**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ**
**«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**
**НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ**
**КАФЕДРА ПРИКЛАДНОЇ ФІЗИКИ**

«На правах рукопису»

УДК 536.7, 53.07

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

_____ Г. Є. Монастирський
(підпис) (ініціали, прізвище)

«____» _____ 2024 р.

**Магістерська дисертація**

**на здобуття ступеня магістра**

зі спеціальності 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»
(код і назва)

на тему: **Калібровка комп'ютерної моделі термоелектричного елемента по експериментальним даним**

Виконав: студент 2 курсу, групи ФФ-21мн

Жидков Олександр Євгенійович _____
(прізвище, ім'я, по батькові) (підпис)

Науковий керівник доцент, к.ф.-м.н. Гільчук А. В. _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Консультант _____ _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Рецензенти к.ф.-м.н. Насєка Ю. М. _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

доцент, к.ф.-м.н. Долгошей В. Б. _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Засвідчую, що у цій дипломній роботі немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент _____
(підпис)

Київ – 2024

**Національний Технічний Університет України**
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Навчально-науковий Фізико-технічний інститут
Кафедра прикладної фізики

Рівень вищої освіти — другий (магістерський)
Спеціальність 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Завідувач кафедри
_____ Монастирський Г. Є.
(підпис) (ініціали, прізвище)
«____» _____ 2024 р.

# ЗАВДАННЯ
## на магістерську дисертацію студенту

Жидкову Олександру Євгенійовичу
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи: Калібровка комп'ютерної моделі термоелектричного елемента по експериментальним даним,
науковий керівник дисертації доцент, к.ф.-м.н. Гільчук А. В.,
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
затверджені наказом по університету від «10» квітня 2024 р № 1459-с

2. Термін подання студентом роботи «10» червня 2024 р.

3. Об'єкт дослідження: Характеристики термоелектричного елемента на основі експериментальних даних
4. Предмет дослідження: Калібровка параметрів комп'ютерної моделі термоелектричного елемента по експериментальним даним.
5. Перелік завдань, які потрібно розробити: Опрацювання літератури за темою термоелектроенергетика, створення установки для проведення експериментів та їх реалізація, розробка комп'ютерної моделі термоелектричного елемента та її граничних умов, калібровка моделі за отриманими експериментальними даними.
6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу: презентація — 16 аркушів А4

7 Орієнтовний перелік публікацій:

Жидков О., Гільчук А. В. Моделювання та дослідження характеристик одиничного та двоступінчастого термоелектричного генератора // Теоретичні і прикладні проблеми фізики, математики та інформатики. — 2023. — С. 91—94.

Жидков О., Гільчук А. В. Дослідження характеристик термоелектричного елемента // Теоретичні і прикладні проблеми фізики, математики та інформатики. — 2024. — С. 66—70.

9 Дата видачі завдання «18» жовтня 2022 р.

Календарний план

| № з/п | Назва етапів виконання магістерської дисертації | Термін виконання етапів проекту | Примітка |
|---|---|---|---|
| 1. | Опрацювання літератури за темою | 18.10.2022 - 28.12.2022 | |
| 2. | Написання літературного огляду | 01.01.2023 - 31.03.2023 | |
| 3. | Проведення експериментальної частини | 01.04.2023 - 19.08.2023 | |
| 4. | Моделювання термоелектричного елемента | 20.08.2023 - 07.11.2023 | |
| 5. | Калібровка моделі за експериментальними даними | 08.11.2023 - 12.03.2024 | |
| 6. | Написання другої частини дипломної роботи | 13.03.2024 - 10.05.2024 | |
| 7. | Підготовка тез | 11.05.2024 - 14.05.2024 | |
| 8. | Виступ на конференції | 15.05.2024 | |
| 9. | Написання третьої частини дипломної роботи | 16.05.2024 - 29.05.2024 | |
| 10. | Написання висновків | 30.05.2024 - 31.05.2024 | |
| 11. | Подання роботи на рецензування | 01.06.2024 | |
| 12. | Підготовка доповіді та презентації | 07.06.2024 - 12.06.2024 | |
| 13. | Подання роботи до захисту | 12.06.2024 | |

Студент _____ О. Є. Жидков
(підпис) (ініціали, прізвище)

Науковий керівник роботи _____ А. В. Гільчук
(підпис) (ініціали, прізвище)

# РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка магістерської дисертації за обсягом становить 97 сторінок, містить 2 таблиці та 48 рисунків. Для дослідження було використано 135 бібліографічних найменувань.

Метою роботи є експериментальне дослідження характеристик термоелектричного елемента з вісмут телуридними напівпровідниками та калібровка комп'ютерної моделі за отриманими експериментальними даними.

Предметом дослідження є калібровка параметрів комп'ютерної моделі термоелектричного елемента по експериментальним даним.

Для проведення дослідження характеристик термоелектричного елементу створено обладнання для тестування термоелектричних елементів та визначення фактичних значень технічних характеристик термоелектричних елементів. За допомогою програмного забезпечення $ANSYS$ 2024 $R1$ було спроектовано модель термоелектричного елемента та задано граничні умови, які відповідають експериментальним дослідженням.

Аналіз результатів проведених експериментів показав, що при збільшенні різниці температур збільшується і споживана потужність термоелектричного елементу, максимальна вихідна електрична потужність ($W$) зростає від $6.02 \pm 1.38$ мВт до $142.60 \pm 1.38$ мВт для різниці температур ($\Delta T$) від $5.00 \pm 0.09^{\circ}C$ до $25.00 \pm 0.43^{\circ}C$ та визначений коефіцієнт Зеєбека дорівнює $191 \cdot 10^{-6}$ В/К, що збігається з табличним значенням для Вісмут Телуриду в $213 \cdot 10^{-6}$ В/К у межах 10.18%. Аналіз результатів калібровки показав, що зі врахуванням контактного теплового опору (ТКО) між мідними з'єднувачами та напівпровідниковими ніжками, між мідними з'єднувачами та керамікою у $2 \cdot 10^{-5}$ м$^2 \cdot^{\circ} C$/Вт та $1.18 \cdot 10^{-4}$ м$^2 \cdot^{\circ} C$/Вт, відповідно, досягається відхилення значень загалом до 13%, а у зонах інтересу відхилення близько 2%.

**Ключові слова:** *термоелектричний елемент*, *ефект Пельтьє*, *ефект Зеєбека*, *комп'ютерне моделювання*, *калібровка*, *експеримент*, *вісмут телурид*.

## SUMMARY

The diploma work explanatory note includes 97 pages of the text, 2 tables and 48 illustrations. At the problem modern state analysis, overall 135 references were used.

The purpose of this work is the experimental investigation of the characteristics of a thermoelectric element with bismuth telluride semiconductors and the calibration of a computer model based on the obtained experimental data.

The subject of the research is the calibration of the computer model of the thermoelectric element using experimental data.

To conduct the study of the thermoelectric element's characteristics, equipment was created to test thermoelectric elements and determine the actual values of the technical characteristics of thermoelectric elements. Using $ANSYS$ 2024 $R1$ software, a model of the thermoelectric element was designed, and boundary conditions corresponding to the experimental studies were set.

Analysis of the experimental results showed that as the temperature difference increases, the power consumption of the thermoelectric element also increases. The maximum output electrical power ($W$) increases from $6.02 \cdot 10^{-3} W$ to $1.43 \cdot 10^{-1} W$ for temperature differences ($\Delta T$) from 5 $K$ to 25 $K$. The determined Seebeck coefficient is $191 \cdot 10^{-6} V/K$, which corresponds to the tabulated value for bismuth telluride of $213 \cdot 10^{-6} V/K$ within 10.18%. Analysis of the calibration results showed that considering the thermal contact resistance (TCR) between the copper connectors and the semiconductor legs, and between the copper connectors and the ceramics at $2 \cdot 10^{-5}$ $m^2 \cdot^\circ C/W$ and $1.18 \cdot 10^{-4}$ $m^2 \cdot^\circ C/W$, respectively, the overall deviation of the values reaches up to 13%, while in the areas of interest, the deviation is about 2%.


**Key words:** *thermoelectric element*, *Peltier effect*, *Seebeck effect*, *computer simulation*, *calibration*, *experiment*, *bismuth telluride*.

# ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ . . . . . 5
ВСТУП . . . . . 6
РОЗДІЛ 1. Літературний огляд . . . . . 9
1.1. Термоелектричний модуль . . . . . 9
1.2. Модулі термоелектричних та концепція ефекту Зеєбека . . . . . 11
1.3. Важливі параметри термоелектричного елемента . . . . . 13
1.4. Термоелектричні матеріали . . . . . 16
1.5. Застосування термоелектричних елементів . . . . . 26
1.6. Основні рівняння термоелектрики . . . . . 41
1.7. Висновки до розділу 1 . . . . . 43
РОЗДІЛ 2. Матеріали та методи . . . . . 45
2.1. Обладнання для тестування термоелектричного елемента . . . . . 45
2.1.1. Вимірювальний блок обладнання . . . . . 45
2.1.2. Блок керування . . . . . 49
2.2. Комп'ютерна модель для калібровки . . . . . 51
2.2.1. Геометрія комп'ютерної моделі та сітка . . . . . 51
2.2.2. Матеріали комп'ютерної моделі . . . . . 53
2.2.3. Граничні умови комп'ютерної моделі . . . . . 54
2.3. Висновки розділу 2 . . . . . 55
РОЗДІЛ 3. Результати та їх обговорення . . . . . 57
3.1. Поля температури, напруги та густини струму . . . . . 57
3.2. Характеристичні залежності термоелектричного елемента . . . . . 58
3.3. Висновки розділу 3 . . . . . 68
ВИСНОВКИ . . . . . 70
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ . . . . . 72

ДОДАТКИ . . . . . 91
Додаток А. Код Arduino для обладнання для тестування термоелектричного елемента . . . . . 91

# ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

EIA — Управління енергетичної інформації США

ТЕ – термоелектрика

ТЕЕ — термоелектричний елемент

ТЕГ — термоелектричний генератор

ZT — показник ефективності

DC — постійний струм

РТГ — радіоізотопний термоелектричний генератор

СТЕГ — сонячний термоелектричний генератор

ТКО — тепловий контактний опір

ІК — ідеальний контакт

# ВСТУП

Використання природного газу, палива та вугілля для генерації електроенергії стало шкідливим для людей через їх негативний вплив на забруднення атмосфери та глобальне потепління. Тим не менш, згідно з даними Управління енергетичної інформації США (EIA), виробництво електроенергії на електростанціях, що використовують природний газ, збільшувалося щороку, досягаючи 28% у 2014 році, 35% у 2018 році та 36% у 2019 році. Крім того, світове споживання та виробництво рідкого палива зросло з 94 мільйонів барелів на добу в середині 2014 року до 100 мільйонів у середині 2018 року, що призводить до постійного зростання вартості енергії.

Щоб впоратися з цим глобальним зростанням споживання викопного палива, яке є досить дорогим та забруднюючим, в останні десятиліття з'явилися інші форми екологічно чистої енергії. Дійсно, Нікола Тесла колись сказав: «Електрична енергія присутня всюди в необмежених кількостях і може приводити в дію машини світу без потреби у вугіллі, нафті, газі або будь-якому іншому звичайному паливі». Ця цитата передбачає сучасну нову тенденцію збору природної енергії з навколишнього середовища для забезпечення необмеженої, стійкої, зеленої та дешевої електроенергії. В наші дні зростає інтерес до використання відновлюваної енергії, яку можна зібрати з кількох природних джерел, таких як радіочастотне випромінювання, теплова, сонячна, вібраційна/механічна енергія тощо, і перетворити її в електричну для забезпечення електронних пристроїв та машин світу.

