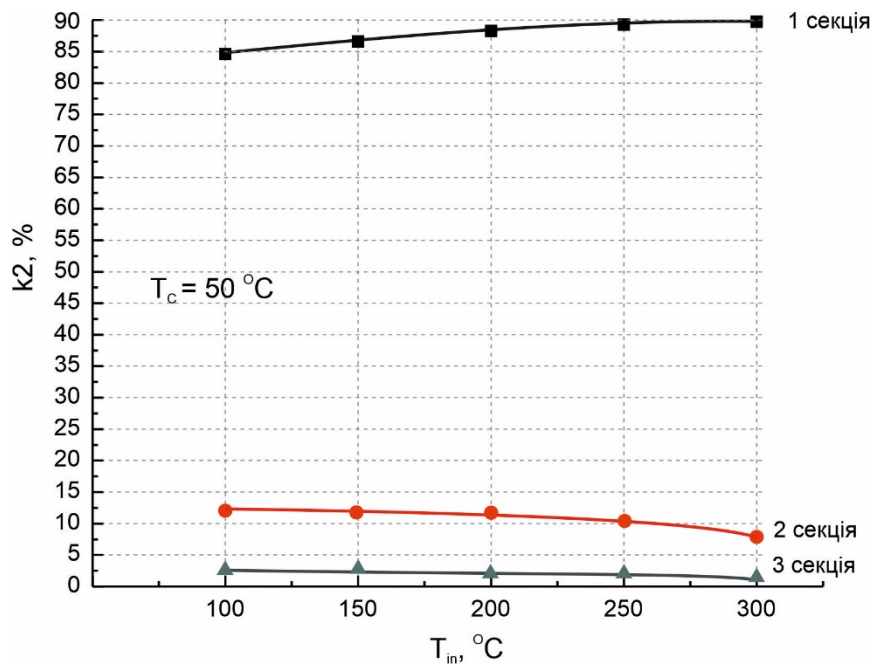


Рис. 7. Вклад кожної з секцій у загальну потужність рекуператора.

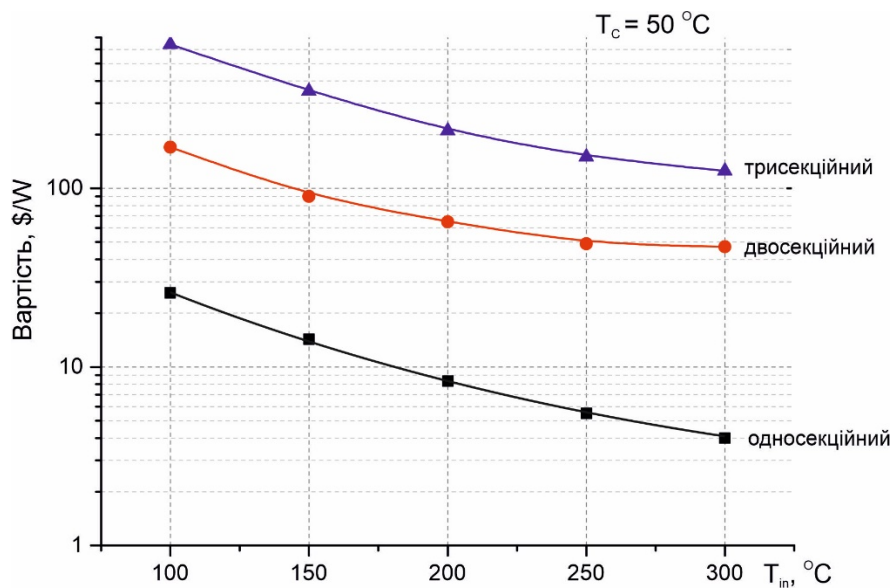


Рис. 8. Питома вартість секційних рекуператорів.

Для кращого розуміння економічної ефективності термоелектричних рекуператорів розрахуємо їх час окупності, виходячи з порівняння вартості їх електричної енергії з вартістю промислової електричної енергії. На рис. 9 наведено результати таких розрахунків. Для прикладу, порівняння було зроблено з середньою вартістю електричної енергії в Україні 0.12 \$/(кВт·год) (за даними компанії Укренерго [130]).

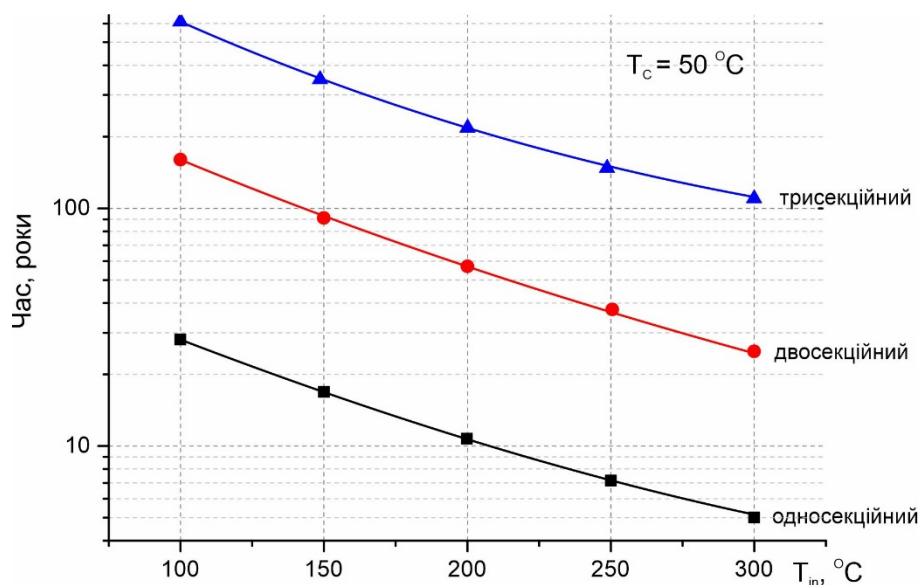


Рис. 9. Час окупності секційних рекуператорів.

З аналізу рис. 9 стає зрозумілим, для означеного діапазону температур (100 – 300 °C) економічно доцільним є використання тільки однієї секції. Незначний вигрощ у потужності при застосуванні інших секцій не покриває матеріальних затрат.

Висновки

1. Установлено залежності оптимальних температур секцій рекуператора від температури вхідного газу в діапазоні від 100 до 600 °C. Для першої секції від 37 до 47 °C, другої – від 33 до 27 °C, третьої – від 32 до 25 °C.
2. Визначено кількість термоелектричних перетворювачів у кожній секції для досягнення оптимального розподілу температур у секціях. Для низьких температур вхідного газу) кількість термоперетворювачів у секціях приблизно є однаковою. З підвищенням температур збільшується частка термоперетворювачів у першій секції.
3. Розраховано питому вартість термоелектричного рекуператора та час його окупності. Показано, що вартість кожної наступної секції приблизно на порядок є більшою за вартість попередньої. Тому для діапазону гарячих температур теплоносія 100-300 °C економічно доцільним є використання тільки однієї секції.

