



Т. Кадзікава

СУЧАСНИЙ СТАН ДОСЛІДЖЕНЬ І РОЗРОБОК ТЕХНОЛОГІЇ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ГЕНЕРУВАННЯ В ЯПОНІЇ

Т. Кадзікава

(Технологічний інститут Шонан, Японія)

- Ця стаття – огляд сучасного стану досліджень і розробок термоелектричних систем генерування потужності і термоелектричних матеріалів у Японії. Стисло показано деякі наукові результати, що стосуються перспективних матеріалів, таких як шаруваті оксиди, низькорозмірні наноструктурні оксиди, напівгетислерові сполуки та ін., з огляду на екологічно безпечні матеріали і наноструктурну технологію. Дослідження нових термоелектричних матеріалів і систем рекуперації відпрацьованого тепла проведено Національним інститутом передової промислової науки і техніки в рамках майбутніх національних проектів.

Вступ

Термоелектрична технологія має відіграти важливу роль у трьох областях: 1) охорона навколишнього середовища, наприклад, зменшення викидів вуглецю, 2) внесок в енергетичну безпеку завдяки економії енергії і перетворенню твердих відходів у побутові енергетичні ресурси і 3) стимулювання нової термоелектричної промисловості в Японії. П'ятирічний національний проект «Прогресивні системи термоелектричного перетворення» виконано в рамках нової програми запобігання глобальному потеплінню з метою створення високоякісної системи термоелектричного генерування потужності для рекуперації відпрацьованого тепла промислових і приватних секторів [1]. Фінансування проекту здійснювалося Організацією з розробки нових енергій і промислових технологій (NEDO) та Міністерством економіки, торгівлі і промисловості (METI) з квітня 2002 по березень 2007р. У 2007р. відділ оцінки проектів у NEDO оцінив наш проект як успішний, цілі якого досягнуті. Потім упродовж двох років після виконання проекту країни-учасниці проекту здійснювали підготовку до етапу комерціалізації.

Енергійні дослідження різних видів термоелектричних матеріалів з метою покращення термоелектричних характеристик велися університетами і національними дослідницькими інститутами за підтримки Міністерства освіти, культури, спорту, науки і техніки та NEDO. Зокрема, останніми роками в Японії було знайдено шаруваті оксиди, такі як $NaCo_2O_4$, $Ca_3Co_4O_9$ і т. д. як новий термоелектричний матеріал. Повідомлялося, що безрозмірна добротність перевищила більше 1.0 для монокристалу $Ca-Co-O(p)$ і $Bi-Sr-Co-O(p)$ за 800–1000 К[2] і 0.7–0.8 для кераміки $NaCoO_2(p)$ за 700 К. Нещодавно групою професора К. Коумото в рамках проекту CREST, що фінансується Фондом науки і техніки Японії [3], запропоновано нову технологічну стратегію наноблокової інтеграції в шаруваті оксиди.

У пропонованій статті подається огляд сучасного стану досліджень і розробок термоелектричних систем генерування потужності і пов'язаних з ними термоелектричних матеріалів у Японії.

Демонстраційні експерименти з термоелектричними системами генерування потужності

У рамках вищезазначеного національного проекту було розроблено три типи каскадних термоелектричних модулів з високою температурою електроду 850 К і два типи високоякісних

термоелектричних модулів класу *Bi-Te* з максимальною температурою електрода 523 К, включаючи випробування на довговічність. Крім того, розроблено чотири типи покращених систем термоелектричного генерування потужності для рекуперації відпрацьованого тепла від промислової електронагрівальної печі із застосуванням радіаційної теплопередачі, від змодельованої системи спільного генерування тепла й електрики із застосуванням теплообмінної системи термосифонного типу, від невеликої моделі потужного електричного трансформатора і від рефлектора прожекторної лампи. Деякі з цих експериментальних пристроїв були невеликими моделями, а деякі випробовувалися із застосуванням імітованих джерел тепла.



Рис. 1. Демонстраційна випробувальна установка класу 1кВт, встановлена в системі сумісного генерування тепла й електрики від дизельного двигуна 500 кВт.

Під час наступного етапу на шляху до реалізації термоелектричної системи генерування потужності для практичного застосування необхідно підтвердити технологічну життєздатність за допомогою демонстраційних випробувань з практичними джерелами відпрацьованого тепла.

Компанія Komatsu провела демонстраційні випробування на термоелектричній системі генерування потужності класу 1кВт із застосуванням реального відпрацьованого газу для системи спільного генерування тепла і електрики від дизельного двигуна 500 кВт (рис. 1). Вісім теплообмінних блоків пластинчастого типу встановлено на 8 термоелектричних модулів (44.5 мм × 44.5 мм, розмір елемента: 1.95 мм × 1.95 мм × 2.15 мм) покращених термоелектричних елементів *Bi-Te* (161 пара в модулі) для вилучення тепла з відпрацьованого газу. Отже, встановлено 64 модулі (=8 блоків, 4 каскади). Щілина між ребрами для кожного каскаду становить 13 мм, 7 мм, 4 мм і 3 мм в порядку від входу до виходу для вилучення однакової кількості тепла з газу. Коефіцієнт теплопередачі по гарячій стороні становить близько 1кВт/м²·К. Температура газу на вході зазвичай 673 К, а на виході – близько 473 К. Для дизельного двигуна 500 кВт додається величина витрати газу від 20% до 40% загальної витрати відпрацьованого газу (42.4 м³/хв). Швидкість потоку газу 5–15м/с. Для відведення тепла від термоелектричних модулів встановлено вісім блоків пластинчастих теплообмінників, які охолоджуються водою. Витрата води кожного – близько 100 л/хвилину, а коефіцієнт теплообміну для теплообмінника голчатого типу – 12 кВт/м²·К. Характеристики вихідної потужності блоку першого каскаду показано на рис. 2. Максимальна вихідна потужність становить 146 Вт (оптимальний струм навантаження дорівнює 2.75 А, а напруга в розімкненому колі – 102 В) за температури газу 683 К і швидкості потоку газу 9.2 м/с. За загальної витрати газу 16.7 м³/хв досягається загальна вихідна потужність 1060 Вт. На рис. 3

показано зміну теплоти, що підводиться до термоелектричних модулів, залежно від часу експлуатації. Теплота, що підводиться, поступово знижується залежно від часу експлуатації через осадження сажі і досягає рівня насичення приблизно через 100 годин. Погіршення вихідної потужності становить 30%, що викликає необхідність для практичного застосування повітродувки для видалення сажі.