Постачання здорової та не забруднюючої енергії є однією з головних проблем сьогодення. Викопні види палива на даний момент становлять найбільший внесок у світове виробництво енергії. Ці енергетичні ресурси забруднюють навколишнє середовище, вони виділяють парникові гази і, крім того, закінчаться через кілька десятиліть [1]. Єдиним нинішнім конкурентом є ядерна енергетика, але смертельні ризики, пов'язані з її експлуатацією, як це було

видно під час аварії на атомній електростанції Фукусіма Дайічі (Японія) у березні 2011 року, обмежили будь-яке розширення або розвиток ядерного сектора [2].

Для майбутніх поколінь важливо зменшити кількість споживаної глобальної енергії, і цього можна досягти лише шляхом технологічного розвитку та використання різноманітних відновлюваних джерел енергії, тобто сонячної, вітрової та гідроенергії, на додаток до нині використовуваних джерел енергії. Серед цих різних джерел енергії термоелектрика наразі з'являється як загальне і перспективне альтернативне джерело енергії для майбутнього [3]. Термоелектричні матеріали мають специфічну здатність перетворювати потік тепла в електричну енергію (ефект Зеєбека) і навпаки (ефект Пельтьє) [4]. Їх використання стає все більш цікавим, оскільки вони пропонують перевагу переробки відпрацьованої енергії. Це означає перетворення тепла від промисловості або дорожнього транспорту в електрику, тим самим підвищуючи ефективність системи та зменшуючи експлуатаційні витрати і забруднення навколишнього середовища.

Теплова енергія є одним із рясно доступних джерел енергії, яку можна знайти в багатьох секторах, таких як експлуатація електронних пристроїв (інтегральні схеми, телефони, комп'ютери тощо), рухомих транспортних засобів, внутрішніх будівель і навіть в людському тілі (in-vivo). Термоелектричні елементи (ТЕЕ) – це активні пристрої, які перетворюють теплову енергію в електричну [5]. ТЕЕ складаються з різнорідних термопар, заснованих на ефекті Зеєбека, з'єднаних електрично послідовно та термічно паралельно. ТЕЕ широко використовуються в багатьох галузях завдяки їх привабливим особливостям, таким як енергоефективність, безкоштовне обслуговування та довгий термін служби. За останні роки вони стали об'єктом інтересу в галузі збору енергії для великих і навіть малих типів застосувань, залежно від розміру, потужності та використовуваних матеріалів.

Наприклад, температура вихлопних газів, що виділяються з двигунів транспортних засобів, систем спалювання біомаси та стабілізованого пористого середовища, може досягати 500°C, тоді як робоча температура мікротурбінних енергетичних циклів може підвищуватися до 600°C і навіть до 900°C у випадку сонячного енергоприймача [6]. Термоелектричні пристрої особливо надійні, безшумні та не створюють вібрацій, оскільки для їх роботи не потрібно механічної енергії [7].

Великі зусилля були спрямовані на використання нових матеріалів для розробки технології термоелектричних систем. У 1960-х роках були проведені найважливіші дослідницькі програми з використанням напівпровідникових матеріалів у цій галузі [8]. З моменту відкриття термоелектрики (ТЕ) у 1821 році Зеєбеком [9] дослідники намагалися зрозуміти та контролювати це явище. Пельтьє зробив саме це в 1834 році, відкривши протилежний ефект [10], а лорд Кельвін у 1851 році сформулював закони, які пов'язують ці два явища. У наступному столітті, в 1909 році, Едмунд Альтенкірх вперше правильно розрахував енергоефективність термоелектричного генератора, тепер відомого як показник ефективності (ZT), а два роки потому – ефективність термоелектрики в режимі охолодження.

У 1950 році Абрам Йоффе відкрив термоелектричні властивості напівпровідників, що відкрило нові перспективи для термоелектрики з показником ефективності ZT близько 1. Це значення все ще було низьким, але достатньо прийнятним [11].

# РОЗДІЛ 1.

# ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

## 1.1. Термоелектричний модуль

Для розширення використання термоелектрики було важливо виготовляти стандартні термоелектричні модулі різних розмірів, доступні для всіх. У 1959 році компанія General Electric почала комерціалізацію [12] термоелектричних модулів, що складаються з 36 пар телуриду вісмуту у плоскій об'ємній архітектурі. На сьогоднішній день існують десятки компаній по всьому світу, які виробляють термоелектричні модулі. Деякі з них перелічені у [13].

Термоелектричний елемент (ТЕЕ) – це пристрій, що складається з термоелектричних пар (напівпровідникові гранули $n-$ та $p-$типу), які електрично з'єднані послідовно та термічно паралельно, як показано на 1.1. Ці напівпровідники вставлені між керамічними пластинами. Термоелектричні напівпровідникові матеріали, які зазвичай використовуються в термоелектричних охолоджувачах, є сплавами телуриду вісмуту. Більше термоелектричних матеріалів доступно відповідно до необхідних застосувань, таких як телурид свинцю ($PbTe$), германій кремнію ($SiGe$) та сплави вісмут-сурми ($Bi - Sb$) [14; 15]. Найбільш часто використовуваним напівпровідниковим матеріалом є телурид вісмуту ($Bi_2Te_3$), який має різну щільність електронів. Типовий термоелектричний модуль містить набір напівпровідникових гранул $Bi_2Te_3$, що проводять більшу частину струму. Пара напівпровідників$n-$ та $p-$типів розташовані таким чином, що вони електрично з'єднані послідовно, але термічно паралельно [16].

Керамічні пластини забезпечують механічну цілісність, а також виступають як електричні ізолятори для охолоджуваних і нагрітих поверхонь. Пластини також забезпечують високу теплопровідність для передачі тепла з мі-

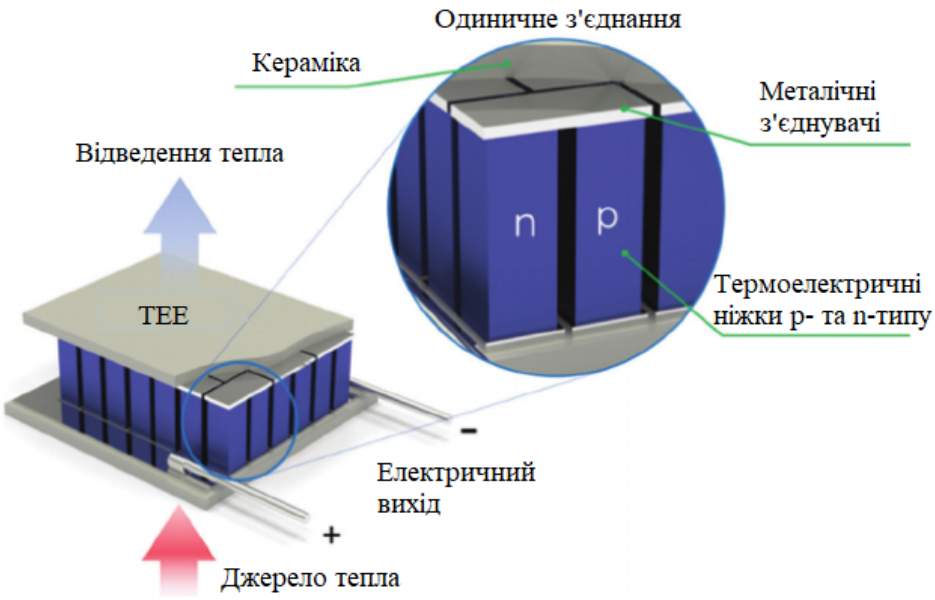



Рис. 1.1. Термоелектричний елемент [17]

німальним опором. Кераміка на основі оксиду алюмінію ($Al_2O_3$) зазвичай використовується через її низьку вартість та високий коефіцієнт продуктивності. Інші керамічні матеріали, такі як нітрид алюмінію ($AlN$) та оксид берилію ($BeO$), також можуть використовуватися [18].

Ця плоска об'ємна архітектура є найпоширенішою і комерціалізованою. Однак у деяких застосуваннях плоска форма не є практичною. Це пов'язано зі складністю адаптації джерела тепла до термоелектричного пристрою, що робить його дорожчим, важчим і громіздкішим. У зв'язку з цим досліджуються інші конструкції для подолання цих недоліків, хоча більшість з них, наприклад, циліндрична форма [19; 20], все ще перебувають на лабораторній стадії. Це предмет обмежених досліджень, на відміну від товстих і тонких плівок та гнучких термоелектричних пристроїв, які розробляються більш ефективно [21]. Детальніша інформація про корисність цих конструкцій представлена в наступних розділах.

Дві керамічні пластини служать опорою для модуля та електричною ізоляцією, але їх термічний опір погіршує ефективність модуля. Через це деякі дослідження запропонували концепцію термоелектричного генератора з прямим контактом (DCTEG), який характеризується тим, що одна з поверхонь модуля

безпосередньо піддається впливу джерела тепла, а інша поверхня знаходиться в прямому контакті з потоком охолоджувача [22; 23]. У літературі описано кілька технологій виготовлення термоелектричних модулів. Приклади включають літографію на фользі [24], процес lift-off [25], флеш-випаровування [26], випаровування тонкої плівки [27], фотолітографію та травлення [28], трафаретний друк [29], напилення [30], друк з диспенсера [31], техніку плазмового спікання іскрою [32], магнітне напилення постійним струмом (DC) [33] та процес друку [34].

Основною проблемою у розвитку термоелектричних генераторів є деградація початкових властивостей, спричинена термічною втомою, що, у свою чергу, викликано термічним розширенням і термічним шоком [35]. Ця деградація може бути як різкою, так і поступовою, і призводити до зменшення терміну служби та ефективності. Фактично, під час нормальної роботи термоелектричних пристроїв шунти періодично нагріваються і охолоджуються, що призводить до термічного розширення. Матеріали термоелектричних, що з'єднані з цими шунтами, можуть відчувати різні ефекти розширення від джерел температури, що призводить до збільшення напруги на межі між ними. Ці напруги, як правило, є основною причиною відмов механізму і, відповідно, головною причиною, чому матеріали термоелектричних не спікаються і не інтегруються в шунти.

## 1.2. Модулі термоелектричних та концепція ефекту Зеєбека

Модулі термоелектричних можуть використовуватися як для охолодження, так і для виробництва електроенергії, як показано на 1.2 - це пристрій на твердотілий стан, який може перетворювати тепло безпосередньо на електричну енергію, коли на нього накладено температурний градієнт [36]. Модуль ТЕ складається з масивів напівпровідників типу N та P, в яких, застосовуючи

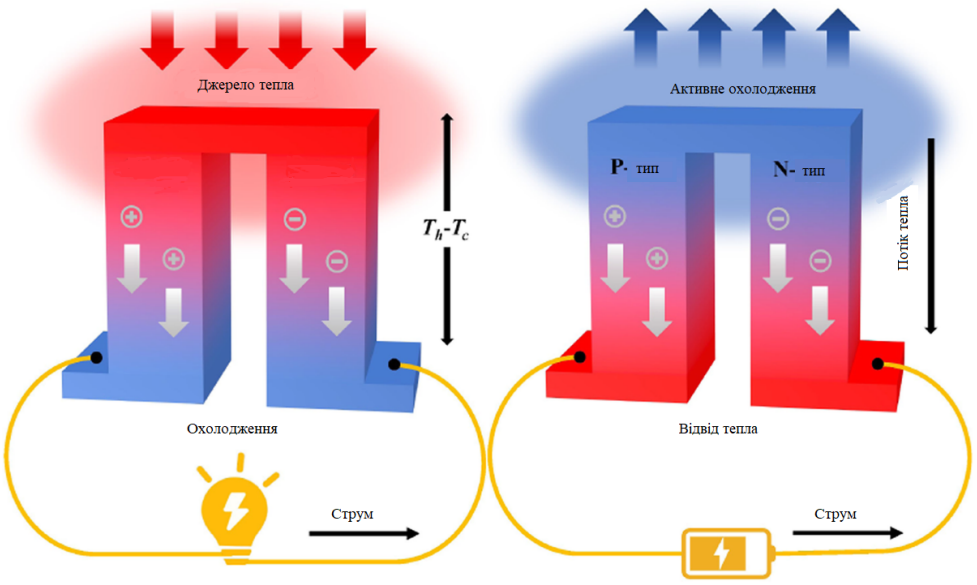



Рис. 1.2. Принцип роботи термоелектричного елемента у двох різних режимах роботи

джерело тепла на одному боці та охолоджуючий теплообмінник на іншому, виробляється електрична потужність і навпаки. Електрична потужність може бути перетворена на охолодження або нагрівання шляхом зміни напрямку струму [37].