Література

1. Rowe, M.D., Gao Min, Williams, S.G.K., Aoune A. ; Matsuura K. ; Kuznetsov V.L. Li Wen Fu. Thermoelectric recovery of waste heat-case studies.– Energy Conversion Engineering Conference, 1997.– vol.2.– p. 1075 – 1079.
2. Basic Research Needs for Solar Energy Utilization, Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization, USA: DOE, April 18–21, 2005.
3. European Commission. Energy. Energy 2020: Roadmap 2050. – http://ec.europa.eu/energy/energy2020/roadmap/index_en.htm.
4. В. Паньяків. Когенерація: Как это работает // Сети и бизнес. – 2010 г. - №4.
5. Waste Heat Recovery: Technology and Opportunities in U.S. Industry, Report of BCS, Incorporated,

- USA. – 2008.
6. Cynthia Haddad et al. Some efficient solutions to recover low and medium waste heat: competitiveness of the thermoacoustic technology // *Energy Procedia*. – 2014. – №50. – p. 1056 – 1069.
 7. Arvind C. Thekdi. Waste Heat to Power Economic Tradeoffs and Considerations // *Proc. Of the 3rd Annual Waste Heat to Power Workshop, USA*. – 2007.
 8. Paul Cunningham P.E. Waste Heat/Cogen Opportunities in the Cement Industry // *Cogeneration and Competitive Power Journal*. – 2002. – Vol.17. – №3. – p. 31-51.
 9. S. Quoilinet al. Techno-economic survey of Organic Rankine Cycle (ORC) systems // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2013. – №22. – p. 68–186.
 10. C. Zhang et al. Implementation of industrial waste heat to power in Southeast Asia: an outlook from the perspective of market potentials, opportunities and success catalysts // *Energy Policy*. – 2017. – №106. – p. 525–535.
 11. Jarosław Milewska, Janusz Krasucki. Comparison of ORC and Kalina cycles for waste heat recovery in the steel industry // *Journal of Power Technologies*. – 2017. – Vol. 97. – №4. – p. 302–307.
 12. Анатичук Л.І. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. – К.: Наук. думка. – 1979. – 768 с.
 13. Бернштейн А.С. Термоэлектрические генераторы. / А.С. Бернштейн – Москва: Госэнергоиздат, 1956. – 47 с.
 14. Анатичук Л.І. Рациональные области исследований и применений термоэлектричества / Л.І. Анатичук // *Термоэлектричество*. – 2001. – №1. – С. 3 – 14.
 15. Анатичук Л.І. Современное состояние и некоторые перспективы термоэлектричества / Л.І. Анатичук // *Термоэлектричество*. – 2007. – №2. – С. 7 – 20.
 16. Фреїк Д.М., Никируй Л.І., Криницький О.С. Досягнення і проблеми термоелектрики // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2012. – Т.13. - №2. – С.297-318.
 17. Y. Chen et al. A comparative study of the carbon dioxide transcritical power cycle compared with an organic rankine cycle with R123 as working fluid in waste heat recovery// *Applied Thermal Engineering*. – 2006. – № 26. – p. 2142–2147.
 18. X. Zhang, L. Wu, X. Wang, G. Ju, Comparative study of waste heat steam SRC, ORC and S-ORC power generation systems in medium-low temperature // *Applied Thermal Engineering*. – 2016, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.06.108>
 19. R.A. Kishore, S. Priya. A Review on Low-Grade Thermal Energy Harvesting: Materials, Methods and Devices // *Materials*. – 2018. – Vol. 11. – №8. – 1433, doi:10.3390/ma11081433.
 20. Wail Aladayleh, Ali Alahmer. Recovery of Exhaust Waste Heat for ICE Using the Beta Type Stirling Engine // *Journal of Energy*. – 2015. – Vol. 2015. – Article ID 495418, <https://doi.org/10.1155/2015/495418>.
 21. Y. Takahashi, K. Yamamoto, M. Nishikawa. Fundamental Performance of Triple Magnetic Circuit Type Cylindrical Thermomagnetic Engine // *Electrical Engineering in Japan*. – 2006. – Vol. 154. – №4.
 22. F. N Huffman, A. H.Sommer, C. L Balestra, D. P. Briere, P. E.Oettinger. High efficiency thermionic converter studies // *NASA Technical Report*. – NASA-CR-135125. – 1976.
 23. Анатичук Л.І., Прибила А.В. Термоелектричний рекуператор тепла для газових турбін // XIII Міждержавний семінар «Термоелектрики и их применение». Санкт-Петербург, Росія, 2012 // XIII Межгосударственный семинар «Термоелектрики и их применения» 13-14 ноября 2012 г. –

- Санкт-Петербург, Россия, 2012.
24. Малыгин Н.Д., Стоянов В.У. Применение термоэлектрического генератора в источнике бесперебойного питания повышенной надежности для особо важных потребителей / Н.Д. Малыгин // Строительство и техногенная безопасность. – 2004. – №9. – С. 153 – 156.
 25. Шостаковский П. Альтернативные источники электрической энергии промышленного применения на основе термоэлектрических генераторов / П. Шостаковский // Control Engineering Россия. – 2013. – №3 (45). – С. 52 – 56.
 26. L.I. Anatyuchuk, J.D. Hwang, H.S. Chu, H.L. Hsieh, The Design and Application of Thermoelectric Generators on the Waste Heat Recovery of Heating Furnace in Steel Industry, XIV International Forum on Thermoelectricity (May 17-20, 2011, Russian Federation, Moscow).
 27. Kaibe H., Kajihara T., Fujimoto S., Makino K., Hachiuma H. Recovery of plant waste heat by a thermoelectric generating system / S. Sano // KOMATSU technical report. – 2011. – vol. 57.– № 164 – С. 26 – 30.
 28. T. Kajikawa, Thermoelectric Application for Power Generation in Japan, Advances in Science and Technology 74, 83-92 (2010).
 29. Kajikawa T. Advances In Thermoelectric Power Generation Technology In Japan / T. Kajikawa // J. of Thermoelectricity. – 2011. – №3. – С. 5 – 19.
 30. H. Kaibe, S. Fujimoto, H. Mizukami, S. Morimoto, Field Test of Thermoelectric Generating System at Komatsu Plant, Proceedings of Automotive 2010, Berlin (2010.12).
 31. H. Kaibe, S.Fujimoto, T.Kajihara, K.Makino, H.Hachiuma “Thermoelectric Generating System attached to a Carburizing Furnace at Komatsu Ltd., Awazu Plant”, Proc of 9th European Conference on Thermoelectrics, Thessaloniki, Greece, September 2011, 201E_10_O.
 32. H. Kaibe, K. Makino, T. Kajihara, S. Fujimoto and H. Hachiuma. Thermoelectric generating system attached to a carburizing furnace at Komatsu Ltd., Awazu Plant.– AIP Conf. Proc. 1449, 524 (2012); <http://dx.doi.org.sci-hub.org/10.1063/1.4731609>.
 33. H. Kaibe, K. Makino, T. Kajihara, Y.-H. Lee and H. Hachiuma. Study of thermoelectric generation unit for radiant waste heat.
 34. H. Kaibe, T. Kajihara, K. Nagano, K. Makino, H. Hachiuma, D. Natsuume. Power delivery from an actual thermoelectric generation system.- Journal of electronic materials.- 2014.
 35. Анатычук Л.І., Jenn-Dong Hwang, Лысько В.В., Прибыла А.В. Термоэлектрические рекуператоры тепла для цементных печей // Термоэлектричество. – 2013. №5. – С. 39-45.
 36. T. Kuroki, K. Kabeya, K. Makino, T. Kajihara, H. Kaibe, H. Hachiuma, H. Matsuno. Thermoelectric generation using heat in steal works.- Journal of electronic materials.- 2014.
 37. Amaldi A., Tang F. Proceedings of the 11th European conference on thermoelectrics : ECT 2013. Chapter 17. Waste heat recovery in steelworks using a thermoelectric generator – Springer, 2014. – p. 143-149.
 38. T. Hendricks and W.T. Choate, Engineering Scoping Study of Thermoelectric Generator Systems for Industrial Waste Heat recovery (Washington, D.C.: Industrial Technologies Program, U.S. Department of Energy, 2006), pp. 1–76.
 39. Waste heat recovery: Technology and opportunities in U.S. industry.– U.S. department of energy: Industrial technologies program.– 2008. – P. 112.
 40. Waste heat to power systems.– Combined heat and power partnership.– U.S. environmental protection agency.– 2012. – P. 9.
 41. Villar A., Arribas J. Waste-to-energy thechnologies in continuous process industries.- Clean Techn Environ Policy.– 14.– 2012.– p.29-39.