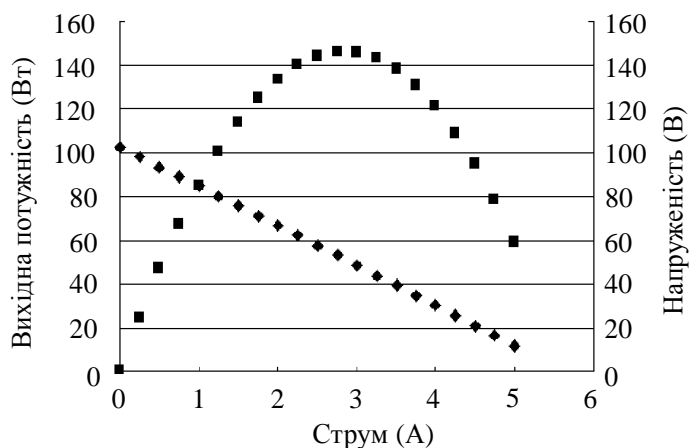


Рис. 2. Характеристики вихідної термоелектричної потужності для одного блоку на першому каскаді.

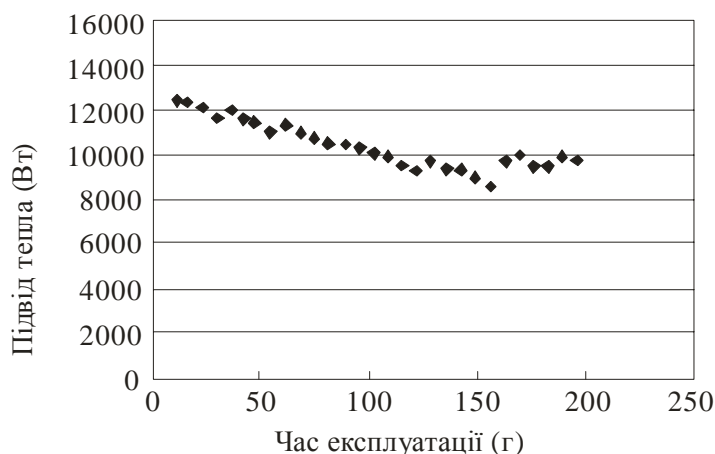


Рис. 3. Зміна теплоти, що підводиться, залежно від часу експлуатації.

Вплив осадження сажі на перепад тиску незначний, від 100 кПа до 180 кПа. Ця система недорога і компактна завдяки простій структурі, хоча ККД системи низький. Компактність системи вважається одним з важливих факторів для практичного застосування.

Компанія UBE INDUSTRIES провела демонстраційні випробування в установці для спалювання відходів продуктивністю 10 тонн в день, як показано на рис. 4. Термоелектрична система генерування потужності встановлена на байпасній лінії між випускним отвором підігрівача повітря і вхідним отвором підігрівача газу, щоб уникнути перетворення відпрацьованого газу на білий дим. Температура газу на вході в контрольну секцію становить 808 К, а витрата – 10–12.5 м³/хв. Контрольна секція складається з трьох послідовно сполучених генераторних блоків, як показано на рис. 5, де 4 термоелектричні модулі встановлені між 4 листами охолоджуваної водою плити і газовим теплообмінним блоком. У системі послідовно встановлені 12 термоелектричних модулів на основі елементів класу *Bi-Te*. Розмір модуля 152 мм × 298 мм.

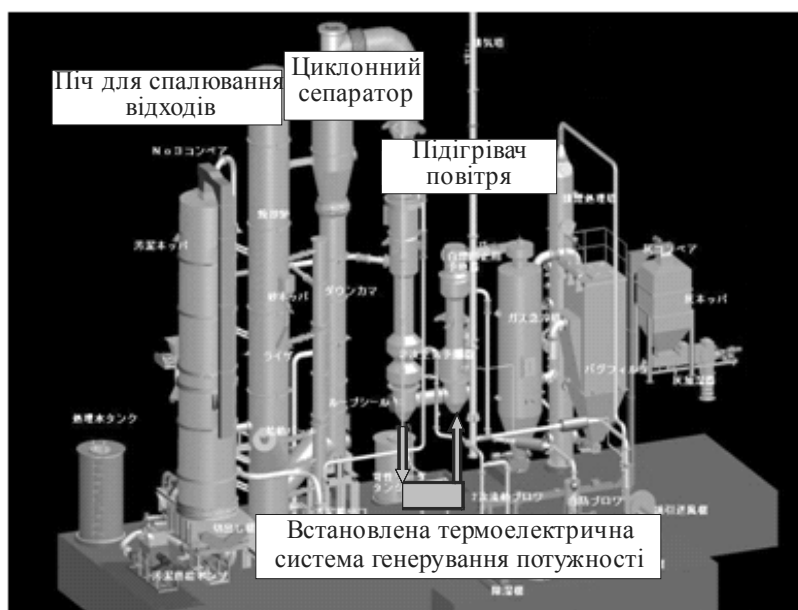


Рис. 4. Демонстраційна випробувальна установка в системі для спалювання відходів очисних споруд.