Під час вибору ТЕЕ для застосування в різних умовах необхідно вибрати відповідний напівпровідник із прийнятними характеристиками в температурному діапазоні цієї умови [38]. Міра добротності ($Z$) - параметр, який загалом використовується для оцінки продуктивності матеріалу ТЕ:

$$Z = \frac{\alpha_{p,n}^2 \sigma_{p,n}}{\lambda_{p,n}} \tag{1.1}$$

Де $\alpha_{p,n}^2$ - коефіцієнт Зеєбека матеріалу типу $n$ або типу $p$. $\sigma_{p,n}$ - електрична провідність матеріалу типу $p$ або типу $n$ у Сіменах на метр, тоді як $\lambda_{p,n}$ - теплопровідність [38]. Загалом, для отримання максимальної ефективності важливою характеристикою термоелектричного матеріалу є безрозмірне вимірювання термоелектричної продуктивності міри добротності ZT [37].

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\lambda} \tag{1.2}$$

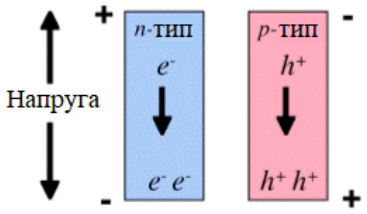



Рис. 1.3. Рух електронів та дірок у матеріалах типу $p$ та $n$-типу

Де $S$, $\sigma$, $T$ і $\lambda$ - це коефіцієнт Зеєбека, електрична провідність, абсолютна температура та теплопровідність, відповідно. Для отримання високої термоелектричної ефективності фігура заслуги повинна бути великою. У термоелектричному матеріалі є вільні електрони або дірки, які переносять як заряд, так і тепло. Електричний потенціал (напруга), що виникає внаслідок температурного градієнту, відомий як ефект Зеєбека, а константа пропорційності називається коефіцієнтом Зеєбека. Якщо вільні заряди позитивні (матеріал типу $p$), позитивний заряд буде накопичуватися на холодному кінці, який матиме позитивний потенціал. Так само, негативні вільні заряди (матеріал типу $n$) викликають негативний потенціал на холодному кінці [39]. На 1.3 показано рух електронів і дірок в матеріалах типу $p$ та типу $n$ відповідно через ефект Зеєбека.

## 1.3. Важливі параметри термоелектричного елемента

Параметри, які впливають на продуктивність пристроїв термоелектричних елементів (ТЕЕ), можуть бути фізичними або невідчутними. Найважливіші параметри оптимізації для ТЕЕ включають довжину ніжки елемента ТЕЕ, співвідношення площі ніжок між $n-$ і $p-$типами, заповнення, опір навантаження та відстань між модулями. Вплив різних геометрій ніжок на термомеханічну та енергетичну продуктивність термоелектричних пристроїв досліджується шляхом моделювання геометрії ніжок та аналізу за допомогою методу скінчен-

них елементів [40]. Оцінюються термальні напруження в ніжках, потужність, розподіл температур та коефіцієнт ефективності перетворення, і результати показують значні різниці в розмірах та розподілі термальних напружень в ніжках через зміни геометрій ніжок. Визначено різні параметри виведення для пристрою ТЕЕ як генерація електроенергії, теплова ефективність, струм, теплові та електричні поля тощо [41].

Також відзначено, що впливи ефективного коефіцієнта Зеєбека та варіації густини носіїв на продуктивність системи ТЕЕ зазвичай не враховуються, що призводить до переоцінки продуктивності генератора енергії в умовах сильного іонізаційного температурного регіону [42]. Тому дослідники запропонували та довели використання інструменту скінченних елементів для вирішення такої складності, де характеристики ТЕЕ та їх зв'язок з продуктивністю можуть бути добре проаналізовані. Крім того, досліджується поведінка генерації енергії від ТЕЕ, які піддаються тимчасовому джерелу тепла на гарячому боці та природній конвекції на холодному боці [43]. Наголошується, що моделювання ТЕГ в таких умовах є складним порівняно з ТЕЕ охолоджувачами через нелінійності та невідомі електричні струми в замкнутому контурі. Тому пропонується транзитна модель ТЕЕ, яка включає ефекти Зеєбека, Томсона, Пельтьє та Джоуля за допомогою методу скінченних різниць, і включення ефекту Томсона відіграє значну роль у точному передбаченні згенерованої потужності. Fateh та ін. використовували модель скінченних різниць для вивчення взаємозв'язків серед цих параметрів оптимізації для ТЕ-елементів, включених до теплообмінника вихлопних газів [44]. Різні дослідники дивляться на оптимальні параметри по-різному в залежності від методу, використаного у аналізі параметрів. Вплив геометричних особливостей на характеристики пристрою ТЕЕ досліджується за допомогою багатоцільових еволюційних алгоритмів. Параметри, які оцінюють геометричні особливості, включають довжину і форм-фактор елемента, тоді як робочі параметри включають зовнішнє навантаження і параметр температурного відношення. Вплив відношення теплопровідності, зовнішнього

навантаження, коефіцієнта провідності та фігури заслуги на вихідну потужність, ефективність та швидкість генерації ентропії передбачається для різних параметрів пристрою [45]. Також пропонується технічне рішення для відновлення тепла відводу від вибухових печей на основі ТЕЕ [46]. Вивчаються ефекти ключових параметрів, таких як довжина елемента ТЕ, температура промивання води від вибухових печей, коефіцієнт заповнення модуля ТЕ та довжина проходу потоку теплообмінника, на продуктивність пристрою ТЕУ.

Під час вивчення оптимального дизайну пристроїв ТЕЕ використовуються безрозмірні групи для належного визначення і представлення важливих параметрів пристрою ТЕЕ [47]. Згідно з цим дослідженням, оптимальний дизайн включає оптимальні параметри, такі як ефективність, поточний струм, потужність, геометрія або кількість термопар, та теплові опори теплообмінників. Вплив геометрії на термоелектричні властивості кремнієвих нанодротів на основі електронних зонних структур також досліджується, де виявлено, що термоелектричні властивості значно залежать від геометрії нанодротів, таких як різні розміри, форми та орієнтації. При зменшенні розміру нанодротів властивості ТЕ можуть бути покращені, і в результаті трикутні нанодроти зі стороною довжиною 1нм мають найкращі результати $ZT$ і можуть бути покращені до $1,5$ для $n-$типу і $0,85$ для $p-$типу нанопровідників. Дослідження властивостей ТЕ германієвих нанодротів ($GeNWs$) на основі електронних зонних структур також показує, що термоелектричні властивості значно змінюються в залежності від зонної структури $GeNWs$ різних розмірів, поперечних перерізів та орієнтацій. Крім того, також проводиться термодинамічний та термостресовий аналіз ТЕЕ для оцінки впливу геометрії штифта на продуктивність пристрою [48]. З використанням методу скінченних елементів встановлено, що теплова ефективність зростає для певної геометричної конфігурації пристрою ТЕЕ, а максимальний термострес в штифті зменшується незначно, що вказує на покращення терміну служби ТЕЕ.

Густина потужності (потужність, вироблена за одиницю площі) ТЕЕ сильно залежить від розміщення модулів ТЕЕ. Оптимізація розміщення модулів ТЕЕ та товщини їх розподільника для модулів ТЕЕ, прикріплених до прямокутної плити димової труби для відведення гарячих димових газів, також виконана [49]. Тому важливо знайти оптимальний інтервал модуля для системи ТЕЕ, використаної для відновлення тепла відходів, щоб забезпечити оптимальне виробництво електроенергії з системи. Перед використанням ТЕЕ необхідно дослідити теплопередачу в ТЕЕ. Деякі методи, такі як довговічні вихрові генератори, використовуються для покращення ефективності теплопередачі, а також вихідної потужності та термічної ефективності перетворення [50].

## 1.4. Термоелектричні матеріали

Відкриття термоелектричних (ТЕ) матеріалів спочатку обмежувало їх використання термопарами для вимірювання температури через їх дуже низьку ефективність [51]. Тільки в 1960-х роках, завдяки відповідним дослідженням термоелектричних напівпровідників, з'явилися нові застосування в галузі охолодження та генерації електроенергії. Від моменту відкриття термоелектричних напівпровідників до 1993 року показник якості (ZT) зазнав лише скромного покращення. Після цього теоретичні прогнози припустили, що ефективність ТЕ матеріалів можна значно покращити за допомогою наноструктурної інженерії [12]. Автори [52] теоретично і експериментально досліджували наноструктурування як ефективний спосіб зменшення негативної кореляції термоелектричних транспортних властивостей. Наприклад, 2D та 1D наноструктурування уповільнює дифузію фононів, що призводить до зниження теплопровідності, що, у свою чергу, підвищує ефективність термоелектричного генератора (TEG). Тому виник великий інтерес до наноструктурованих термоелектричних матеріалів.

Одночасно, використовуючи сучасні методи синтезу та характеристики, досліджувалися та розроблялися традиційні об'ємні матеріали, що містять наноструктуровані компоненти, з метою досягнення вищих показників [53]. Таким чином, на сьогоднішній день, показник ZT можна підвищити двома способами:

- Об'ємні зразки, що містять наноматеріали;
- Наноматеріали [54].

Варто зазначити, що маленькі (наноструктуровані) матеріали важко виготовити з високою точністю через високі вимоги до зразків на наномасштабі. Термоелектричні матеріали можна класифікувати на дві категорії: традиційні та нові матеріали.

Матеріал, який використовується в конструкції TEG або термоелектричного охолоджувача (TEC), відіграє важливу роль у контролюванні продуктивності цих пристроїв. Існує багато характеристик, що описують продуктивність цих матеріалів, щоб зробити їх придатними для використання у виробництві TEG-пристроїв. У цьому розділі будуть обговорюватися різні матеріали для TEG/TEC і критерії вибору цих матеріалів для використання у термоелектричній генерації електроенергії, а також для охолодження.

Для досягнення найкращої продуктивності термоелектричного модуля (TE), існують певні властивості матеріалу, що характеризують хороший термоелектричний модуль. Багато дослідників виконали низку робіт для визначення впливу цих властивостей на ефективність термоелектричних пристроїв. Наприклад, три різні методи прогнозування коефіцієнта Зеєбека модуля TEC використовуються для визначення властивостей і продуктивності TEE [46]. Один метод базується на експериментальних вимірах, тоді як інші два формулюються на основі математичних моделей. В основному, всі методи здатні надати корисні інструменти для проектування та побудови системи генерації TE. Деякі теплові та електричні властивості термоелектричних матеріалів, які визначають критерії вибору матеріалу для TEG/TEC, описані нижче.