42. Joshi J., Patel N. Thermoelectric system to generate electricity from waste heat of the flue gases.- *Advances in Applied Science Research.*– 3 (2).– 2012.– p.1077-1084.
43. Amaldi A., Tang F. Proceedings of the 11th European conference on thermoelectrics : ECT 2013. Chapter 26. Modeling and Design of Tubular Thermoelectric Generator Used for Waste Heat Recovery– Springer, 2014. – p. 219-226.
44. Zhang Y., D'Angelo J, Wang X, Yang J (2012) Multi-physics modeling of thermoelectric generators for waste heat recovery applications, DEER Conference, Michigan.
45. Faraji A., Singh R., Mochizuki M., Akbarzadeh A. Design and numerical simulation of a symbiotic thermoelectric generation system fed by a low-grade heat source.- *Journal of electronic materials.*- 2013.
46. Brazdil M., Pospisil J. A way to use waste heat to generate thermoelectric power.– *Acta Polytechnica.*– vol. 52.– № 4.–2012.–p.21-25.
47. Qiu K., Hayden A. A natural-gas-fired thermoelectric power generation system.- *Journal of electronic materials.*– vol. 38.– № 7.–2009.
48. Ono K., Suzuki R. Thermoelectric power generation: Converting low-grade heat into electricity.- *JOM.*–1998.– p. 49-51.
49. Sasaki K., Horikawa D., Goto K. Consideration of thermoelectric power generation by using hot spring thermal energy or industrial waste heat.- *Journal of electronic materials.*–2014.
50. Miller E., Hendricks T., Peterson R. Modeling energy recovery using thermoelectric conversion with an organic Rankine bottoming cycle.- *Journal of electronic materials.*– vol. 38.– № 7.–2009.
51. Miller E. Integrated dual cycle energy recovery using thermoelectric conversion with an organic Rankine bottoming cycle.– An abstract of the thesis for the degree of Master of science in mechanical engineering.–2010.
52. J.-P. Fleurial, P. Gogna, B.C.-Y. Li, S. Firdosy, B.J. Chen, C.-K. Huang, V. Ravi, T. Caillat, K. Star.– Waste heat recovery opportunities for thermoelectric generator.– *Thermoelectric Applications Workshop.*–2009.
53. Energy Use, Loss and Opportunity Analysis: U. S. Manufacturing and Mining, December 2004, Energetics, Inc., E3M, Incorporated, page 10.
54. Hachiuma H. Thermoelectric Energy Harvesting for Industrial Waste Heat Recovery.– *Energy Harvesting and Storage USA 2013.*
55. Anatyчук L.I., Jenn-Dong Hwang, Prybyla A.V. Thermoelectric generator for conversion of heat from gas rolling furnaces // 29-th International Conference on Thermoelectrics.– 2010. – China, Shanghai.
56. Сакр Х.М., Мансур М.Х., Мусса М.Н. Тепловой расчет термоэлектрических генераторов, работающих на выхлопных газах автомобиля: цели и задачи / Х.М. Сакр // *Термоэлектричество.* – 2008. – №1. – С. 64 – 73.
57. Анатычук Л.И., Кузь Р.В. Влияние воздушного охлаждения на эффективность секционного термоэлектрического генератора для автомобиля с дизельным двигателем / Л.И. Анатычук // *Термоэлектричество.* – 2014. – №4. – С. 84 – 91.
58. Анатычук Л.И., Кузь Р.В. Влияние воздушного охлаждения на эффективность термоэлектрического генератора дизельного автомобиля / Л.И. Анатычук // *Термоэлектричество.* – 2014. – №2. – С. 61 – 69.
59. Anatyчук L.I., Kuz R.V. Effect of air cooling on the efficiency of a thermoelectric generator in a car with a petrol engine / L.I. Anatyчук // *J. of Thermoelectricity.* – 2014. – №3. – С. 84 – 87.
60. Коржуев М.А., Свечникова Т.Е. Термодинамические ограничения полезной мощности

- автомобильных термоэлектрических генераторов и перспективы их использования на транспорте / М.А. Коржуев // Термоэлектричество. – 2013. – №3. – С. 58 – 73.
61. K.M. Saqr, M.K. Mansour, and M.N. Musa. Thermal Design of Automobile Exhaust-based Thermoelectric Generators: Objectivities and Challenges.– International J. Automotive Technology 9(2), 155-160 (2008).
 62. D.M. Rowe, J. Smith, G. Thomas and G. Min, Weight Penalty Incurred in Thermoelectric Recovery of Automobile Exhaust Heat, J. Electronic Materials 40 (5), 784-788 (2011).
 63. J. Lieb, S. Neugebauer, A. Eger, M. Linde, B. Masar, W. Stütz, The Thermoelectric Generator from BMW is Making Use of Waste Heat, MTZ 70 (4) 4-11 (2009).
 64. A. Eger, M. Linde, The BMW Group. Roadmap for the Application of Thermoelectric Generators (San Diego, 2011), 23 p.
 65. N. Espinosa, M. Lazard, L. Aixala, and H. Scherrer, Modeling Thermoelectric Generator Applied to Diesel Automotive Heat Recovery, JEMS 39 (9), 1446-1455 (2010).
 66. L.I. Anatyshuk, O.J. Luste, and R.V. Kuz, Theoretical and Experimental Study of Thermoelectric Generators for Vehicles, JEMS 40 (5), 1326-1331 (2011).
 67. J.W. Fairbanks, Development of Automotive Thermoelectric Generators and Air Conditioner / Heaters, Proceedings of XIV International Forum on Thermoelectricity (Moscow 17-20.05.2011), [On line:<http://forum.inst.cv.ua/>].
 68. Анатычук Л.И. Термоэлектрический генератор для бензинового двигателя. / Л.И. Анатычук, Р.В. Кузь, Ю.Ю. Розвер // Термоэлектричество. – 2012. – № 2. – С. 81 – 94.
 69. Файнзильбер Э.М. Использование тепла отработавших газов двигателей в термо-электрическом генераторе для питания элементов электрооборудования автомобилей / Э.М. Файнзильбер, Л.М. Драбкин // Автомобильная промышленность. – 1966. – № 7. – С. 9 – 10.
 70. Коржуев М.А. Некоторые узкие места автомобильных термоэлектрических генераторов и поиск новых материалов для их устранения / М.А. Коржуев, Ю.В. Гранаткина // Термоэлектричество. – 2012. – № 1. – С. 81 – 94.
 71. Коржуев М.А. О конфликте двигателей внутреннего сгорания и термоэлектрических генераторов при рекуперации тепловых потерь в автомобилях / М.А. Коржуев // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37, № 4. – С. 8 – 15.
 72. Анатычук Л.И. Эффективность термоэлектрических рекуператоров тепла выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания / Л.И. Анатычук, Р.В. Кузь, Ю.Ю. Розвер // Термоэлектричество, 2011. – №4. – С. 80-85.
 73. L.I. Anatyshuk, Yu.Yu. Rozver, K. Misawa, and N. Suzuki, Thermal Generators for Waste Heat Utilization, Proc. of 16th International Conference on Thermoelectrics (Dresden, 1997), p. 586 – 587.
 74. X. Zhang, K.T. Chau, and C.C. Chan, Overview of Thermoelectric Generation for Hybrid Vehicles, J. Asian Electric Vehicles 6 (2), 1119 – 1124 (2008).
 75. N. Elsner, J. Bass, S. Ghamaty, D. Krommenhoek, A. Kushch, and D. Snowden, Diesel Truck Thermoelectric Generator, Advanced Combustion Engine Technologies, FY 2005 Progress Report, p. 301 – 305.
 76. Jihui Yang, F. Seker, R. Venkatasubramanian, G.S. Nolas, C. Uher, and H. Wang, Developing Thermoelectric Technology for Automotive Waste Heat Recovery, Advanced Combustion Engine Technologies, FY 2006 Progress Report, p. 227 – 231.
 77. K. Ikoma, M. Munekiyo, K. Furuya, M. Kobayashi, T. Izumi, and K. Shinohara, Thermoelectric Module and Generator for Gasoline Engine Vehicles, Proc. ICT'98. XVII International Conference on Thermoelectrics (Nagoya, Japan, 1998), p. 464 – 467.