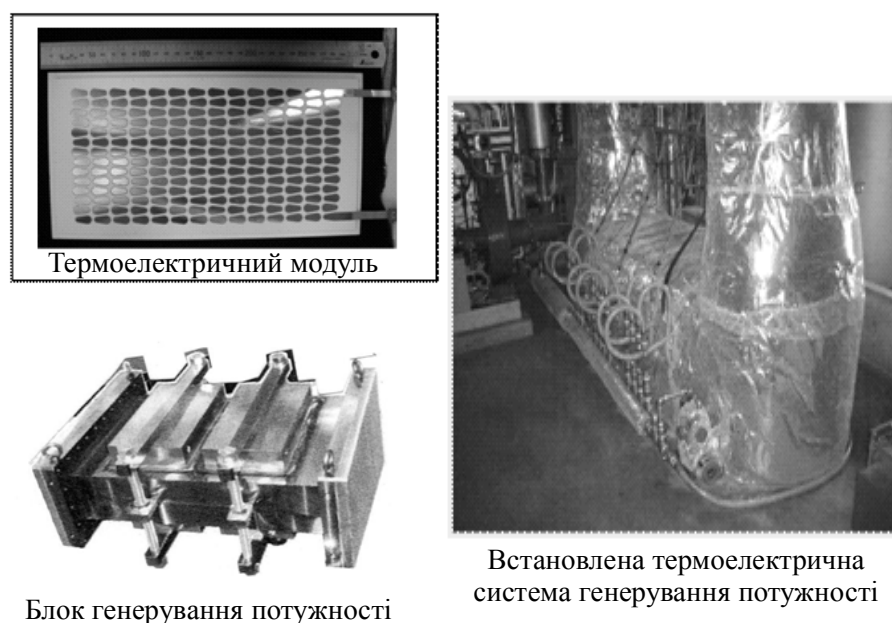


Рис. 5. Термоелектричний модуль, блок і встановлена система генерування потужності.

Особливість модуля Ube – великий розмір, який знижує вартість процесу установки і виробництва. Режим експлуатації залежить від роботи сміттєспалювальної печі, як показано на рис. 6, яка вмикається і вимикається кожного тижня. Упродовж 18-місячної експлуатації вихідна потужність виявилася дуже стабільною, як зображено на рис. 7. На рисунку показано співвідношення між вихідною потужністю і напругою в розімкненому колі. Всі дані нанесено на графік і видно, що всі вони знаходяться майже на одній лінії. Це означає, що погіршення характеристик модуля незначне, оскільки не було руйнування термоелектричних модулів.

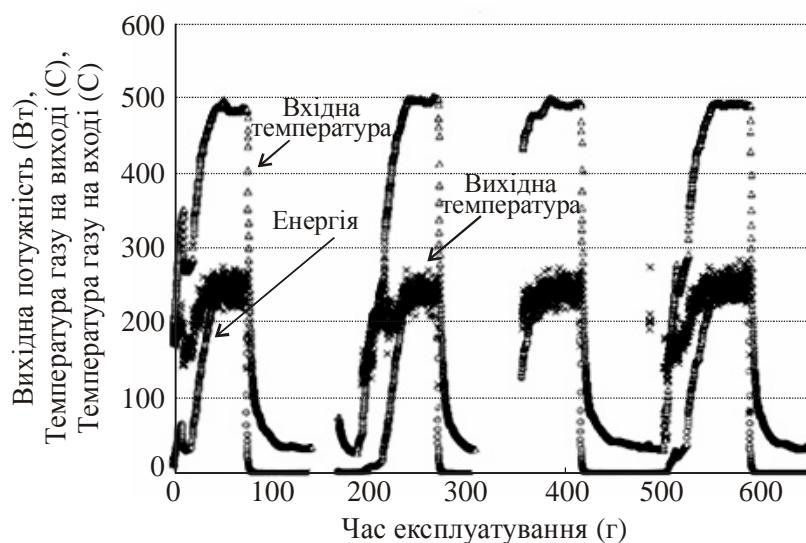


Рис. 6. Характеристики демонстраційної системи залежно від часу експлуатації.

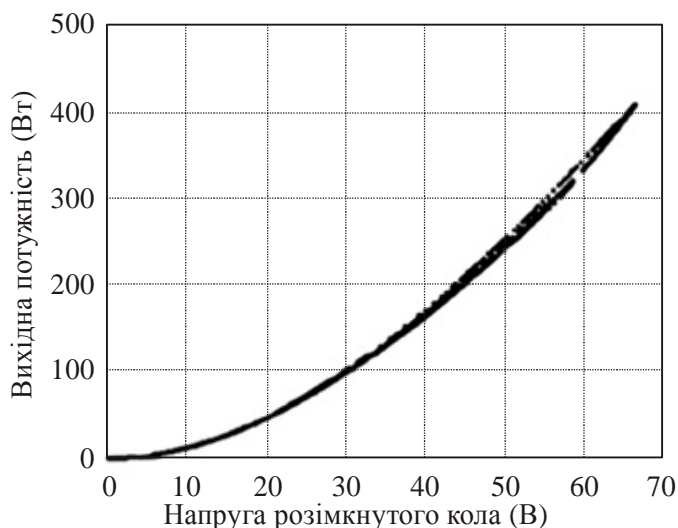


Рис. 7. Накопичене співвідношення вихідної потужності і напруги розімкнутого кола за весь час експлуатації.