Електронна теплопровідність термоелектричного матеріалу визначається перенесенням тепла дірками та електронами (($k_e$)), а також фононами, що проходять через кристалічну ґратку (($k_l$)). Основним чином, $k_e$ пов'язаний з електричною провідністю згідно із законом Відемана–Франца [55].

$$k = k_e + k_l k_e = L\sigma T = ne\mu \tag{1.3}$$

Де $L$ визначається як фактор Лоренца, рівний $2.4 \times 10^{-8}\mathrm{J}^2\mathrm{K}^{-2}\mathrm{C}^{-2}$ для вільних електронів.

Для досягнення високої термоелектричної ефективності, показник якості $ZT$ повинен бути великим. У 1.1 подано доступні матеріали для термоелектричних застосувань, класифіковані за температурним діапазоном разом із $ZT$ матеріалу. Оскільки високий $ZT$ вимагає низької теплопровідності, але високої електропровідності, закон Відемана-Франца виявляє внутрішній конфлікт матеріалів для досягнення високої термоелектричної ефективності. Для матеріалів з дуже високою електропровідністю (метали) або дуже низькою $k_l$, коефіцієнт Зеєбека самостійно визначає $ZT$, як видно з рівняння (12), де $(k_l/k_e) \ll 1$ [55]:

$$ZT = \frac{\alpha^2/L}{1 + \frac{k_l}{k_e}} \tag{1.4}$$

Ще одним параметром відносної важливості є коефіцієнт потужності, який зосереджується лише на електричній ефективності електронів, коли теплопровідність в двох теплових резервуарах може бути виключена.

$$Power factor = \sigma S^2 \tag{1.5}$$

Складність максимізації ZT та коефіцієнта потужності полягає в тому, що вищезгадані параметри, як правило, взаємозалежні. Тому виникає виклик розробки передових термоелектричних матеріалів з оптимізацією цих протирі-

чливих властивостей для збільшення ZT та коефіцієнта потужності. Поточні термоелектричні пристрої вважаються

- неефективними, коли $ZT$ близько до 1;
- здатними відновлювати відходяче тепло, коли $ZT = 2$;
- здатними забезпечувати ефективність холодильника, коли $ZT = 4/5$ [39].

Довгий час найвищим значенням $ZT$ було 1 для телуру бісмуту ($BiTe$), що відповідає ефективності приблизно $5 - 7$ відсотків для більшості застосувань, але значно зменшується при високих температурах гарячої сторони понад 230 градусів Цельсія.

Таблиця 1.1

Характеристика доступних матеріалів для термоелектричних елементів [1]

| Температура, $^{\circ}C$ | Тип | ТЕ матеріал | ZT (максимальне) |
|---|---|---|---|
| <150 | p | $Bi_2Te_3$ | 0.8 |
| | n | $Bi_2Te_3$ | 0.8 |
| 150-500 | p | $Zn_4Sb_3$ | - |
| | p,n | $PbTe$ | 0.7-0.8 |
| | p | $TeAgGeSb(TAGS)$ | 1.2 |
| 500-700 | p | $CeFe_4Sb_12$ | 1.1 |
| | n | $CoSb_3$ | 0.8 |
| 700-900 | p,n | $SiGe$ | 0.6-1.0 |
| | p | $LaTe$ | 0.4 |

Недавні досягнення в галузі матеріалів для термоелектричних генераторів показують, що для матеріалів з ZT>1 характерно зниження теплопровідності решткки в порівнянні з іншими матеріалами з низьким ZT [55]. Зменшення теплопровідності решткки сприяє підвищенню ефективності термоелектричних пристроїв і $ZT$, а також дозволяє повторно оптимізувати концентрацію носіїв заряду, що призводить до подальшого покращення $ZT$. З іншого боку, для досягнення практичних термоелектричних матеріалів з $ZT$ понад 2 можливе також підвищення коефіцієнта Зеєбека (S) без зменшення електричної провідності ($\sigma$) за допомогою двовимірного електронного газу (2DEG), що дозволяє

створювати практичні термоелектричні матеріали без використання токсичних важких елементів. Таблиця 1.2 наводить найбільш поширені сплави для термоелектричних застосувань через прогрес у дослідженні матеріалів. Наприклад, сплавлення $Bi_2Te_3$ з $Sb_2Te_3$ та $Bi_2Se_3$ дозволяє точне налаштування концентрації носіїв заряду зі зниженням теплопровідності решітки. Найбільш досліджуваними сплавами є підтипові композиції, що перебувають поблизу $(Sb_{0.8}Bi_{0.2})_2Te_3$, тоді як підтипові композиції біля $Bi_2(Te_{0.8}Se_{0.2})3$. При дослідженні термоелектричного матеріалу для відновлення тепла відходів за допомогою вдосконалених теплообмінників, дослідники [56] проаналізували теплообмінник, інтегрований з модулями термоелектричного $Bi_2Te_3$. Вони довели, що втрати потужності від повітряного вентилятора та рідинного насоса призводять до оптимальної конфігурації при проміжному потоку охолоджуваного повітря та гарячої рідини. Однак теплообмінники з термоелектричними $Bi_2Te_3$ можуть досягати питомих потужностей понад 40 Вт/л. Розроблено двовимірну числову модель системи ТЕГ з використанням наноструктурних напівпровідникових термоелектричних матеріалів з $BiSbTe$ та $Bi_2Te_3$. Для оцінки продуктивності розглядається ТЕГ з підтиповим наноструктурним матеріалом з $BiSbTe$ та підтиповим $Bi_2Te_3$ з 0,1 об.% наночастинок карбіду кремнію ($SiC$). Результати свідчать про збільшення генерованої потужності при збільшенні температурного перепаду.

Для виробництва електроенергії середньої температури (500–900 $K$) зазвичай використовуються матеріали на основі телуридів групи IV, такі як $PbT$e, $GeTe$ або $SnTe$. Сплави, зокрема з $AgSbTe_2$, призвели до кількох повідомлень про ZT $> 1$ як для підтипових, так і для підтипових матеріалів. Підтиповий сплав $(GeTe)_{0,85}$ $(AgSbTe_2)_{0.15}$, зазвичай називається TAGS, маючи максимальний $ZT > 1.2$, успішно використовувався у довговічних ТЕГ.

Для ТЕГ високої температури ($> 900$ K) використовуються сплави кремнію та германію для обох підтипових віток. ZT цих матеріалів дещо низький, голов-

ним чином для підтипового матеріалу через відносно високу теплопровідність решткі у структурі алмаза.

Таблиця 1.2

Характеристика доступних матеріалів для термоелектричних елементів [49]

| Назва матеріалу | Мол. формула | ТЕ Матеріал | $ZT_{max}$ |
|---|---|---|---|
| Порошок телуриду сурми (III) | $Sb_2Te_3$ | 99,9% залишкових металів на основі та 325 сітки | |
| Селенід сурми (III) | $Sb_2Se_3$ | 99,9% на основі залишкових металів | |
| Селенід вісмуту (III) | $Bi_2Se_3$ | | |
| Гранульований (розплавлений) селенід вісмуту (III) | $Bi_2Se_3$ | 99,9% на основі залишкових металів | |
| Порошок телуриду вісмуту (III) | $Bi_2Te_3$ | 99,9% на основі залишкових металів і сітки 325<br>- Сплави $Bi_2Te_3$ мають найвищий коефіцієнт $ZT$ для $n$- та $p$—типових систем ТЕ | - Приблизно до кімнатної температури (Охолодження)<br>- Відновлення відходів тепла до 200 °C |
| Телурид срібла (I) | $Ag_2Te$ | | |
| Телурид свинцю (II) | $PbTe$ | 99,9% на основі залишкових металів | |
| Селенід свинцю (II) | $PbSe$ | | |
| Вісмут антимонід | $BiSb$ | кристалічний матеріал ТЕ з кристалічною структурою, подібноюклітині, відомий як скадерит [52]. | Потенціал для нових напівпровідникових мікросхем, термоелектричних пристроїв |

Речовина цинк антимонід $Zn_4Sb_3$ також була описана як один з найефективніших ТЕ матеріалів з високою ефективністю, отриманою завдяки його надзвичайно низькій теплопровідності та електронній структурі, що властива сильно легованим напівпровідникам. Дослідження виявило, що $Zn_4Sb_3$ є ТЕ матеріалом з високим $ZT$ у діапазоні температур від 450 до $670K$ ($ZT = 1,3$ при $670K$), головним чином через його низьку теплопровідність. Інтеграція $CeO_2$ та $Dy_2O_3$ до $ZnO$ призводить до помітного збільшення електропровідності. Фактор потужності приблизно в 56 разів більший, ніж у $ZnO$ ($0,08E{-}4$Вт·м$^{-1}K^{-2}$ при $800^{\circ}C$). Додавання трохи меншої кількості $Dy_2O_3$ дуже ефективно покращує термоелектричні властивості $ZnO$.

Для охолодження нижче кімнатної температури використовують сплави $BiSb$ у $n-$типових відрізках, з'єднаних з $p-$типовими відрізками $(Bi,Sb)_2$ $(Te,Se)_3$. Відзначено, що погані механічні властивості $BiSb$ дозволяють покращити матеріали для низьких температур. За допомогою мікроелектромеханічних систем ($MEMS$) створюють кілька різних металів і термоелектричних матеріалів у тривимірній структурі для утворення ТЕЕ [55]. Він складається з 126 $n-$-типових та $p-$типових $(Bi,Sb)_2Te_3$ елементів ТЕ. Прилад продемонстрував хорошу ефективність з точки зору термічного контролю при роботі як охолоджувач, і портативної потужності при роботі як ТЕГ. 1.4 показує пристрій ТЕ, виготовлений із $BiSb$.

Орієнтовані термоелектричні тонкі плівки $p-Sb_2Te_3$ та $n-Bi_2Te_3$ з особливими наноструктурами також були синтезовані за допомогою простої вакуумної термічної евапораційної техніки, а $n-$ та $p-$типові елементи встановлені у паралельних та послідовних ланцюгах для створення прототипу. Провідність та коефіцієнт Зеєбека, які виступають як електричні транспортні властивості, та теплоперенос орієнтованих плівок були проаналізовані для отримання оптимізованих властивостей. Результати підтвердили, що введення наноструктур у плівки є ефективним вибором для отримання більш ефективно-

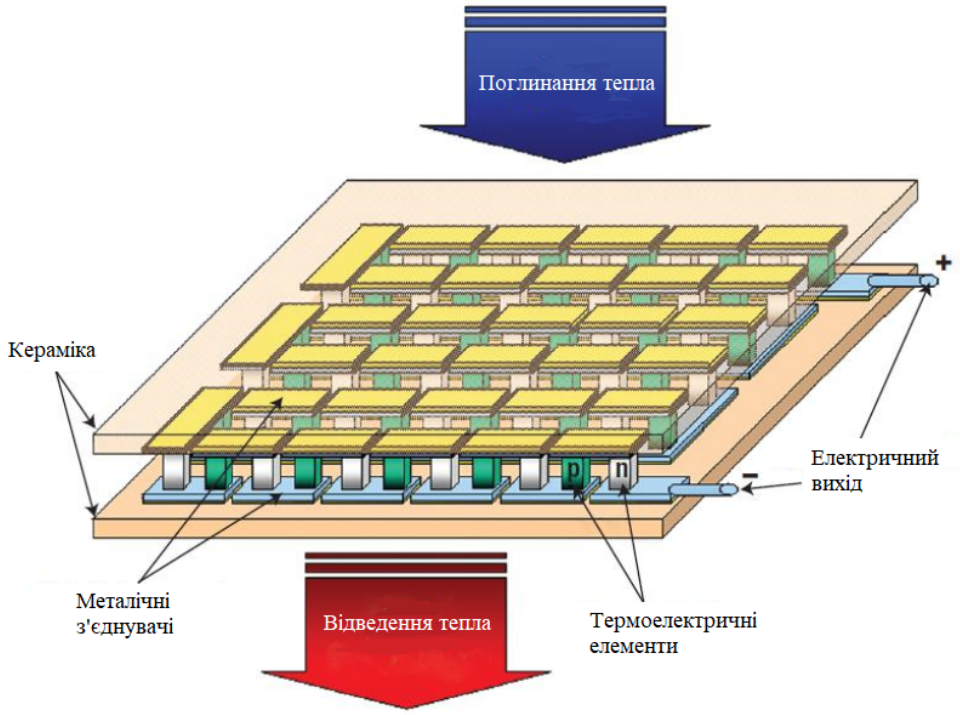



Рис. 1.4. Пристрій на основі $BiSb$ [55].