78. E. Takanose, H. Tamakoshi, The Development of Thermoelectric Generator for Passenger Car, Proc.12th International Conference on Thermoelectrics (Yokohama, Japan, 1993), p. 467 – 470.
79. Stabler F. Automotive application of high efficiency thermoelectrics. DARPA/ONR Program review and DOE high efficiency thermoelectric workshop.– San Diego (CA), March 24-27? 2002/
80. Bass J. et al. Thermoelectric Generator Development for Heavy-Duty Truck Applications // Proceedings of Annual Automotive Technology Development Contractors Coordination Meeting, 1992. – Dearborn (USA). – P. 743-748.
81. Bass J. et al. Performance 1 kW Thermoelectric Generator for Diesel Engines // Proc. AIP Conference, 1995. – P. 295-298.
82. Thacher E. F., Helenbrook B. T., Karri M. A. and Richter C. J. Testing an automobile thermoelectric exhaust based thermoelectric generator in a light truck // Proceedings of the I MECH E Part D Journal of Automobile Engineering. – 2007. – V. 221. – No 1. – P. 95-107(13).
83. Kushch A., Karri M. A., Helenbrook B. T. and Richter C. J. The Effects of an Exhaust Thermoelectric Generator of a GM Sierra Pickup Truck // Proceedings of Diesel Engine Emission Reduction (DEER) conference, 2004. – Coronado (California, USA).
84. Jadhao J., Thombare D. Review on exhaust gas heat recovery for I.C. engine.– International journal of engineering and innovate technology.– Vol.2.– Issue 12.–2013.–p. 93-100.
85. Baker C., Vuppuluri P., Shi L., Hall M. Model of heat exchangers for waste heat recovery from diesel engine exhaust for thermoelectric power generation.- Journal of electronic materials.– vol. 41.– № 6.– 2012.
86. Kim S., Won B., Rhi S., Kim S.H., Yoo J. Thermoelectric power generation system for future hybrid vehicles using hot exhaust gas.- Journal of electronic materials.– vol. 40.– № 5.–2011.
87. Su C., Ye B., Guo X., Hui P. Acoustic optimization of automotive exhaust heat thermoelectric generator.- Journal of electronic materials.– vol. 41.– № 6.–2012.
88. Deng Y., Zhang Y., Su C. Modular analysis of automotive exhaust thermoelectric power generation system.- Journal of electronic materials.– 2014.
89. Quan R., Tang X., Quan S., Huang L. A novel optimization method for the electric topology of thermoelectric modules used in an automobile exhaust thermoelectric generator.- Journal of electronic materials.– vol. 42.– № 7.–2013.
90. Fleurial G.-P. Thermoelectric power generation materials: technology and application opportunities.– JOM.– Vol. 61.–№ 4.– p.79-85.
91. Kumar C., Sonthalia A., Goel R. Experimental study on waste heat recovery from an IC Engine using thermoelectric technology.– THERMAL SCIENCE,– 2011, Vol. 15, No. 4, pp. 1011-1022.
92. Vázquez, J., et al., State of the Art of Thermoelectric Generators Based on Heat Recovered from the Exhaust Gases of Automobiles, Proceedings, 7th European Workshop on Thermoelectrics, Paper 17, Pamplona, Spain, 2002.
93. K. T. Wojciechowski, R. Zybalá, J. Leszczynski, P. Nieroda, M. Schmidt, J. Merkisz, P. Lijewski, P.Fuc, “Analysis of Possibilities Of Waste Heat Recovery In Off-Road Vehicles”, AIP Conf. Proc. 1449, 2012, 501 – 504.
94. Wojciechowski K. T., Zybalá R., Tomankiewicz J., Fuc P., Lijewski P., Wojciechowski J., Merkisz J.: “Influence of Back Pressure on Net Efficiency of TEG Generator mounted in the Exhaust System of a Diesel Engine”, published in book: Thermoelectrics Goes Automotive II, edited by Daniel Jänsch and Co-Authors by expert verlag 2012, pp. 177 – 188.
95. Baskar P., Seralathan S., Dipin D., Thangavel S. Experimental analysis of thermoelectric waste heat recovery system retrofitted to two stroke petrol engine.– International journal of advanced mechanical

- engineering.– Vol.4, Number 1.– 2014.– p.9-14.
96. LaGrandeur J., Crane D., Hung S. High-efficiency thermoelectric waste energy recovery system for passenger vehicle application.– *Advanced Combustion Engine Technologies*, FY 2006 Progress Report, p. 232 – 236.
 97. Willigan R., Hautman D., Krommenhoek D., Martin P. Cost-effective fabrication routes for the production of quantum well structures and recovery of waste heat from heavy duty trucks.– *Advanced Combustion Engine Technologies*, FY 2006 Progress Report, p. 237 – 241.
 98. Nelson C. Exhaust energy recovery.– *Advanced Combustion Engine Technologies*, FY 2006 Progress Report, p. 247 – 250.
 99. Schock H., Case E., Downey A. Thermoelectric conversion of waste heat to electricity in an IC engine powered vehicle.– *Advanced Combustion Engine Technologies*, FY 2006 Progress Report, p. 242 – 246.
 100. Shu G., Zhao J., Tian H., Liang X., Wei H. Parametric and exergetic analysis of waste heat recovery system based on thermoelectric generator and organic rankine cycle utilizing R123.– *Energy*.– 45.– 2012.– p. 806-816.
 101. J. Merkisz, P. Fuc, P. Lijewski, A. Ziolkowski, K. Wojciechowski. The Analysis of Exhaust Gas Thermal Energy Recovery Through a TEG Generator in City Traffic Conditions Reproduced on a Dynamic Engine Test Bed.– *Journal of electronic materials*.–2014.
 102. S.L Nadaf, P.B Gangavat. A Review On Waste Heat Recovery And Utilization From Diesel Engines.– *International journal of engineering and innovate technology*.– Vol.5.– Issue 4.–2014.–p. 31-39.
 103. A. Noor, R. Puteh, S. Rajoo. Waste Heat Recovery Technologies In Turbocharged Automotive Engine – A Review.– *Journal of Modern Science and Technology*.– Vol.2 No.1 March 2014. Pp.108-119.
 104. Anatychuk L.I., Rozver Yu.Yu., Misawa K., Suzuki N. Thermal Generators for Waste Heat Utilization.– Report on ICT'97.
 105. Anatychuk L.I., Razinkov V.V., Rozver Yu. Yu., Mikhailovsky V.Ya.– Thermoelectric Generator Modules and Blocks.– Report on ICT'97.
 106. Uemura K. History of thermoelectricity development in Japan / K. Uemura // *J. of Thermoelectricity*. – 2002. – №3. – С. 7 – 16.
 107. R. Ohba and S. Nakamura: “Wind Tunnel Experiment of Gas Diffusion in Thermally Stratified Flow”, Proc. 3rd Int. Workshop on Wind & Water Tunnel Modelling Atmospheric Flow & Dispersion, Lausanne, YMG-1, 1986.
 108. Brazdil M., Pospil J. Thermoelectric power generation utilizing the waste heat from a biomass boiler.- *Journal of electronic materials*.– vol. 42.– № 7.–2013.
 109. Characterization of the U.S. Industrial/Commercial boiler population, Oak Ridge National Laboratory, May 2005, prepared by Energy and Environmental Analysis, Inc.
 110. 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.
 111. Date As., Date Ab., Dixon C., Akbarzadeh A. Progress of thermoelectric power generation systems: Prospect for small to medium scale power generation.– *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.– 33.– 2014.– p.371-381.
 112. Champier D, Bedecarrats JP, Rivaletto M, Strub F. Thermoelectric power generation from biomass cook stoves. *Energy* 2010;35(2):935–42.
 113. Nuwayhid RY, Rowe DM, Min G. Low cost stove-top thermoelectric generator for regions with unreliable electricity supply. *Renew Energy* 2003;28 (2):205–22.
 114. Nuwayhid RY, Shihadeh A, Ghaddar N. Development and testing of a domestic woodstove