Корпорація Toshiba провела демонстраційне випробування класу 150 Вт на реальних гарячих джерелах в Кусацу, префектура Гунма, розташованих у 170 км на північ від Токіо. Температура гарячих джерел, що мають сильну кислотність $pH=2$, становить 368 К. Тому чотири комплекти теплообмінних пластин зроблено з Ti . Як холодоагент використовується річкова вода. Встановлено 5 комплектів охолоджуваних водою пластин, виготовлених з неіржавіючої сталі. Термоелектричні шари утворені двома паралельно сполученими блоками, які складаються з 20 послідовно сполучених термоелектричних модулів. Кожен термоелектричний шар установлений між гарячою теплообмінною пластиною і пластиною, охолоджуваною водою, як показано на рис. 8. Постійно генерована вихідна потужність становить 150 Вт за допомогою 8 термоелектричних шарів, тобто 320 термоелектричних модулів $Bi-Te$. Неперервне експлуатаційне випробування тривало понад 20000 годин. Потужність, яка генерується, використовувалася для телебачення, світлодіодних ламп освітлення, індикаторної панелі і т. д. На рис. 9 подано співвідношення між виходом електрики на одиницю площі і часом експлуатації для термоелектричного генерування потужності на

основі гарячих джерел в Кусацу порівняно з промисловим 4 кВт фотоелектричним блоком генерування потужності для житла. Очевидно, що термоелектричне генерування потужності явно перевищує фотоелектричну систему. Компанія Toshiba запропонувала також концептуальний проект 10 кВт термоелектричного блоку генерування потужності для рекуперації низькопотенційного відпрацьованого тепла, у тому числі теплоакмулюючий блок для практичного застосування.



Рис. 8. Демонстраційна система генерування потужності класу 150 Вт, що використовує гарячі джерела.

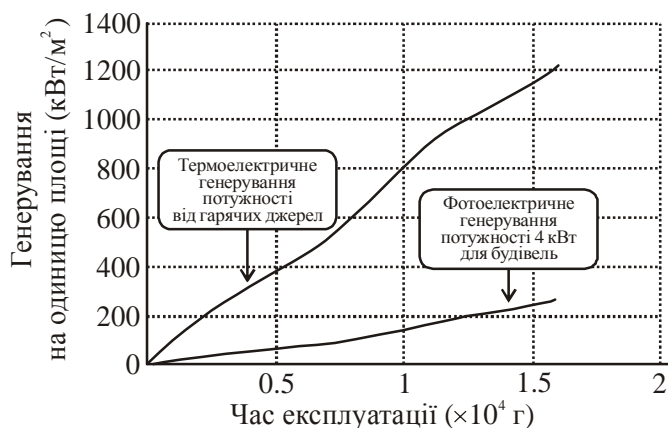


Рис. 9. Порівняння енергії, що генерується, на одиницю площі для термоелектричної системи генерування потужності, що використовує гарячі джерела, і для промислової фотоелектричної системи генерування потужності.

Термоелектрична система генерування потужності із застосуванням рекуперації відпрацьованого тепла від мотоцикла була продемонстрована консорціумом (керівник проекту професор Й. Нішіно, Технологічний Інститут Нагої) Технологічного Інституту Нагої, ATSUMITEC Co., Ltd., Національного Інституту передової промислової науки і технології (AIST) і трьох інших компаній за підтримки Міністерства економіки, торгівлі і промисловості. Температура поверхні глушника мотоцикла становить близько 473 К. Хоча елемент класу *Bi-Te* підходить для застосування в такому температурному діапазоні, в цьому проекті був вибраний напівгеїслерів сплав класу Fe_2VAl завдяки його потенційній перевазі (безпека, міцність, ресурс і вартість). Зараз сплав Fe_2VAl має дуже високий фактор потужності ($S^2\sigma$, S – термоЕРС і σ – електропровідність) за 300 К, тобто 5.4 мВт/м²·К, але його теплопровідність дуже висока, тобто 24 Вт/м·К для *p*-типу) і 18 Вт/м·К для *n*-типу відповідно. За проектом ефективність покращилась приблизно в 1.5 раза завдяки зниженню теплопровідності. На рис. 10 подані характеристики вихідної потужності для модуля з 18 пар на основі елементів

$Fe_2V_{0.9}Ti_{0.1}Al(p)$ і $Fe_2VA_{0.9}Si_{0.1}(n)$. Розміри модуля – 35 мм × 35 мм. Розміри елемента – 5 мм² × 5 мм. За високої температури 573 К отримана вихідна потужність 0.94 Вт. Щільність потужності становить 0.1 Вт/см². На рис. 11 показано систему генерування потужності з 12 покращених модулів, встановлених на поверхні глушника мотоцикла. Вихідна потужність, отримана для зарядки батареї, становить близько 12 Вт за напруги 6 В в умовах водіння 60 км/год. У найближчому майбутньому це буде одне з перспективних застосувань рекуперації відпрацьованого тепла.

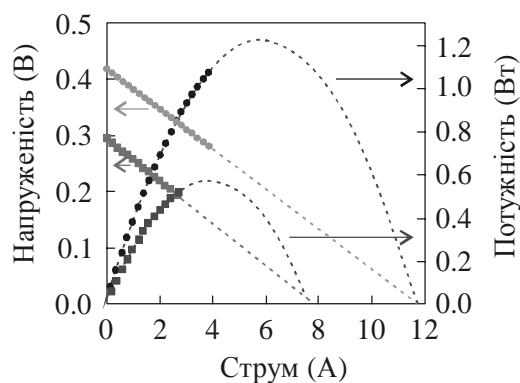


Рис. 10. Силові характеристики модуля із застосуванням елемента напівгейслерового сплаву, встановленого на глушнику мотоцикла.

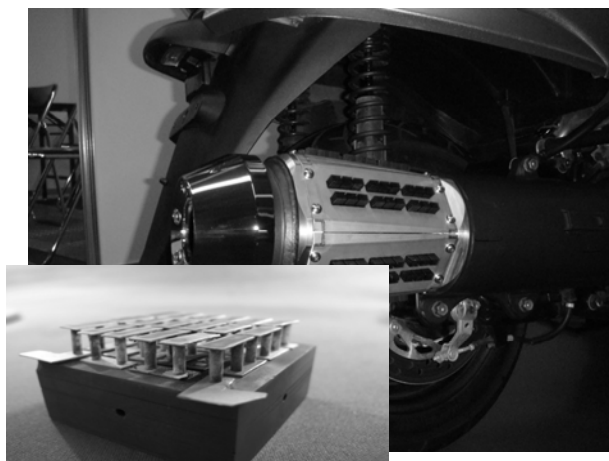


Рис. 11. Термоелектричний генераторний модуль і система, встановлені на глушнику мотоцикла.