го мікропристрою ТЕ, оскільки охолодження та електрична вихідна потужність отримані більші, ніж у звичайних плівках.

Матеріали типу фононної склокристалічної ($PGEC$), запропоновані авторами [57], мають складну міжметалічну кристалічну структуру, яка надає матеріалу хороші електронні характеристики, подібні до кристалу, а водночас низьку теплопровідність, подібну до скла [58]. Зазвичай до категорії матеріалів PGEC відносять два типи матеріалів: клатрати і скаттерудити [59]. Серед інших ТЕ матеріалів, сплави типу напів-Гейслера привертають значну увагу своїми привабливими електричними транспортними властивостями, відносно високими коефіцієнтами Зеєбека та багатими комбінаціями елементів [60]. Крім того, вони мають міцні механічні властивості, добру термічну стабільність при високих температурах та різноманітні фізичні властивості [61]. Дослідники [62] запропонували фазу Зінтль як привабливого кандидата для термоелектричних матеріалів. Зазвичай це невеликі напівпровідникові матеріали з комплексною структурою. З тих пір було проведено кілька досліджень з використання цього

типу матеріалів, і найкращі значення ZT складали від 1 до максимального значення 1.5 [63].

Протягом останніх двох десятиліть, починаючи з відкриття першого керамічного термоелектричного матеріалу, було зроблено багато спроб отримати високоефективні термоелектричні матеріали для систем енергоконверсії [64]. Такі термоелектричні оксиди, як $Ca_3Co_4O_9$ ($ZT$ 1), є високоефективними термоелектричними матеріалами і екологічно безпечними, а також стійкими при високих температурах [65]. Інші оксиди, які можуть використовуватися при високих температурах без окиснення, також привертали значну увагу в останні роки [66]. Термоелектричні металічні халькогеніди мають високі електричні властивості та низьку теплопровідність, тому за використання передової наноструктуризації та інженерії зони провідності отримується покращений показник фігури заслуги ($ZT$). Крім того, халькогеніди легко обробляються в різноманітні типи структур, тому вони мають великий потенціал для покращення термоелектричних характеристик. Найвищі значення $ZT$, зафіксовані з молібденовим селенідом ($PbSe$), коливалися від 1.4 до 1.7 при 800–900  [67]. У випадку тину халькогенідів $Sn$ ($Se$, $Te$), числові значення $ZT$ понад 2.3 були отримані при 723–973  для монокристалічного $SnSe$, і близько 1.6 при 923  для матеріалів на основі $SnTe$. Ще однією перевагою є те, що ці матеріали мають низьку вартість і працюють при високих, а навіть середніх температурах. Однак їх низькі механічні властивості і низька теплостійкість, а також, у деяких випадках, наявність токсичних елементів (наприклад, $Pb$), обмежують їх використання в реальних застосуваннях.

З моменту відкриття провідних полімерів, великий інтерес проявляється до органічних термоелектричних матеріалів [68]. Вони легкі, гнучкі та підходять для застосування при кімнатній температурі, загалом з порівняно простими процесами виробництва порівняно з іншими матеріалами на основі напівпровідників. Полімери вроджено погані теплопровідники, що робить їх придатними для використання в термоелектриці, але їх низька електро-

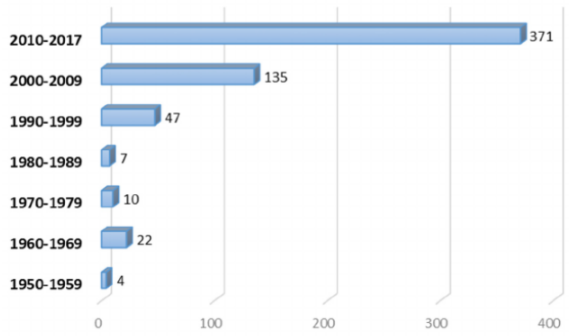



Рис. 1.5. Становище у галузі досліджень термоелементів за роками [76].

провідність, коефіцієнт Зеєбека і стабільність обмежили їх використання в термоелектричних застосуваннях [69]. Однак, порівняно з неорганічними ТЕ матеріалами, органічні або полімерні ТЕ матеріали мають кілька переваг, таких як потенційно низька вартість через велику кількість вуглецевих ресурсів, а також досить простий синтезуючий процес. Крім того, фізичні та хімічні властивості деяких полімерів можуть бути піддані досить широкому спектру модифікацій у їх молекулярних структурах [70]. Властивості полімерів та полімерних ТЕ композитів значно покращилися зі значеннями $ZT$ до 0.42 [71]. Варто відзначити, що метод гібридизації, який полягає в змішуванні всіх вже згаданих термоелектричних матеріалів, також дав результати [72].

Ще один матеріал, графен (вуглецеві атоми, які утворюють кристалічний двовимірний матеріал), викликав значний інтерес з моменту його відкриття у 2004 році, оскільки він має багато незвичайних термоелектричних та теплопереносних властивостей [73]. Недавнє дослідження повідомило про коефіцієнт термоелектричного фігури до $1,4$ з графеном та кластерами $C60$, синтезованими за допомогою хімічного парового відкладання ($CVD$) [74]. Ще одне теоретичне дослідження розкрило три пікові значення $ZT$ у 2.0, 2.7 та 6.1 при 300  з зігнутим з'єднанням наноріббонів графену [75]. Як показано на рисунках 1.5 та  1.6, пошук нових термоелектричних матеріалів стрімко зростає, але деякі категорії є більш привабливими, ніж інші.

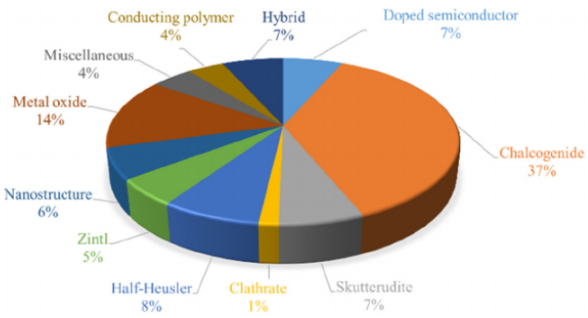



Рис. 1.6. Розподіл досліджень у галузі термоелементів з 1950 по 2017 рік [76].

## 1.5. Застосування термоелектричних елементів

Термоелектричні застосування класифікуються за двома ефектами, що характеризують процес, а саме ефектом Зеєбека, для будь-якого застосування, що генерує електрику з різницею температур, і ефектом Пельтьє, для будь-якого охолоджувального застосування, що працює за допомогою електричного струму. Останній випадок не розглядається в цій статті; представлені лише застосування, що генерують електрику.

Для генерації електрики з ТЕ-модуля потрібно мати температурну різницю між його гарячою і холодною поверхнею. Іншими словами, необхідно, щоб тепло, відновлене з гарячого джерела, розсіювалося в полупровідникові елементи p та n модуля, а потім до холодного джерела, яке зазвичай є середовище. Застосування ТЕГ можна класифікувати у три категорії, в залежності від характеру гарячого джерела:

- джерело тепла з радіоізотопами
- природне джерело тепла
- джерело відходів тепла

Застосування пристроїв на термоелектричній основі пов'язані з екологічно чистим охолодженням та виробленням енергії в промислових утилітах, засобах транспорту, військовій техніці, космічних додатках та медичних послугах. ТЕГ також знайшли застосування в біомасових газифікаторах для подальшого покращення відновлення тепла.

Пристрої на термоелектричній основі використовуються як для охолодження, так і для вироблення енергії з низькотемпературних джерел або як автономні системи перетворення тепла в електричну енергію, такі як зарядні пристрої для акумуляторів, які працюють за допомогою ТЕГ-модулів. Однак для цього потрібно використовувати методи максимізації потужності для акумулятора при різних градієнтах температури через термоелектричний модуль.

Радіоізотопний термоелектричний генератор (RTG) - це ядерний електричний генератор простого дизайну. Він не включає в себе процес злиття або ядерного розпаду, що потребувало б значних обмежень для системи, але природний розпад радіоактивного атома, зазвичай плутонію 238 у формі плутонію діоксиду 238PuO2. При їх розпаді радіоактивні атоми випромінюють тепло, частина якого безпосередньо перетворюється на електрику [77].

Перший RTG був розроблений в лабораторіях Маунда в 1954 році. Джерело тепла складалося з кулі діаметром 1 см, що містила 57 Ci (1,8 Wt) 210Po всередині нікелевого капсула, все це у контейнері з лакового скла. За допомогою хромель-константанових термопар "тепловий акумулятор"виробляв 1,8 мВт [78]. Три галузі - космічний домен, джерела живлення в віддалених районах та медичний домен - скористалися RTG, хоча дві останні галузі не розвиваються через ризики використання радіоізотопів.

Перший РТГ, запущений у космос Сполученими Штатами Америки, був $SNAP\ 3B$ у 1961 році, який працював на основі 96 г плутонію металу 238, на борту космічного апарата $Navy\ Transit\ 4A$ [79]. У 2010 році США запустили 41 РТГ на 26 космічних систем. Серед них були Галілео (запущений у 1989 році на Юпітер), Уліс (запущений у 1990 році як сонячний орбітальний), Кассіні (запущений у 1997 році на Сатурн), Нові горизонти (запущені у 2006 році для перельоту повз Плутон 2015 року) та робот Кюріосіті з Марської наукової лабораторії (встановлений на Марсі у 2012 році). Системи ядерних додаткових енергетичних установок ($SNAPs$) використовувалися для дослі-

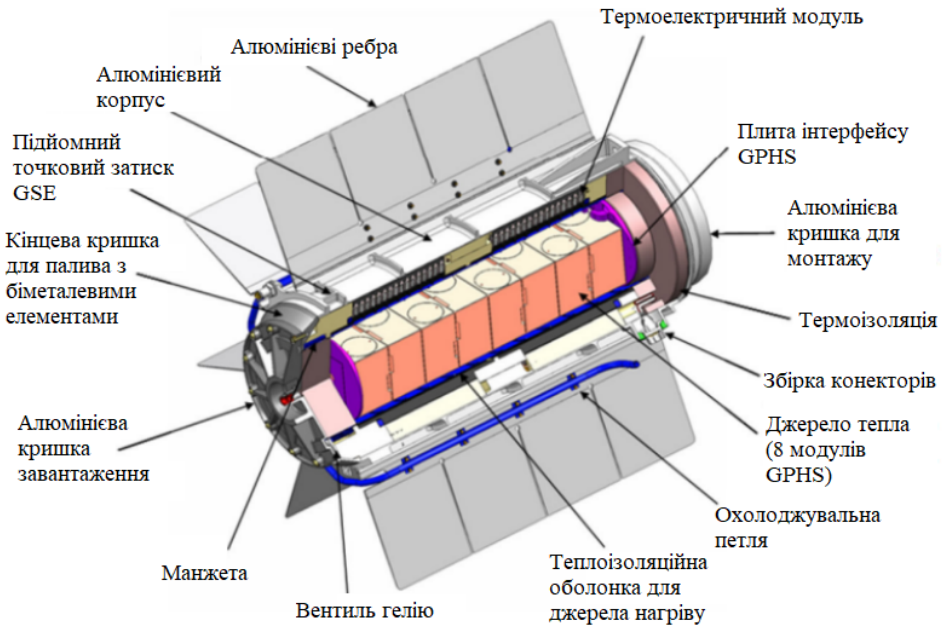



Рис. 1.7. Переріз багатофункціонального радіоізотопного термоелектричного генератора MMRTG [83]

джень, що подорожували далеко від Сонця, умови, коли сонячні панелі стають неефективними [80].