- thermoelectric generator with natural convection cooling. *Energy Convers Manag* 2005;46(9–10):1631–43.
115. Lertsatitthanakorn C. Electrical performance analysis and economic evaluation of combined biomass cook stove thermoelectric (BITE) generator. *Bioresour Technol* 2007;98(8):1670–4.
116. Maneewan S., Chindaruksa S. Thermoelectric power generation using waste heat from a biomass drying.– *Journal of electronic materials.*– vol. 38.– № 7.–2009.
117. Elefsiniotis A., Becker Th., Schmid U. Thermoelectric energy harvesting using phase change materials in high temperature environments in aircraft.– *Journal of electronic materials.*– vol. 43.– № 6.–2013.
118. Elefsiniotis A., Kiziroglou M., Wright S., Becker Th., Yeatman E., Schmid U. Performance evaluation of a thermoelectric energy harvesting device using various change materials.– *Journal of Physics: Conference Series.*– 476.–2013.
119. Elefsiniotis A., Kokorakis N., Becker Th., Schmid U. A novel high-temperature aircraft-specific energy harvester using PCMs and state of the art TEGs / 12-th European Conference on Thermoelectrics. – 2014.
120. Samson D, Kluge M., Fuss T., Becker Th., Schmid U. Flight test results of a thermoelectric energy harvester for aircraft.– *Journal of electronic materials.*– vol. 41.– № 6.–2012.
121. Elefsiniotis A., Weiss M., Becker Th., Schmid U. Efficient power management for energy-autonomous wireless sensor nodes for aeronautical application.– *Journal of electronic materials.*– vol. 42.– № 7.–2013.
122. Samson D, Kluge M., Otterpohl T., Becker Th., Schmid U. Aircraft-specific thermoelectric generator module.– *Journal of electronic materials.*– vol. 39.– № 9.–2010.
123. Shan Yeung. Thermoelectricity: Experiments, Application and Modelling.– An abstract of the thesis for the degree of Master of science in materials engineering and nanotechnology.–2010.
124. <http://kryothermtec.com/ru/thermoelectric-generator-b25-12.html>
125. Шостаковский П. Термоэлектрические источники альтернативного питания // Новые технологии. № 12. с.131-138- (2010).
126. T. Hendricks, Shannon Yee, S. Leblanc. Cost Scaling of a Real-World Exhaust Waste Heat Recovery Thermoelectric Generator: A Deeper Dive // *Journal of Electronic Materials.* – 2016. – Vol. 45. – №3.
127. Anatyshuk L.I., Kuz' R.V. Materials for vehicular thermoelectric generators // *Proc. of ICT-2011, Michigan, USA.*
128. Anatyshuk L.I., Kuz R.V., Hwang J.D. The energy and economic parameters of Bi-Te based thermoelectric generator modules for waste heat recovery / L.I. Anatyshuk // *J. of Thermoelectricity.* - 2012. - №4. - P. 73 - 79.
129. Анатичук Л.І., Кузь Р.В., Прибила А.В. Підвищення ефективності секційних термоелектричних рекуператорів тепла // *Термоелектрика, №6.* - 2014. - С. 77-88.
130. <https://ua.energy>

Надійшла до редакції 17.07.2020

Анатичук Л.И., акад. НАН України^{1,2}

Кузь Р.В., канд. физ.-мат. наук^{1,2}

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

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

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РЕКУПЕРАТОРОВ ДЛЯ РАЦИОНАЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУР ИСТОЧНИКОВ ТЕПЛА

В работе приводятся результаты анализа термоэлектрических рекуператоров тепловых отходов для диапазона температур теплоносителя 100 -300⁰С. На основе компьютерной модели проведена оптимизация секционных рекуператоров, рассчитан КПД каждой секции и рекуператора в целом. Рассчитаны удельная стоимость и время окупаемости секционных генераторов. Сделаны выводы об экономической целесообразности использования таких рекуператоров. Библи. 126, рис. 9, табл. 1.

Ключевые слова: термоэлектрический рекуператор, отработанное тепло, КПД, мощность, удельная стоимость.

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

R.V. Kuz cand. phys. - math. Sciences^{1,2}

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS
and MES of Ukraine,

1, Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine;

²Yu.Fedkovych Chernivtsi National University,

2, Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58000, Ukraine

e-mail: anatyach@gmail.com

EFFECTIVENESS OF THERMOELECTRIC RECUPERATORS FOR RATIONAL TEMPERATURES OF HEAT SOURCES

The paper presents the results of analysis of thermoelectric recuperators of waste heat for the temperature range 100 -300⁰C of the heat carrier. Based on computer model, optimization of sectional recuperators is carried out, the efficiency of each section and recuperator as a whole is calculated. The specific cost and payback time of sectional generators is calculated. Conclusions are made on the economic feasibility of using such recuperators. Bibl. 130, Fig. 9, Tabl. 1.

Key words: thermoelectric recuperator, waste heat, efficiency, power, specific cost.

References

1. Rowe, M.D., Gao Min, Williams, S.G.K., Aoune A., Matsuura K., Kuznetsov V.L., Li Wen Fu. (1997). Thermoelectric recovery of waste heat-case studies. *Energy Conversion Engineering Conference* (1997, vol.2, 1075 – 1079).
2. Basic research needs for solar energy utilization. Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization. USA: DOE, April 18–21, 2005.
3. European Commission. Energy. Energy 2020: *Roadmap* 2050. – http://ec.europa.eu/energy/energy2020/roadmap/index_en.htm.
4. Paniakin V. (2010). Kogeneratsiia: Kak eto rabotaiet [Cogeneration: How it works]. *Seti i biznes – Networks and Business*, 4 [in Russian].
5. Waste heat recovery: technology and opportunities in U.S. industry. *Report of BCS, Incorporated, USA*. – 2008.
6. Cynthia Haddad, et al. (2014). Some efficient solutions to recover low and medium waste heat: competitiveness of the thermoacoustic technology. *Energy Procedia*, 50, 1056 – 1069.
7. Thekdi, Arvind C. (2007). Waste heat to power economic tradeoffs and considerations. *Proc. of the 3rd Annual Waste Heat to Power Workshop* (USA, 2007).
8. Paul Cunningham P.E. (2002). Waste heat/cogen opportunities in the cement industry. *Cogeneration and Competitive Power Journal*, 17 (3), 31-51.
9. Quoilinetal S. (2013). Techno-economic survey of organic Rankine cycle (ORC) systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22, 68–186.
10. Zhang C., et al. (2017). Implementation of industrial waste heat to power in Southeast Asia: an outlook from the perspective of market potentials, opportunities and success catalysts. *Energy Policy*, 106, 525–535.
11. Milewska Jarosław, Krasuckib Janusz (2017). Comparison of ORC and Kalina cycles for waste heat recovery in the steel industry. *Journal of Power Technologies*, 97 (4), 302–307.
12. Anatyhuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiie ustroistva: Spravochnik [Thermoelements and thermoelectric devices: Reference book]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
13. Bernshhteyn A.S. (1956). Termoelektricheskiie generatory [Thermoelectric generators]. Moscow: Gosenergoizdat [in Russian].
14. Anatyhuk L.I. (2001). Rational areas of research and applications of thermoelectricity. *J. Thermoelectricity*, 1, 3 – 14.
15. Anatyhuk L.I. (2007). Current state and some prospects of thermoelectricity. *J. Thermoelectricity*, 2, 7 – 20.
16. Freik D.M., Nykyruui L.I., Krynytskyi O.S. (2012). Dosiahnennia i problemy termoelektryky [Achievements and problems of thermoelectricity]. *Fizyka i khimiia tverdoho tila - Physics and Chemistry of Solid State*, 13(2), 297-318 [in Ukrainian].
17. Y. Chen, et al. (2006). A comparative study of the carbon dioxide transcritical power cycle compared with an organic Rankine cycle with R123 as working fluid in waste heat recovery. *Applied Thermal Engineering*. 26, 2142–2147.
18. Zhang X., Wu L., Wang X., Ju G. (2016). Comparative study of waste heat steam SRC, ORC and S-ORC power generation systems in medium-low temperature. *Applied Thermal Engineering*. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.06.108>
19. Kishore R.A., Priya S. (2018). A review on low-grade thermal energy harvesting: materials, methods and devices. *Materials*, 11 (8), 1433. doi:10.3390/ma11081433.
20. Aladayleh Wail, Alahmer Ali. (2015). Recovery of exhaust waste heat for ICE using the beta type