Успіхи термоелектричного матеріалознавства

У Японії дослідженнями термоелектричних матеріалів займаються головним чином університети і національні дослідницькі інститути. 2008 року до складу Термоелектричного товариства Японії входило 340 чоловік. Близько 54% членів товариства працюють в 65 університетах або коледжах і 6 національних дослідницьких інститутах, які є провідними науково-технічними інститутами в Японії.

Кінцева мета термоелектричного матеріалознавства – покращення термоелектричної ефективності. Останніми роками, крім цієї мети, вважається важливим, щоб термоелектричні матеріали були безпечними для навколишнього середовища, поширеними, недорогими і стабільними. Активно ведуться дослідження об'ємних матеріалів, оскільки в Японії ставиться мета застосування систем генерування потужності на декілька кіловат для рекуперації

відпрацьованого тепла. Зріс науковий інтерес до досліджень тонких плівок і низькорозмірних елементів.

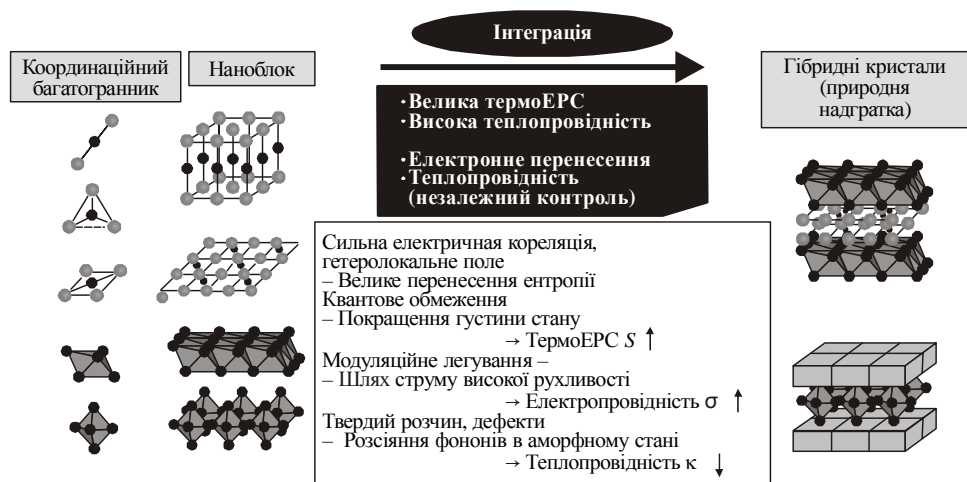


Рис.12. Принцип наноблокового об'єднання шаруватих оксидів.

В основі наукових підходів до досягнення високої ефективності лежить так званий принцип фононного скла – електронного кристала. Для покращення термоелектричної ефективності особливо важливе застосування нанотехнології [4], де а) квантове обмеження електронів збільшує термоЕРС, б) складна структура зменшує фононну теплопровідність і в) сформульований Дж. Снайдером [5] субструктурний підхід відокремлює електронний кристал від фононного скла. В Японії ведуться дослідження шаруватих оксидів, клатратів, складних скутерудитів, напівгейслерових сполук, сполук бору й інших видів матеріалів, та продовжуються дослідження об'ємних кристалів на основі *Bi-Te* й інших традиційних матеріалів. Окремі питання, пов'язані зі шляхами покращення деяких матеріалів у Японії за рахунок наноструктури, розглянуто нижче.

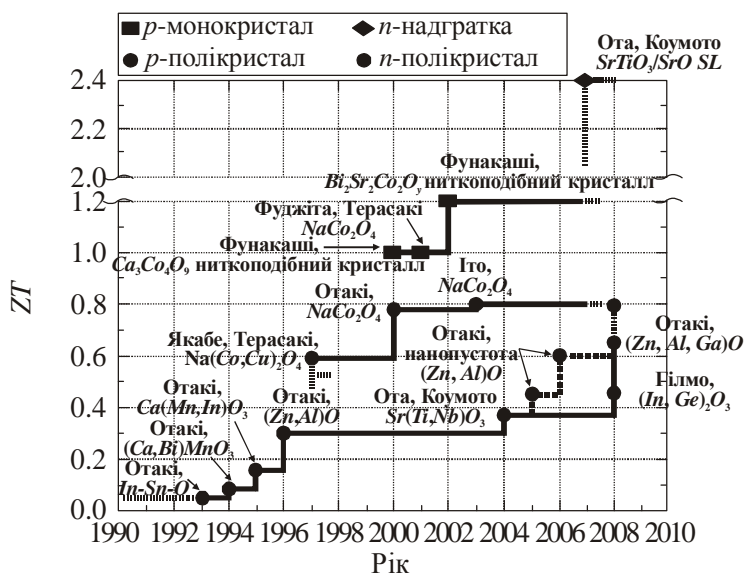


Рис. 13. Зростання безрозмірної добротності ZT шаруватих оксидів в Японії.