РТГ, використані в американській космічній програмі, спочатку включали матеріали на основі $SiGe$ ТЕ, встановлені в Генеральному тепловому джерелі - Радіоізотопному термоелектричному генераторі ($GPHS - RTG$), пізніше їх замінили свинцево-телурідні сплави, або $TAGS$, які використовувалися в мультимісійних РТГ ($MMRTGs$), показаних на рисунку 1.7. Цей $MMRTG$ був розроблений, в рамках програми підвищеного $MMRTG$ або $eMMRTG$ [81], з використанням нових скаттерудитних термоелектричних матеріалів для досягнення вищої ефективності та нижчої швидкості деградації, що є важливим для довгострокових місій до зовнішніх планет [82].

Один з перших земних застосувань РТГ відбувся у 1966 році за ініціативи ВМС США для живлення екологічного обладнання на Фейрвей Рок, невеликому необжитому острові в Алясці. РТГ використовувалися на цьому місці до 1995 року. Ці системи були розроблені для забезпечення живлення обладнання, яке потребує стабільного та надійного джерела живлення протягом кількох років без обслуговування. Прикладами є джерела живлення для систем, роз-



Рис. 1.8. Радіоізотопний термоелектричний генератор (РТГ), використовуваний для живлення маяків та навігаційних буїв.

ташованих в ізольованих або важкодоступних середовищах, таких як маяки, навігаційні маяки та метеорологічні станції. Так само між 1960 та 1980 роками збудовано багато безпілотних маяків та навігаційних маяків, обладнаних близько 1000 РТГ (Рисунок 1.8). Усі РТГ давно вичерпали свій 10-річний термін служби і потребують екстремальних заходів щодо їх розбирання через їх статус як потенційно небезпечного джерела радіоактивності і ризику використання їх у терористичних актах. Очевидно, всі дослідження та розробки в цій галузі були припинені через вже згадані ризики.

У 1966 році в маленьких плутонієвих елементах (дуже малих РТГ, живлених $Pu_{238}$) були використані в імплантованих кардіостимуляторах для забезпечення дуже довгого терміну служби батареї, як показано на рисунку 1.9. У 2004 році близько 90 з них все ще були використані. Багато компаній виробляли ядерні кардіостимулятори, включаючи $ARCO$ $(Perma - grain)$, $Medtronic$ $(Laurens - Alcatel)$, $Gulf\ General\ Atomic$, $Cordis$ $(Telektronic, Accux)$, $American\ Optical$, $Technologie\ Biocontrol$ $(Coratomic)$ та $Medical\ Devices, Inc$ $(MDI)$. Після розробки літієвих батарей попит на ядерні батареї впав [84].

Пуїє, у 1840 році, використав ефект Зеєбека для створення термоелектричного елемента зі звареними парами бісмуту та міді. Два паяння були погружені в дві посудини: одну з розплавленим льодом, а іншу з гарячою

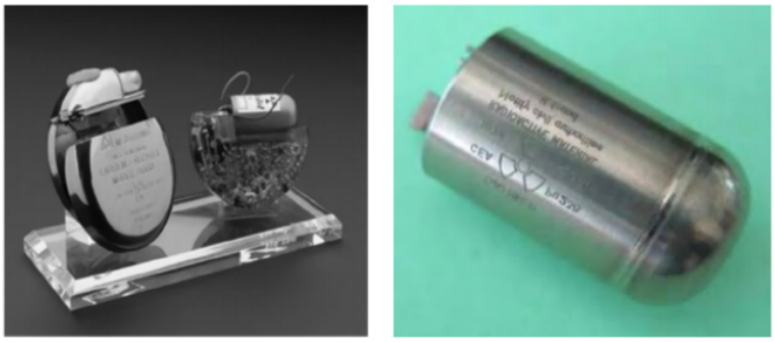


Рис. 1.9. Ліворуч - кардіостимулятор, праворуч - батарея РТГ.

водою. Цей апарат, який забезпечував постійне динамічне електропостачання, був використаний автором для вивчення загальних законів струмів.

У той же час було побудовано кілька прототипів термоелектричних батарей, а навіть комерціалізовано, з різними розмірами та матеріалами для різних цілей. Наприклад, батарея Оерстеда і Фур'є, яку вони розробили для своїх досліджень, термопара Румкорфа (1860), яку живили газом і охолоджували водою, та велика батарея Кламонда (1879), яка була першою термоелектричною батареєю, живленою вугіллям або деревиною, і яка могла б бути використана в промисловості, з висотою 2.50 м та діаметром 1 м. Її максимальна потужність складала 192 Вт, при 54 вольтах та 3.5 амперах. Варто відзначити, що найвизначнішим досягненням був термомультиплікатор Меллоні, побудований у 1830 році, який був приладом для виготовлення дуже невеликих кількостей чутливого тепла. Батарея складалася приблизно з 10 пар бісмут-сурм'янцевих пар, які були пов'язані з гальванометром Нобілі. Цей прилад був настільки чутливим, що стрілка гальванометра відхилялася від наявності природного тепла людини, розташованої на відстані 10 м від батареї.

У сучасний час термопари або ТЕГ-термоелектричні генератори призначені для постачання енергії автономним датчикам, встановленим в віддалених місцях, які піддаються суворим природним умовам, наприклад, дуже низьким температурам і важкодоступним місцям, де звичайні відновлювані джерела енергії, такі як сонячна і вітрова енергія, регулярно недоступні. Тепло зазвичай постачається безполум'яним каталітичним пальником [85]. Кілька виробників



Рис. 1.10. Gentherm газовий ТЕГ.

термоелектричних генераторів, живлених природним газом (Рис. 1.10), встановлені у більш ніж 55 країнах. Наприклад, компанія Gentherm виробляє ТЕГи з потужністю від 15 до 550 Вт. Ці генератори в основному використовуються на морських платформах, вздовж трубопроводів, на великих висотах або поруч із свердловинами. Іншим прикладом є компанія *Farwest Corrosion Control*, яка виробляє та встановлює ТЕГи для катодного захисту від корозії трубопроводів і вже встановила більше 15 000 генераторів у 51 країні.

Кілька продуктів, призначених для використання громадськістю, були випущені на ринок. Один з них — радіоприймач на термоелектричних елементах, що працює від тепла свічок (1990 рік), використовує тепло від свічок для живлення радіоприймача за допомогою ТЕ модуля $FeSi_2$. Ці застосування стали застарілими з появою інших, більш практичних технологій, але, незважаючи на це, все ще з'являються більш специфічні застосування, такі як *CampStove*, показаний на рисунку. Це пристрій, призначений для загального використання під час кемпінгу, спалює деревину для вироблення 2 Вт, 0.4 А та 5 В електроенергії за допомогою термоелектричного генератора, до якого підключення електричних пристроїв здійснюється через $USB$—порт.

Оскільки тепло людського тіла є природним і стабільним, його можна використовувати для постачання електроенергії у дуже конкретних застосуваннях, таких як медичні [86; 87]. Людське тіло випромінює приблизно 100 Вт тепла у стані спокою, і 525 Вт під час фізичних зусиль [88].



Рис. 1.11. Пристрій, призначений для загального використання під час кемпінгу, спалює деревину для вироблення електроенергії за допомогою термоелектричного генератора

З 2001 року було проведено кілька досліджень [89] щодо носимих термоелектричних генераторів ($WTEG$) з метою заміни літієво-іонних акумуляторів [90] як джерела живлення для портативних пристроїв, оскільки глобальний ринок портативних технологій стрімко зростає, що досяг понад 34 мільярдів доларів США до 2020 року і понад 78 мільярдів доларів США до 2021 року [91]. $WTEG$ класифікуються згідно з їх жорсткою або гнучкою (розширюваною чи ні) [92] архітектурою в $2D$ або $3D$ конфігураціях [93], або згідно з матеріалами їх складових термоелектричного компоненту, які можуть бути неорганічними, органічними або гібридними [94].

Автори [95] опублікували цікавий огляд $WTEG$, зосереджений на твердих і гнучких типах термоелектричних генераторів. Вони прийшли до висновку, що стиль носимих термоелектричних генераторів є вже досконалим, і що основна турбота полягає в покращенні ефективності генератора і зробленні його тоншим та більш гнучким. Ці автори провели обширні дослідження твердих термоелектричних генераторів. Вони розробили різні продукти WTEG, що використовують тепло тіла, такі як бездротова система електрокардіографії, вбудована у офісну сорочку. Цей продукт працював на 17 невеликих термоелектричних модулях, вбудованих у передню частину сорочки, як показано на рисунку 1.12. Вони перетворювали природний тепловий потік тіла в електричну енергію від 0.8 до 3 мВт, в залежності від фізичної активності людини [95].

Однією з провідних компаній у цій галузі є $IMEC$ (Бельгія), яка працює над термоелектричним генеруванням від людського тіла з 2000-х років з




Рис. 1.12. Носимий термоелектричний генератор ($WTEG$), інтегрований у сорочку [95].



Рис. 1.13. TEG забезпечує електроживлення системи ЕЕГ, встановленої на розтяжній головній пов'язці [96].

метою забезпечення електроживленням електронних систем охорони здоров'я. $IMEC$ та $Holst\ Centre$ розробили декілька бездротових сенсорів, таких як система отримання електроенцефалограми ($EEG$), що працює від енергії тіла і виробляє 2–2.5 мВт потужності та носиться як головна пов'язка, як показано на рисунку 1.13. Вони також розробили бездротовий пульсоксиметр (2006), який повністю працює від годинника в стилі ТЕГ з використанням комерційних термопар $Bi_2Te_3$, як показано на рисунку 1.14, і в якому генератор розвиває близько 89 мкВт потужності [96].

Перший термоелектричний наручний годинник, який використовує тепло тіла для виробництва електроенергії, був випущений компаніями $Seiko$ та



Рис. 1.14. Бездротовий пульсоксиметр [96].

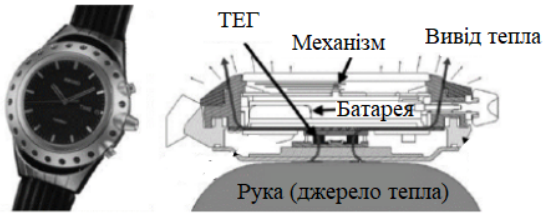



Рис. 1.15. Годинник *Seiko*.