- Stirling engine. *Journal of Energy*. Article ID 495418, <https://doi.org/10.1155/2015/495418>.
21. Takahashi Y., Yamamoto K., Nishikawa M. (2006). Fundamental performance of triple magnetic circuit type cylindrical thermomagnetic engine. *Electrical Engineering in Japan*, 154 (4).
 22. Huffman F.N., Sommer A.H., Balestra C.L., Briere D.P., Oettinger P.E. (1976). High efficiency thermionic converter studies. *NASA Technical Report. – NASA-CR-135125*.
 23. Anatyshuk L.I., Prybyla A.V. (2012). Thermoelectric heat recuperator for gas turbines. *XIII Interstate Workshop “Thermoelectrics and their applications”* (Russia, Saint-Petersburg, November 13-14, 2012).
 24. Malygin N.D., Stoianov V.U. (2004). Primeneniie termoelektricheskogo generatora v istochnike bespereboinogo pitaniia povyshennoi nadezhnosti dlia osobo vazhnykh potrebitelei [The use of thermoelectric generator in high reliability uninterrupted supply for critical consumers]. *Stroitelstvo i tekhnogennaia bezopasnost'*, 9, 153 – 156 [in Russian].
 25. Shostakovskiy P. (2013). Alternativnyie istochniki elektricheskoi energii promyshlennogo primeneniia na osnove termoelektricheskikh generatorov [Alternative sources of electric energy for industrial use based on thermoelectric generators]. *Control Engineering Russia*, 3 (45), 52 – 56 [in Russian].
 26. Anatyshuk L.I., Hwang J.D., Chu H.S., Hsieh H.L. (2011). The design and application of thermoelectric generators on the waste heat recovery of heating furnace in steel industry. *XIV International Forum on Thermoelectricity (May 17-20, 2011, Russian Federation, Moscow)*.
 27. Kaibe H., Kajihara T., Fujimoto S., Makino K., Hachiuma H. (2011) Recovery of plant waste heat by a thermoelectric generating system [S. Sano] *KOMATSU technical report*, 57(164), 26 – 30.
 28. Kajikawa T. (2010). Thermoelectric application for power generation in Japan. *Advances in Science and Technology*, 74, 83-92.
 29. Kajikawa T. (2011). Advances In thermoelectric power generation technology in Japan. *J. of Thermoelectricity*, 3 (5 – 19).
 30. Kaibe H., Fujimoto S., Mizukami H., Morimoto S. (2010). Field test of thermoelectric generating system at Komatsu Plant. *Proceedings of Automotive 2010, Berlin (2010.12)*.
 31. Kaibe H., Fujimoto S., Kajihara T., Makino K., Hachiuma H. (2011). Thermoelectric generating system attached to a carburizing furnace at Komatsu Ltd., Awazu Plant. *Proc of 9th European Conference on Thermoelectrics (Thessaloniki, Greece, September 2011, 201E_10_O)*
 32. Kaibe H., Makino K., Kajihara K., Fujimoto S. and Hachiuma H. (2012). Thermoelectric generating system attached to a carburizing furnace at Komatsu Ltd., Awazu Plant. *AIP Conf. Proc. 1449*, 524; <http://dx.doi.org.sci-hub.org/10.1063/1.4731609>.
 33. Kaibe H., Makino K., Kajihara K., Lee Y.-H. and Hachiuma H. *Study of thermoelectric generation unit for radiant waste heat*.
 34. Kaibe H., Kajihara T., Nagano K., Makino K., Hachiuma H., Natsuume D. (2014). Power delivery from an actual thermoelectric generation system. *Journal of Electronic Materials*.
 35. Anatyshuk L.I., Hwang Jenn-Dong, Lysko V.V., Prybyla A.V. (2013). Thermoelectric heat recuperators for cement kilns. *J. Thermoelectricity*, 5, 39-45.
 36. Kuroki T., Kabeya K., Makino K., Kajihara T., Kaibe H., Hachiuma H., Matsuno H. (2014). Thermoelectric generation using heat in steal works. *Journal of Electronic Materials*.
 37. Amaldi A., Tang F. (2014). *Proceedings of the 11th European conference on thermoelectrics : ECT 2013. Chapter 17. Waste heat recovery in steelworks using a thermoelectric generator*. Springer, 143-149.
 38. Hendricks T. and Choate W.T. (2006). *Engineering Scoping Study of Thermoelectric Generator*

- Systems for Industrial Waste Heat recovery* (Washington, D.C.: Industrial Technologies Program, U.S. Department of Energy, 2006), 1–76.
39. Waste heat recovery: Technology and opportunities in U.S. industry.– *U.S. department of energy: Industrial technologies program*, 2008, 112.
 40. Waste heat to power systems.– Combined heat and power partnership. *U.S. environmental protection agency*, 2012, 9.
 41. Villar A., Arribas J. (2012). Waste-to-energy technologies in continuous process industries. *Clean Techn Environ Policy*, 14, 29-39.
 42. Joshi J., Patel N. (2012). Thermoelectric system to generate electricity from waste heat of the flue gases. *Advances in Applied Science Research*, 3(2), 1077-1084.
 43. Amaldi A., Tang F. (2014). *Proceedings of the 11th European conference on thermoelectrics : ECT 2013. Chapter 26. Modeling and design of tubular thermoelectric generator used for waste heat recovery*. Springer.
 44. Zhang Y., D'Angelo J., Wang X., Yang J. (2012) Multi-physics modeling of thermoelectric generators for waste heat recovery applications. (*DEER Conference, Michigan*).
 45. Faraji A., Singh R., Mochizuki M., Akbarzadeh A. (2013). Design and numerical simulation of a symbiotic thermoelectric generation system fed by a low-grade heat source. *Journal of Electronic Materials*.
 46. Brazdil M., Pospisil J. (2012). A way to use waste heat to generate thermoelectric power. *Acta Polytechnica*, 52(4), 21-25.
 47. Qiu K., Hayden A. (2009). A natural-gas-fired thermoelectric power generation system. *Journal of Electronic Materials*, 38(7).
 48. Ono K., Suzuki R. (1998). Thermoelectric power generation: Converting low-grade heat into electricity. *JOM*, 49-51.
 49. Sasaki K., Horikawa D., Goto K. (2014). Consideration of thermoelectric power generation by using hot spring thermal energy or industrial waste heat. *Journal of Electronic Materials*.
 50. Miller E., Hendricks T., Peterson R. (2009). Modeling energy recovery using thermoelectric conversion with an organic Rankine bottoming cycle. *Journal of Electronic Materials*, 38(7).
 51. Miller E. (2010). Integrated dual cycle energy recovery using thermoelectric conversion with an organic Rankine bottoming cycle. *An abstract of the thesis for the degree of Master of Science in mechanical engineering*.
 52. Fleurial J.-P., Gogna P., Li, B.C.-Y., Firdosy S., Chen B.J., Huang C.-K., Ravi V., Caillat T., Star K. (2009). Waste heat recovery opportunities for thermoelectric generator. *Thermoelectric Applications Workshop*.
 53. Energy Use, Loss and Opportunity Analysis: U. S. Manufacturing and Mining, December 2004, Energetics, Inc., E3M, Incorporated, page 10.
 54. Hachiuma H. (2013). Thermoelectric energy harvesting for industrial waste heat recovery. *Energy Harvesting and Storage USA*.
 55. Anatyshuk L.I., Jenn-Dong Hwang, Prybyla A.V. (2010). Thermoelectric generator for conversion of heat from gas rolling furnaces. *29-th International Conference on Thermoelectrics* (China, Shanghai).
 56. Saqr K.M., Mansour M.K., Musa M.N. (2008). Thermal design of automobile exhaust based thermoelectric generators: objectives and challenges. *J. Thermoelectricity*, 1, 64 – 73.
 57. Anatyshuk L.I., Kuz R.V. (2014). Effect of air cooling on the efficiency of sectional thermoelectric generator in a car with a diesel engine. *J. Thermoelectricity*, 4, 84 – 91.