Оксиди відрізняються хімічною стабільністю на повітрі навіть за високої температури і переважно нетоксичні. Хоча оксиди мають високий електричний опір, шаруватий оксид

кобальту, наприклад, Na_xCoO_2 продемонстрував 12 років тому високі термоелектричні характеристики. Останніми роками досліджено багато видів шаруватих оксидів. Термоелектричний оксид можна отримати шляхом об'єднання одного наноблоку з іншим – так звана наноблокова інтеграція, як показано на рис. 12 [3]. Його можна також назвати гібридним кристалом або природною надграткою, що складається з періодично скомпонованих наноблоків або нанопластинок, що мають різні термоелектричні функції, наприклад, металу або ізолятора. На рис. 13 показано зростання термоелектричних характеристик для різних видів шаруватих оксидів. Надграткові структури із застосуванням нелегованого $SrTiO_3$ і легovanого $Nb SrTiO_3(STO)$ було успішно отримано методом імпульсного лазерного осадження Х. Ота та іншими, так що квантове обмеження електронного газу підтвердилося і показало гігантську термоЕРС $ZT=2.4$ за 300 К для одноелементного шару легovanого $Nb STO$, як показано на рис. 14 [6].

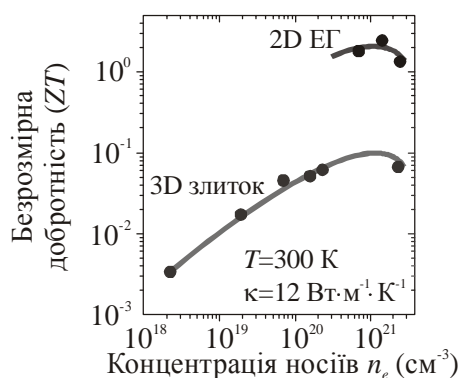


Рис. 14. Характеристики надграткового шаруватого оксиду.

Ефект зниження теплопровідності за рахунок дисперсії нанопор [7] у спеченому ZNO був успішно досліджений Х. Отакі з колегами, як показано на рис. 15. Органічні частинки (поліметилметакрилат) додавалися як порожниноутворююча речовина до початкової суміші порошоків $Zn-Al-O$. Спечені зразки показали, що електропровідність зменшувалася залежно від розмірів і кількості порожниноутворюючої речовини, термоЕРС істотно зростала із зменшенням розмірів порожниноутворюючої речовини, а теплопровідність зменшувалася на 30–35%. Отже, отримано $ZT = 0.59$ за 1273 К завдяки ефекту формування порожнин для системи $Zn-Al-O$.

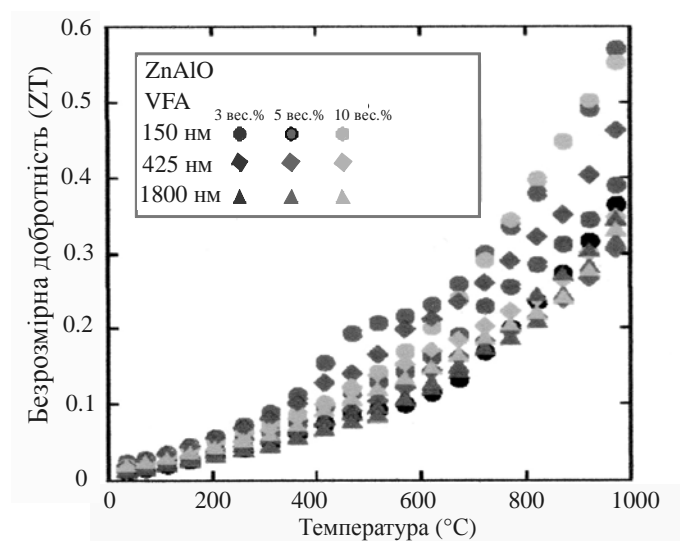


Рис. 15. Вплив розсіювання нанопорожнеч на ZT з 3-10% 150, 425, 1800 нм VFA.

А. Косуга з колегами [8] досліджував наноструктурну технологію з розділенням фаз для зниження теплопровідності оксидів. Два типи нанострижнів усередині зерна могли утворюватися шляхом термообробки $ZnMnGaO_4$ до $ZnMn_{1.7}Ga_{0.3}O_4$ (тетрагонального) і $ZnMn_{0.5}Ga_{1.5}O_4$ (кубічного) як внутрішньозеренні різномірні оксиди. Теплопровідність цього внутрішньозеренного різномірного оксиду виявилася нижчою за мінімальне значення суміші на основі серійної моделі. Хоча інші термоелектричні властивості поки незадовільні, очікується, що наноструктурний оксид з розділенням фаз знайде перспективне застосування порівняно зі спорідненими оксидами, що мають високі електричні характеристики.

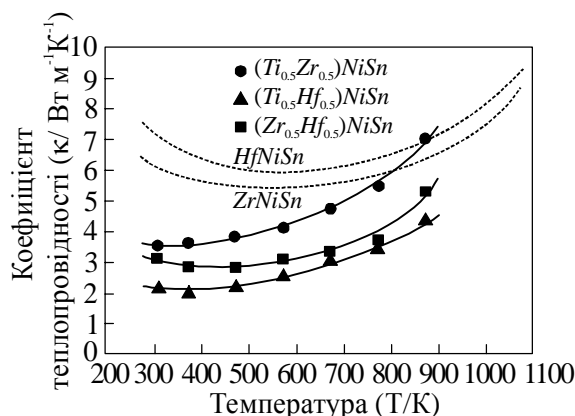


Рис. 16. Температурна залежність теплопровідності для напівгейслерової системи n -типу $(MA_{0.5}, MB_{0.5})NiSn$ ($MA, MB = Hf, Zr, Ti$)

Напівгейслерові сполуки як екологічно чисті і поширені термоелектричні матеріали застосовуються в діапазоні високих і середніх температур. Напівгейслерові сполуки мають формулу ABX , де A і B – здебільшого перехідні метали, а X може бути Sn, Sb, Al, Si і Bi . Добре відомо, що напівгейслерові сполуки мають високий фактор потужності (S^2) на основі оптимізації концентрації носіїв, але їх відносно висока теплопровідність не вигідна. До даної системи матеріалу застосовний ефект твердого розчину, тобто відмінності в атомній масі або розмірах у твердому розчині можуть понизити фонону теплопровідність завдяки збільшенню розсіяння фононів на межі розділу. Для напівгейслерових сплавів $(MA_{0.5}, MB_{0.5})NiSn$ ($MA, MB = Hf, Zr, Ti$) вплив заміщення M вузла на термоелектричні властивості вивчений як термоелектричний елемент n -типу Й. Кімурою і Х. Уено [9].