*Citizen* у 1999 році. Годинник *Seiko* (рис. 1.15) виробляв 22 мкВт електроенергії та відкриту напругу 300 мВ з ефективністю приблизно 0.1%. Іншим прикладом є браслет *Dyson TE* (2012), показаний на рис. 1.16, який, використовуючи тепло тіла, заряджав вбудований акумулятор для зарядки мобільного телефону або будь-якого іншого мобільного пристрою.

Через недоліки жорстких модулів, а саме високий тепловий опір між шкірою та термоелектричним генератором (ТЕГ), гнучкі модулі є більш придатними для генерації енергії з тепла тіла, оскільки вони можуть адаптуватися до форми тіла, що збільшує корисну поверхню для захоплення тепла та знижує

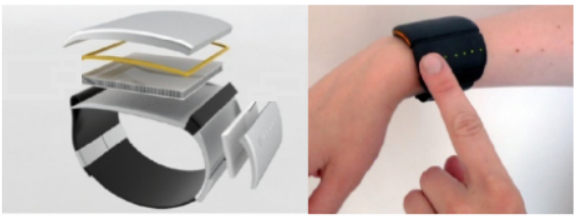


Рис. 1.16. Браслет *Dyson*.

тепловий контактний опір (ТКО) [97]. Автори [86] розробили гнучкий і носимий мікротермоелектричний генератор, що складається з масиву з 100 термопар на основі тонкоплівкових $Sb_2Te_3$ та $Bi_2Te_3$, призначених для живлення електронних додатків з дуже низьким споживанням енергії у середовищі для підтримки життя ($AAL$). Найкращий отриманий результат становив 430 мВ у розімкнутому колі та електричну вихідну потужність до 32 нВт при $40^{\circ}C$. Автори [98] виготовили гнучкий ТЕГ у формі тканини за допомогою технології 3D-друку, що складається з 20 термопар і має товщину 0.5 мм, як показано на рисунку 1.17. ТЕГ, при застосуванні до людського тіла, генерував електричну потужність у 25 мВ при температурі навколишнього середовища $5^{\circ}C$.

Новий підхід був представлений авторами [99], який використовував стандартні стрижні, з'єднані розтяжним низькоопірним евтектичним сплавом галію та індію ($EGaIn$), все в гнучкому пакеті з еластомеру, як показано на рисунку 1.18. Автори повідомили про коефіцієнт корисної дії ($ZT$) у 0.35, що, за їх твердженням, є кращим, ніж у будь-якого іншого подібного пристрою, описаного у відкритій літературі. Автори [100] представили м'який і розтяжний термоелектричний генератор (ТЕГ) зі здатністю до розширення, щоб дослідити інтеграцію цього ТЕГ у носимі технології. Усі проведені дослідження до цього часу свідчать про те, що цей варіант є життєздатним лише при помірних температурах, тобто, зокрема, у приміщенні, і це обмежує його застосування разом з високою вартістю ТЕ модулів [101].

Автори [103] опублікували огляд останніх досягнень у галузі носових термоелектричних генераторів з неорганічних, органічних та гібридних матеріалів. Автори зробили висновок, що неорганічні термоелектричні матеріали залишаються переважними через своє високе значення $ZT$ ( 1), але невигідними через їх рідкість, токсичність і непрактичну жорсткість. Органічні термоелектричні матеріали мають високу гнучкість і містять нетоксичні елементи, але їхнім недоліками є низька стабільність на повітрі і складність синтезу. Вони повідомили, що гібридні термоелектричні матеріали є рішенням для жорсткості

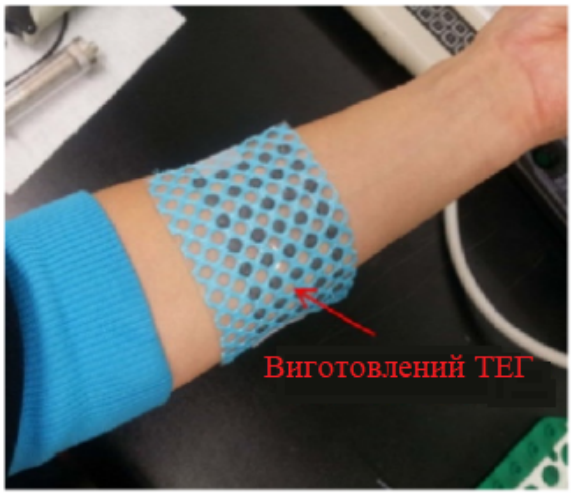



Рис. 1.17. Гнучкий ТЕГ, виготовлений за допомогою технології друку диспензером [102].

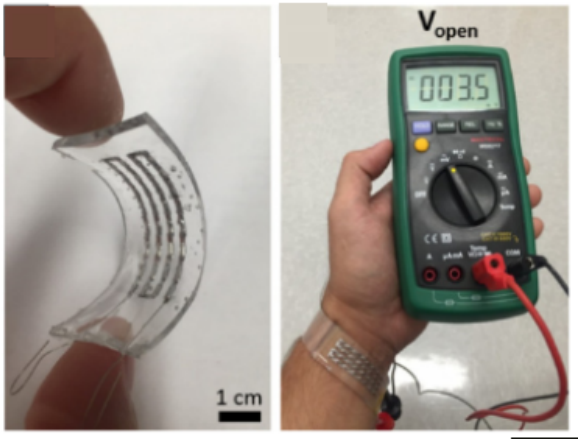



Рис. 1.18. Гнучкий пристрій та конфігурація тестування: зліва гнучкий пристрій, що тестується, справа напруга відкритого кола при кімнатній температурі [99].

неорганічних термоелектричних матеріалів та низької ефективності органічних термоелектричних матеріалів. Ці гібридні термоелектричні матеріали підходять для портативних носових термоелектричних генераторів. Автори [104] представили огляд, спрямований на останні досягнення в галузі термоелектричних матеріалів, що стосуються плівкових і волокнистих матеріалів для гнучких, носових застосувань. Вони зробили висновок, що ці застосування в кінцевому підсумку стануть реальністю завдяки розвитку технологій підготовки плівок або волоконних ніг і появі моделей терморегуляції людини для проектування носових пристроїв та їхньої інтеграції з іншими пристроями для конвертації енергії відновлюваної енергії.

Сонячні термоелектричні генератори (СТЕГ) - це системи, призначені для відновлення тепла від сонячної радіації та його перетворення в електроенергію за допомогою термоелектричного генератора (ТЕГ). Вони стають технологічною альтернативою і конкурують з домінуючими сонячними фотоелектричними системами, незважаючи на їхню низьку ефективність порівняно з фотоелектричною технологією [105]. СТЕГ класифікують за типом оптичних датчиків, використовуваних: концентратора або без нього. Оптичні концентратори зазвичай є циліндричними лінзами, лінзами Френеля, параболічними дзеркалами, плоскими дзеркалами або параболічними концентраторами. Неконцентровані рішення обмежені до плоских пластинних колекторів, що евакуйовані або не евакуйовані, та вакуумних труб [106]. Дослідники [107], у недавньому огляді, повідомили, що використання оптичних концентраторів, поєднаних з тепловими трубками, покращує ефективність сонячних термоелектричних генераторів (STEG).

Перше дослідження сонячної термоелектричної енергії сягає кінця 19 століття, із патентом Вестона 1888 року, який поєднував термопару (ТЕГ) з дзеркалом або лінзою для фокусування сонячної радіації на гарячих з'єднаннях та акумулятором. У 1910 році *Sun Electric Generator Company* опублікувала заяви щодо функціонування сонячного термоелектричного генератора. Перші

експериментальні дані про пристрій СТЕГ були опубліковані Коблентцом у 1922 році, де описувалася ефективність менше 0.01%. Більше прогресу було досягнуто в 1954 році щодо пристрою СТЕГ, розробленого Телкесом [108], який продемонстрував ефективність оптичних концентраторів в плоскій сонячній енергетичній установці 0.63% і 3.35% при 1-му і 50-ти сонцях (1 сонце = 1000 Вт/м$^2$), відповідно. Використовувалися сплави типу $ZnSb$ у поєднанні з від'ємними бісмутовими сплавами. Найбільш значні дослідження сонячних термоелектричних генераторів (СТЕГ) узагальнені нижче. Дослідники [109] провели теоретичне і експериментальне дослідження щодо інтеграції термоелектричних модулів у сонячні вакуумні трубчасті обігрівачі ($SHP-TE$), як показано на рис. 1.19. Їхні експериментальні дані показали електричну ефективність на рівні 1%, що трохи нижче, ніж у системи з органічним циклом Ренкіна, але, за словами авторів, система $SHP-TE$ є простою, не має рухомих компонентів, і її блоки легко замінити. Підтримуючи той самий принцип, було здійснено ще одне креативне дослідження з використанням параболічного сонячного концентратора [110; 111].

Дослідники [112] використовували наноструктурні термоелектричні матеріали для розробки сонячних плоских панелей-термогенераторів, показаних на рис. 1.20. Ці ТЕ досягли максимальної ефективності на рівні $4,6\%$ за умови інтенсивності опромінення 1 кВт/м$^2$. Ефективність була на сім-вісім разів вищою, ніж найкраще значення, що раніше повідомлялося для плоского екрану.

Дослідники [113] поєднали комерційний модуль $Bi_2Te_3$ з параболічним концентратором (сонячна концентрація 66—ти сонць). Була виміряна ефективність системи на рівні 3%, а вихідна потужність досягала 1.8 Вт. Дослідники [114] запропонували новий дизайн колектора для сонячного концентрованого термоелектричного генератора. Система мала електричну ефективність 1.45% і максимальну оптичну ефективність 93.61%. Дослідники [115] оцінили прототип, складений з концентрованого сонячного термоелектричного генератора (СТГ) з Френелівською лінзою (рис. 1.21). Їхні результати показали, що найвища

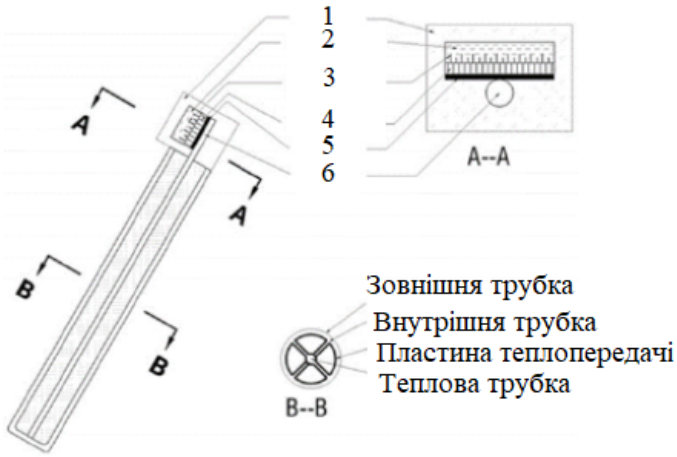



Рис. 1.19. Схематична діаграма інтегрованої системи сонячного теплового каналу/термоелектричного (SHP-TE) [109].




Рис. 1.20. Малюнок однієї комірки STEG, що складається з пари термоелектричних елементів типу p та n [112].

можлива ефективність СТГ може досягати 9.8%, 13.5% і 14.1% для сплавів $Bi_2Te_3$, скутерудиту та срібла-сурми-свинцю-телуріду ($LAST$) відповідно.