58. Anatyshuk L.I., Kuz R.V. (2014). Effect of air cooling on the efficiency of thermoelectric generator in a diesel-engined car. *J. Thermoelectricity*, 2, 61 – 69.
59. Anatyshuk L.I., Kuz R.V. (2014). Effect of air cooling on the efficiency of a thermoelectric generator in a car with a petrol engine. *J. Thermoelectricity*, 3, 84 – 87.
60. Korzhuev M.A., Svechnikova T.E. (2013). Thermodynamic restrictions for the net power of automotive thermoelectric generators and prospects of their use in transport. *J. Thermoelectricity*, 3, 58 – 73.
61. Saqr K.M., Mansour M.K., and Musa M.N. (2008). Thermal design of automobile exhaust-based thermoelectric generators: objectivities and challenges. *International J. Automotive Technology*, 9(2), 155-160.
62. Rowe D.M., Smith J., Thomas G. and Min G. (2011). Weight penalty incurred in thermoelectric recovery of automobile exhaust heat. *J. Electronic Materials*, 40 (5), 784-788.
63. Lieb J., Neugebauer S., Eger A., Linde M., Masar B., Stütz W. (2009). The thermoelectric generator from BMW is making use of waste heat. *MTZ*, 70 (4), 4-11.
64. Eger A., Linde M. (2011). The BMW Group. Roadmap for the application of thermoelectric generators (San Diego, 2011), 23 p.
65. Espinosa N., Lazard M., Aixala L., and Scherrer H. (2010). Modeling thermoelectric generator applied to diesel automotive heat recovery. *JEMS* 39 (9), 1446-1455.
66. Anatyshuk L.I., Luste O.J., and Kuz R.V. (2011). Theoretical and experimental study of thermoelectric generators for vehicles. *JEMS* 40(5), 1326-1331.
67. Anatyshuk L.I., Luste O.J., and Kuz R.V. (2011). Theoretical and experimental study of thermoelectric generators for vehicles. *JEMS* 40 (5), 1326-1331.
68. Fairbanks W. (2011). Development of automotive thermoelectric generators and air conditioner / heaters. Proceedings of XIV International Forum on Thermoelectricity (Moscow 17-20.05.2011), [On line: <http://forum.inst.cv.ua/>].
69. Anatyshuk L.I., Kuz R.V., Rozver Yu.Yu. (2012). Thermoelectric generator for petrol engine. *J. Thermoelectricity*, 2, 81 – 94.
70. Fainzilber E.M., Drabkin L.M. (1966). Ispolzovaniie tepla otrabotavshikh gazov dvigatelei v termoelektricheskom generatore dlia pitaniia elementov elektrooborudovaniia avtomobilei [Use of heat from exhaust gases of engines in a thermo-electric generator for powering elements of electrical equipment of cars]. *Avtomobilnaya promyshlennost*, 7, 9 – 10 [in Russian].
71. Korzhuev M.A., Granatkina Yu.V. (2012). Some bottlenecks of automobile thermoelectric generators and search for new materials to eliminate them. *J. Thermoelectricity*, 1, 81 – 94.
72. Korzhuev M.A. (2011). On the conflict of internal combustion engines and thermoelectric generators in the recovery of heat losses in cars. *Letters to JTP*, 37(4), 8 – 15.
73. Anatyshuk L.I., Kuz R.V., Rozver Yu.Yu. (2011). Efficiency of thermoelectric recuperators of the exhaust gas heat of internal combustion engines. *J. Thermoelectricity*, 4, 80-85.
74. Anatyshuk L.I., Rozver Yu.Yu., Misawa K., and Suzuki N. (1997). Thermal generators for waste heat utilization. *Proc. of 16th International Conference on Thermoelectrics* (Dresden, 1997), p. 586 – 587.
75. Zhang X., Chau K.T., and Chan C.C. (2008). Overview of thermoelectric generation for hybrid vehicles. *J. Asian Electric Vehicles*, 6 (2), 1119 – 1124.
76. Elsner N., Bass J., Ghamaty S., Krommenhoek D., Kushch A., and Snowden D. (2005). Diesel truck thermoelectric generator. Advanced combustion engine technologies. *FY 2005 Progress Report*, p. 301 – 305.

77. Yang Jihui, Seker F., Venkatasubramanian R., Nolas G.S., Uher C., and Wang H. (2006). Developing thermoelectric technology for automotive waste heat recovery. *Advanced combustion engine technologies. FY 2006 Progress Report*, p. 227 – 231.
78. Ikoma K., Munekiyo M., Furuya K., Kobayashi M., Izumi T., and Shinohara K. (1998). Thermoelectric module and generator for gasoline engine vehicles. *Proc. ICT'98. XVII International Conference on Thermoelectrics* (Nagoya, Japan, 1998), p. 464 – 467.
79. Takanose E., Tamakoshi H. (1993). The development of thermoelectric generator for passenger car. *Proc. 12th International Conference on Thermoelectrics* (Yokohama, Japan, 1993), p. 467 – 470.
80. Stabler F. (2002). Automotive application of high efficiency thermoelectrics. DARPA/ONR Program review and DOE high efficiency thermoelectric workshop. (San Diego (CA), March 24-27).
81. Bass J. et al. (1992). Thermoelectric generator development for heavy-duty truck applications. *Proceedings of Annual Automotive Technology Development Contractors Coordination Meeting* (Dearborn (USA)). – P. 743-748.
82. Bass J. et al. (1995). Performance 1 kW thermoelectric generator for diesel engines. *Proc. AIP Conference*, P. 295-298.
83. Thacher E. F., Helenbrook B. T., Karri M. A. and Richter C. J. (2007). Testing an automobile thermoelectric exhaust based thermoelectric generator in a light truck. *Proceedings of the IMECH E Part D. Journal of Automobile Engineering*, 221(1), 95-107(13).
84. Kushch A., Karri M. A., Helenbrook B. T. and Richter C. J. (2004). The effects of an exhaust thermoelectric generator of a GM Sierra pickup truck. *Proceedings of Diesel Engine Emission Reduction (DEER) Conference* (Coronado, California, USA).
85. Jadhao J., Thombare D. (2013). Review on exhaust gas heat recovery for I.C. engine. *International Journal of Engineering and Innovate Technology*, 2(12), 93-100.
86. Baker C., Vuppuluri P., Shi L., Hall M. (2012). Model of heat exchangers for waste heat recovery from diesel engine exhaust for thermoelectric power generation. *Journal of Electronic Materials*, 41(6).
87. Kim S., Won B., Rhi S., Kim S.H., Yoo J. (2011). Thermoelectric power generation system for future hybrid vehicles using hot exhaust gas. *Journal of Electronic Materials*, 40(5).
88. Su C., Ye B., Guo X., Hui P. (2012). Acoustic optimization of automotive exhaust heat thermoelectric generator. *Journal of Electronic Materials*, 41(6).
89. Deng Y., Zhang Y., Su C. (2014). Modular analysis of automotive exhaust thermoelectric power generation system. *Journal of Electronic Materials*.
90. Quan R., Tang X., Quan S., Huang L. (2013). A novel optimization method for the electric topology of thermoelectric modules used in an automobile exhaust thermoelectric generator. *Journal of Electronic Materials*, 42(7).
91. Fleurial G.-P. (2009). Thermoelectric power generation materials: technology and application opportunities. *JOM*, 61(4), 79-85.
92. Kumar C., Sonthalia A., Goel R. (2011). Experimental study on waste heat recovery from an IC Engine using thermoelectric technology. *Thermal Science*, 15(4), 1011-1022.
93. Vázquez, J., et al., State of the art of thermoelectric generators based on heat recovered from the exhaust gases of automobiles. *Proceedings of 7th European Workshop on Thermoelectrics*, Paper 17 (Pamplona, Spain, 2002).
94. Wojciechowski K.T., Zybala R., Leszczynski J., Nieroda P., Schmidt M., Merkisz J., Lijewski P., Fuc P. (2012). Analysis of possibilities of waste heat recovery in off-road vehicles. *AIP Conf. Proc.*, 1449, 501 – 504.
95. Wojciechowski K. T., Zybala R., Tomankiewicz J., Fuc P., Lijewski P., Wojciechowski J., Merkisz