Зразки було отримано методом направленої кристалізації з утворенням однофазних сплавів. Температурну залежність теплопровідності показано на рис. 16, де внесок носіїв у теплопровідність виявився дуже малим. Після цього ґраткову теплопровідність можна було ефективно знижувати, так що за 900 К було отримано ZT близько 0.9. В експерименті ними виявлена наявність наноструктури з розділенням фаз у системі $(Ti, Hf)NiSn$ і $(Ti, Zr)NiSn$. Вони підкреслили, що завдяки розділенню фаз характеристики наноструктури будуть покращені. Вплив заміщення на термоелектричні характеристики для напівгейслерових сполук p -типу $ErNi_{1-x}Pd_xSb$ був вивчений К. Курасакі, С. Яманака і др. [10]. Зразки $ErNi_{1-x}Pd_xSb$ ($x=0.25, 0.5, 0.75$) були отримані методом дугової плавки і тривалого високотемпературного відпалу. На рис. 17 подано температурну залежність теплопровідності для системи $ErNi_{1-x}Pd_xSb$, де теплопровідність може бути значно понижена за рахунок ефекту розсіяння без істотного погіршення фактора потужності. На сьогодні ZT може складати близько 0.3 за 650 К. В експерименті повідомляється, що зразки не були повністю однорідними, а склалися з декількох фаз, таких як матрична фаза і домішкові фази. На підставі двох незалежних досліджень твердих розчинів напівгейслерових систем можна сказати, що наноструктура, яка

самозбирається, наприклад, розділення фаз, відіграє важливу роль у ефективному зниженні граткової теплопровідності і нечутливі для інших електричних властивостей.

Що стосується системи заповнених скуттерудитів, покращення термоелектричних характеристик було досягнуто шляхом контролю мікроструктури електропровідної оксидної частинки на рівні розміру зерна для збільшення розсіяння фононів на межі зерен. Зразки заповненого скуттерудиту $CeFe_3CoSb_{12}$ і додаткової сполуки MoO_2 були досліджені С. Кацуяма та ін. [11].

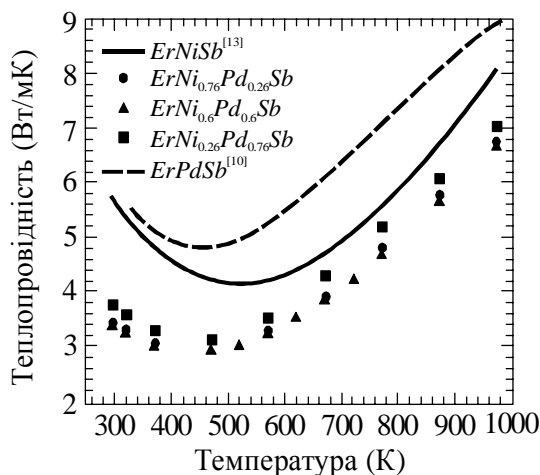


Рис. 17. Температурна залежність теплопровідності для напівгейслерової системи $ErNi_{1-x}PdxSb$ p-типу.

Композит $CeFe_3CoSb_{12}-MoO_2$ було отримано методами механічного легування й іскрового плазмового спікання. ТермоЕРС знижується з утворенням композиту з MoO_2 , як і електричний питомий опір і теплопровідність. Температурна залежність ZT для заповненого композитом скуттерудиту $(CeFe_3CoSb_{12})_{1-x}(MoO_2)_x$ як функція x показано на рис. 18. В результаті, максимальну $ZT = 1.22$ було отримано за 773 К. Утворення композиту з електропровідними оксидними частинками виявляється ефективним для покращення термоелектричних характеристик системи заповнених скуттерудитів. Можна допустити, що утворення наноструктурного композиту було б більш ефективним.

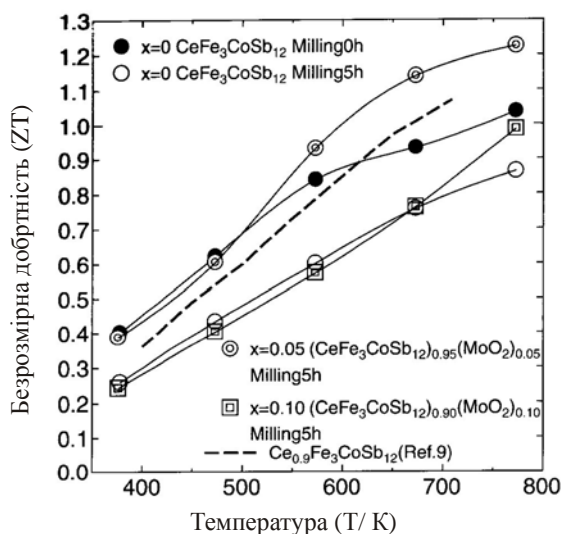


Рис. 18. Температурна залежність безрозмірної добротності ZT для заповненого скуттерудиту $CeFe_3CoSb$ і адитивної сполуки MoO_2 .

Перспективи

Необхідне й актуальне розповсюдження інформації про те, що технологія термоелектричного генерування потужності має високу суспільну значимість. Сьогодні маємо дуже добру можливість повідомити суспільству про те, що термоелектрична технологія генерування потужності може допомогти у вирішенні екологічних проблем, оскільки суспільство сильно стурбоване збереженням навколишнього середовища. Отже, описані вище демонстраційні експерименти кінець кінцем відіграють важливу роль у популяризації термоелектричної технології генерування потужності. На нинішньому етапі зразки вдосконалених термоелектричних генераторних модулів і невеликих систем дуже важливі для підтвердження користувачами термоелектричної ефективності. Невелика виробнича лінія вдосконалених модулів на основі *Bi-Te*, розроблена у рамках національного проекту, забезпечуватиметься декількома компаніями [12]. Особливості цих модулів, поза сумнівом, включають 1) високий ККД, 2) застосування високої температури до 553 К, 3) високу густину потужності понад 1.0 Вт/см² і 4) високу вихідну потужність або високу напругу на модуль з урахуванням адаптації до умов енергосистеми.

На найближчу перспективу застосуванням з метою комерціалізації буде система рекуперації відпрацьованого тепла промислових і приватних секторів для наших невідкладних потреб. У майбутньому головним застосуванням у суспільстві буде рекуперація відпрацьованого тепла з транспортного сектора.

Що стосується матеріалознавства, то нові системи термоелектричних матеріалів широко використовувались у науці і техніці. Можна сказати, що ми тільки що отримали доступ до нових термоелектричних технологій. Поза сумнівом, що одним з ключових слів є наноструктура. Нам необхідно підтримувати подальші дослідження і розробки покращених матеріалів під керівництвом Міністерства економіки, торгівлі і промисловості та Організації з розробки нових енергій і промислових технологій у вигляді національного проекту.

Висновок

Виходячи з результатів, отриманих у рамках національного проекту із вдосконаленням термоелектричних систем генерування потужності і практичного досвіду створення декількох прикладних систем для рекуперації відпрацьованого тепла промислових і приватних секторів, успішні роботи з метою переходу до етапу комерціалізації було проведено декількома приватними компаніями. Поетапно велися активні роботи зі створення термоелектричної технології генерування потужності для практичних застосувань.

Кінцева мета термоелектричного матеріалознавства полягає у поліпшенні термоелектричної ефективності. Останнім часом визнається також, що термоелектричні матеріали повинні бути екологічно чистими, безпечними, поширеними, недорогими і стабільними. Дослідження об'ємних матеріалів інтенсивно велися в Японії, оскільки першочергова мета полягає у їх застосуванні у декількох системах генерування потужності класу 1 кВт для рекуперації відпрацьованого тепла. Поза сумнівом, нанотехнологія у термоелектричному матеріалознавстві відіграла важливу роль у покращенні термоелектричної ефективності.

Подяка

Автор висловлює сердечну подяку всім учасникам національного проекту: панові Н. Учіяма, панові К. Кубо, докторові С. Кацуяма, докторові Й. Кімура, докторові К. Куросакі і докторові А. Косуга за співпрацю і щире підтримку.

Література

1. Kajikawa T. Current state of thermoelectric power generation technology in Japan // J. of Thermoelectricity. – 2007. – No.2. – P. 21-31.
2. Shikano M., Funahashi R. Thermoelectric Properties in Single crystals of *Ca-Co-O* Systems / Proceedings 21st International Conf. of Thermoelectrics. – P. 192-194. – Long Beach. – CA. – USA – 2002.
3. Koumoto K., Terasaki I., Kajitani T., Ohtaki M., Funahashi R. Oxide Thermoelectrics. – Thermoelectrics Handbook. – Ed. by D.M.Rowe. – Chap.35, CRC Press – 2006.
4. Poundel B., Hao Q., Ma Y., Lan Y., Minnich A., Yu B., Yah X., Wang D., Muto A., Vashaee D., Chen X., Liu J., Dresselhaus M.S., Chen G., Ren Z. High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys // Science. – 2008. – 320. – P. 634-638.
5. Snyder G.J. Progress of Thermoelectric Materials. Materials Science for Highly Efficient Use of Energy and Resources / Abstract, 43, NIMS, Tsukuba, Japan, 2008.
6. Ohta H., Kim S.W., Mune Y., Mizoguchi T., Nomura K., Ohta S., Nomura T., Nakanishi Y., Ikuhara Y., Hirano M., Hosono H., Koumoto K., Enhanced Seebeck coefficient of two-dimensionally confined electrons in a *SrTiO₃* unit cell layer / Proceedings, International Sym. on Nano-Thermoelectrics, 5-10, Osaka, Japan, 2007.
7. Ohtaki M., Hayashi R., Araki K. Thermoelectric Properties of Sintered *ZnO* Incorporating Nanovoid Structure: Influence of the Size and Number Density of Nanovoids / Proceedings, 2007 International Conf. on Thermoelectrics, 125-129, Jeju, Korea, 2007.
8. Kosuga A., Kurosaki K., Yubuta K., Charoenphakdee A., Yamanaka S., Funahashi R. Thermal conductivity characterization in bulk *Zn(Mn,Ga)O₄* with self-assembled nanocheckerboard structures // JJAP. – 48. – 2009. (in press).
9. Kimura Y., Ueno H. Thermoelectric properties of directionally solidified half-Heusler (*Ma_{0.5}Mb_{0.5}*) *NiSn* (*Ma, Mb=Hf, Zr, Ti*) alloys / Proceedings, 2008 International Conf. on Thermoelectrics, Oregon, USA, 2008 (in press).
10. Kawano K., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S. Substitution effect on the thermoelectric properties of *p*-type half-Heusler compounds: *ErNi_{1-x}Pd_xSb* // J. of Applied Phys. – 104. – 013714. – 2008.
11. Katsuyama S., Okada H., Miyajima K. Thermoelectric properties of *CeFe₃CoSb₁₂-MoO₂* composite // Material Transactions. – 2008. – 49. – 8. – P. 1731-1736.
12. Komatsu Ltd., Komatsu to launch sales of the World's Highest Efficiency Thermoelectric Generation Modules developed In-house, For Immediate Release, Jan. 27th (2009).

Надійшла до редакції 10.02.09.