- J. (2012). Influence of back pressure on net efficiency of TEG generator mounted in the exhaust system of a diesel engine, published in book: *Thermoelectrics Goes Automotive II*. Daniel Jansch (Ed.). Expert Verlag.
96. Baskar P., Seralathan S., Dipin D., Thangavel S. (2014). Experimental analysis of thermoelectric waste heat recovery system retrofitted to two stroke petrol engine. *International Journal of Advanced Mechanical Engineering*, 4(1), 9-14.
97. LaGrandeur J., Crane D., Hung S. (2006). High-efficiency thermoelectric waste energy recovery system for passenger vehicle application. *Advanced Combustion Engine Technologies. FY 2006 Progress Report*, p. 232 – 236.
98. Willigan R., Hautman D., Krommenhoek D., Martin P. (2006). Cost-effective fabrication routes for the production of quantum well structures and recovery of waste heat from heavy duty trucks. *Advanced Combustion Engine Technologies. FY 2006 Progress Report*.
99. Nelson C. (2006). Exhaust energy recovery. *Advanced Combustion Engine Technologies. FY 2006 Progress Report*, p. 247 – 250.
100. Schock H., Case E., Downey A. (2006)ю Thermoelectric conversion of waste heat to electricity in an IC engine powered vehicle. *Advanced Combustion Engine Technologies. FY 2006 Progress Report*, p. 242 – 246.
101. Shu G., Zhao J., Tian H., Liang X., Wei H. (2012). Parametric and exergetic analysis of waste heat recovery system based on thermoelectric generator and organic rankine cycle utilizing R123. *Energy*, 45, 806-816.
102. J. Merksiz, P. Fuc, P. Lijewski, A. Ziolkowski, K. Wojciechowski (2014). The analysis of exhaust gas thermal energy recovery through a TEG generator in city traffic conditions reproduced on a dynamic engine test bed. *Journal of Electronic Materials*.
103. Nadaf S.L., Gangavat P.B. (2014). A review on waste heat recovery and utilization from diesel engines. *International Journal of Engineering and Innovate Technology*, 5(4), 31-39.
104. Noor A., Puteh R., Rajoo S. (2014). Waste heat recovery technologies in turbocharged automotive engine – A Review. *Journal of Modern Science and Technology*, 2(1), 108-119.
105. Anatyчук L.I., Rozver Yu.Yu., Misawa K., Suzuki N. (1997). Thermal generators for waste heat utilization. *Report on ICT'97*.
106. Anatyчук L.I., Razinkov V.V., Rozver Yu. Yu., Mikhailovsky V.Ya.(1997). Thermoelectric generator modules and blocks. *Report on ICT'97*.
107. Uemura K. (2002). History of thermoelectricity development in Japan. *J. of Thermoelectricity*, 3, 7 – 16.
108. Ohba R. and Nakamura S. (1986). Wind tunnel experiment of gas diffusion in thermally stratified flow. *Proc. 3rd Int. Workshop on Wind & Water Tunnel Modelling Atmospheric Flow & Dispersion* (Lausanne, YMG-1, 1986).
109. Brazdil M., Pospil J. (2013). Thermoelectric power generation utilizing the waste heat from a biomass boiler. *Journal of Electronic Materials*, 42(7).
110. *Characterization of the U.S. Industrial/Commercial boiler population*. Oak Ridge National Laboratory, May 2005. Prepared by Energy and Environmental Analysis, Inc.
111. Anatyчук 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).
112. Date As., Date Ab., Dixon C., Akbarzadeh A. (2014). Progress of thermoelectric power generation systems: Prospect for small to medium scale power generation. *Renewable and*

- Sustainable Energy Reviews*, 33, 371-381.
113. Champier D, Bedecarrats JP, Rivaletto M, Strub F. (2010). Thermoelectric power generation from biomass cook stoves. *Energy*, 35(2), 935–42.
 114. Nuwayhid R.Y., Rowe D.M., Min G. (2003). Low cost stove-top thermoelectric generator for regions with unreliable electricity supply. *Renew Energy*, 28 (2), 205–22.
 115. Nuwayhid RY, Shihadeh A, Ghaddar N. (2005). Development and testing of a domestic woodstove thermoelectric generator with natural convection cooling. *Energy Convers Manag*, 46(9–10), 1631–43.
 116. Lertsatitthanakorn C. (2007). Electrical performance analysis and economic evaluation of combined biomass cook stove thermoelectric (BITE) generator. *Bioresour Technol*, 98(8), 1670–4.
 117. Maneewan S., Chindaruksa S. (2009). Thermoelectric power generation using waste heat from a biomass drying. *Journal of Electronic Materials*, 38, 7.
 118. Elefsiniotis A., Becker Th., Schmid U. (2013). Thermoelectric energy harvesting using phase change materials in high temperature environments in aircraft. *Journal of Electronic Materials*, 43 (6).
 119. Elefsiniotis A., Kiziroglou M., Wright S., Becker Th., Yeatman E., Schmid U. (2013). Performance evaluation of a thermoelectric energy harvesting device using various change materials. *Journal of Physics: Conference Series*, 476.
 120. Elefsiniotis A., Kokorakis N., Becker Th., Schmid U. (2014). A novel high-temperature aircraft-specific energy harvester using PCMs and state of the art TEGs. *12-th European Conference on Thermoelectrics*.
 121. Samson D, Kluge M., Fuss T., Becker Th., Schmid U. (2012). Flight test results of a thermoelectric energy harvester for aircraft. *Journal of Electronic Materials*, 41 (6).
 122. Elefsiniotis A., Weiss M., Becker Th., Schmid U. (2013). Efficient power management for energy-autonomous wireless sensor nodes for aeronautical application. *Journal of Electronic Materials*, 42 (7).
 123. Samson D, Kluge M., Otterpohl T., Becker Th., Schmid U. (2010). Aircraft-specific thermoelectric generator module. *Journal of Electronic Materials*, 39(9).
 124. Shan Yeung (2010). Thermoelectricity: Experiments, Application and Modelling.– *An abstract of the Thesis for the Degree of Master of Science in materials engineering and nanotechnology*.
 125. <http://kryothermtec.com/ru/thermoelectric-generator-b25-12.html>
 126. Shostakovskii P. (2010). Термоелектрические источники альтернативного питания [Thermoelectric sources of alternative power supply]. *Novyie Tekhnologii – Novel Technologies*, 12, 131-138- (2010) [in Russian].
 127. Hendricks T., Yee Shannon, Leblanc S. (2016). Cost scaling of a real-world exhaust waste heat recovery thermoelectric generator: a deeper dive. *Journal of Electronic Materials*, 45(3).
 128. Anatyshuk L.I., Kuz R.V. (2011). Materials for vehicular thermoelectric generators. Proc. of ICT'2011 (Michigan, USA).
 129. Anatyshuk L.I., Kuz R.V., Hwang J.D. (2012). The energy and economic parameters of Bi-Te based thermoelectric generator modules for waste heat recovery. *J. of Thermoelectricity*, 4, 73 - 79.
 130. Anatyshuk L.I., Kuz R.V., Prybyla A.V. (2014). Efficiency improvement of sectional thermoelectric heat recuperators. *J. Thermoelectricity*, 6, 77-88.
 131. <https://ua.energy>

Submitted 17.07.2020

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.И. *Термоэлементы 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*. Материали XVII Международного форума по термоэлектричеству (14-18 мая 2017, г. Белфаст), Черновцы, 2017. 64 с.

Автореферати дисертацій

Кобилянський 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. Thermoelemens [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].