Фотовольтаїчні та термоелектричні системи - це єдині процеси, що безпосередньо перетворюють сонячну енергію в електричну енергію [116]. Деякі дослідження були проведені щодо гібридних фотовольтаїчно-термоелектричних систем [117] та концентрованих фотовольтаїчних ($CPV$) - термоелектричних систем [118]. Ще одна гібридна система полягає в прямому з'єднанні сонячного нагрівача води з термоелектричним модулем з метою покращення загальної продуктивності системи, що виробляє тепло та електрику одночасно [119]. Однак їх поєднання складне через їх протилежні характеристики, і ефективна

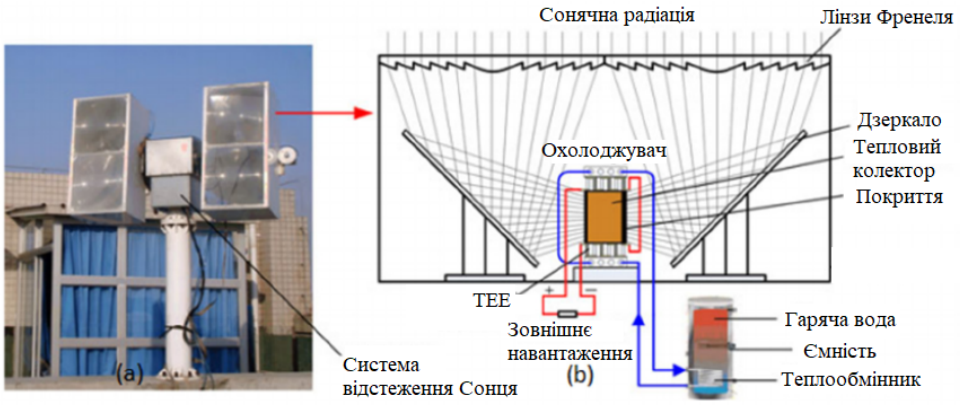



Рис. 1.21. Концентруючі сонячні термоелектричні генератори (CTG): (a) Експериментальний прототип системи концентруючого сонячного термоелектричного генератора; (b) Деталі блоку CTG [107].

інтеграція двох систем є важливою [120]. Дослідники [121] визначили різні конфігурації гібридної системи, яка поєднує фотовольтаїчні концентратори ($CPV$) та термоелектричні генератори (ТЕГ), і сформулювали рекомендації для майбутніх досліджень. Автори повідомили, що інтегровані CPV-ТЕГ-базові сонячні теплові системи досягають вищих електричних і теплових результатів, ніж системи з не концентрованими PV-ТЕГ. Дослідники [122] порівняли гібридну фотовольтаїчно-термоелектричну (PV-TE) систему, в якій використовувалася мікроканальна теплова трубка разом із виробництвом електроенергії PV. Результати показали, що електричні ефективності гібридної PV-TE системи були на близько 14% вище, ніж ті, які були отримані з PV системи.

Дослідники [123] побудували гібридний модуль, що складається з тонкоплівкового термоелектричного модуля та фотовольтаїчного модуля. Цей гібридний модуль фільтрував світло через інфрачервоний фільтр (гаряче дзеркало), допускаючи лише світло, яке сприяло фотовольтаїчному перетворенню. У той же час відбите світло фокусувалося на теплій стороні термоелектричного модуля за допомогою лінзи. Загальна напруга без навантаження гібридного термо-фотовольтаїчного генератора показала збільшення на 1,3% порівняно з фотовольтаїчним модулем сам по собі. Щодо гібридних систем $TPV/TE$, термофотовольтаїчні елементи ($TPV$) здатні перетворювати інфрачервоне випромінювання в електрику. Вони складаються з джерела тепла, випромінювача,

фільтра та фотоелектричних (PV) клітин [124]. На відміну від фотовольтаїчних сонячних панелей, TPV-клітини освітлюються випалювальними джерелами. Оскільки радіаційна потужність цих джерел може бути набагато вищою, ніж та сонця, електрична потужність TPV-клітин набагато вища за ту, яку мають сонячні елементи, з ефективністю 24.5% [125]. До цього часу було проведено кілька досліджень інтегрованих $TPV/TE$систем. Дослідники [126] повідомили, що ефективність інтегрованої системи з $TPV$ $GaSb$-клітинами та ТЕГ перевищувала ту, яка була в індивідуальних $TPV$ та $TE$. Через це гібридна система $TPV/TE$ є цікавою альтернативною системою, і в майбутньому потрібні подальші дослідження [127]. Основна проблема з гібридними системами полягає в досягненні оптимальної гібридизації. Це означає забезпечення того, що сума максимальних потужностей, які окремо виробляються фотовольтаїчними та термоелектричними системами, дорівнює потужності, яку виробляє гібридна система [128].

## 1.6. Основні рівняння термоелектрики

Рівняння теплопередачі у термоелектричному аналізі:

$$\rho \mathrm{C} \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot q = \dot{q} \tag{1.6}$$

та закон збереження електричного заряду:

$$\nabla \cdot \left( J + \frac{\partial D}{\partial t} \right) = 0 \tag{1.7}$$

зв'язані між собою за допомогою набору термоелектричних конститутивних рівнянь:

$$q = [\Pi] \cdot J - [\lambda] \cdot \nabla T, \tag{1.8}$$

$$J = [\sigma] \cdot (E - [\alpha] \cdot \nabla T) \tag{1.9}$$

конститутивне рівняння для діелектричної середовища:

$$D = [\varepsilon] \cdot E \tag{1.10}$$

де:

$\rho =$ густина, кг/м$^3$

С = питома теплоємність, кг/м$^3$

$T =$ абсолютна температура, К

$\dot{q} =$ тепло, створене за одиницю об'єму, Вт/м$^3$

$q =$ вектор теплового потоку, Вт/м$^2$

$J =$ вектор густини електричного струму, А/м$^2$

$E =$ вектор інтенсивності електричного поля, В/м

$D =$ вектор потоку електричної густини, Кл/м$^2$

$[\lambda] =$ матриця теплопровідності, Вт/м $\cdot$ К

$[\sigma] =$ матриця електропровідності, См/м

$[\alpha] =$ коефіцієнт матриці Зеєбека, В/К

$[\text{П}] = T[\alpha] =$ Коефіцієнт матриці Пельтьє, В

$[\varepsilon] =$ матриця діелектричної проникності, Ф/м

У відсутності змінюваних у часі магнітних полів електричне поле $E$ є потенціальним ($\nabla \times E = 0$) та може бути отримане з електричного скалярного потенціалу $\varphi$:

$$E = -\nabla\varphi \tag{1.11}$$

Підставляючи рівняння (1.8)-(1.11) в рівняння (1.6)-(1.7) отримаємо систему зв'язаних рівнянь термоелектрики:

$$\rho C\frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot ([\Pi] \cdot J) - \nabla \cdot ([\lambda] \cdot \nabla T) = \dot{q} \tag{1.12}$$

$$\nabla \left( [\varepsilon] \cdot \nabla \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right) + \nabla \cdot ([\sigma] \cdot [\alpha] \cdot \nabla T) + \nabla \cdot ([\sigma] \cdot \nabla \varphi) = 0 \tag{1.13}$$

У рівнянні (1.12) термін генерації тепла $\dot{q}$ включає електричну потужність, витрачену на Джоулеве нагрівання $J \cdot E$ та на виконання роботи проти полів Зеєбека $[\alpha]\nabla T$. Слід зауважити, що струм зміщення $\frac{\partial D}{\partial t}$, пов'язаний з ефектами ємності, включений до системи рівнянь для повноти, хоча він може не відігравати значної ролі в термоелектричних застосуваннях, якщо розглядаються швидкі перехідні процеси [129].

## 1.7. Висновки до розділу 1

У сучасному світі зростає усвідомлення необхідності переходу до альтернативних джерел енергії. Це зумовлено складною ситуацією з використанням викопних палив, які не лише мають обмежені запаси, але й значно забруднюють навколишнє середовище. Викиди вуглекислого газу та інших шкідливих речовин сприяють змінам клімату, що створює серйозні ризики для екосистем і людства в цілому. Відтак, важливо шукати екологічно чисті та ефективні альтернативи для задоволення енергетичних потреб.

Однією з перспективних технологій є термоелектричні елементи, які дозволяють перетворювати теплову енергію в електричну безпосередньо. Ця технологія має значний потенціал для використання в різних галузях, таких як електроніка, автомобілебудування, та в системах відновлюваної енергетики.

Особливість використання термоелектричних генераторів для подачі електричного струму з будь-яким невеликим значенням температурної різниці і в широкому температурному діапазоні зробила їх основним рішенням для деяких енергетичних проблем, що стосуються виробництва електроенергії та відновле-

ння тепла в статичний та невиробничий спосіб, навіть в умовах екстремального навколишнього середовища. Низька ефективність цієї технології перетворення обмежила її розвиток, за винятком певних секторів, де переваги ТЕГ є більш вигідними порівняно з іншими технологіями. Використання термоелектрики в різних лабораторних і промислових секторах призвело до появи різних точок зору. Вона досягла значного успіху в деяких застосуваннях і повного невдачі в інших. Поточні дослідження термоелектричних генераторів зосереджені на розробці нових ефективних термоелектричних матеріалів для подолання недоліків міжзв'язаних електричних і теплових властивостей цих матеріалів, а також на нових конструкціях термоелектричних генераторів, які дозволяють краще інтегруватися в енергетичні системи, з точки зору ефективності і екологічного впливу. Інтерес до цієї технології був оживлений завдяки нанотехнологіям, які дозволили перейти історичний бар'єр $ZT < 1$, що призвело до експоненційного зростання публікацій у цій області.

Для якісного використання всього наявного потенціалу термоелектричних елементів потрібна точна комп'ютерна модель, яка дозволить проводити оптимальні проєктування під конкретні задачі. Така модель повинна бути добре калібрована за експериментальними даними, щоб забезпечити її адекватність та надійність. Комп'ютерні моделі відіграють критичну роль у дослідженнях і розробках, оскільки вони дозволяють проводити численні симуляції та оптимізації без значних витрат ресурсів на фізичні експерименти.

Ефективна калібровка комп'ютерної моделі термоелектричних елементів дозволить інженерам і науковцям краще розуміти фізичні процеси, що відбуваються в таких системах, та проєктувати більш ефективні і надійні пристрої. Це сприятиме сталому розвитку та зменшенню ймовірності екологічної катастрофи завдяки скороченню залежності від викопних палив і зменшенню негативного впливу на довкілля.

# РОЗДІЛ 2.

# МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

## 2.1. Обладнання для тестування термоелектричного елемента

### 2.1.1. Вимірювальний блок обладнання

Загальний вигляд вимірювального блоку обладнання параметрів термоелектричного генератора наведено на рисунку 2.1.

Блок містить основу з алюмінієвого сплаву, на якій розміщується термостат з вмонтованим в нього фоновим нагрівником; радіатор для відведення тепла в оточуюче середовище, еталонний нагрівник, термістори для регуляції та вимірювання температур, механізм для притиску досліджуваного модуля між еталонним нагрівником та термостатом [130].

Основним елементом вимірювального блоку є еталонний нагрівник, призначений для подачі на модуль фіксованого теплового навантаження та точного вимірювання його потужності. Конструкція еталонного нагрівника наведена на рис 2.2.

Він представляє собою теплоелектричний нагрівник (ТЕН) у вигляді провідника діаметром 0.2 мм з ніхрому, намотаного на слюдяну пластину. Для цього у слюдяній пластині зроблені прорізі у вигляді гребінця. З обох сторін ТЕНу в корпусі нагрівника розміщуються слюдяні прокладки для електричної ізоляції спіралі від корпусу нагрівника. На бічній поверхні корпусу на протилежних гранях розміщено для термістори типу 1000. На верхній частині нагрівника вмонтовано трубчасту притискну голку з нержавіючої сталі, яка в свою чергу затискається у цанзі механізму притиску.

Для контролю ізотермічності еталонного нагрівника до кутів корпусу нагрівника приєднано провідники з константану. Разом з поверхнею корпусу,

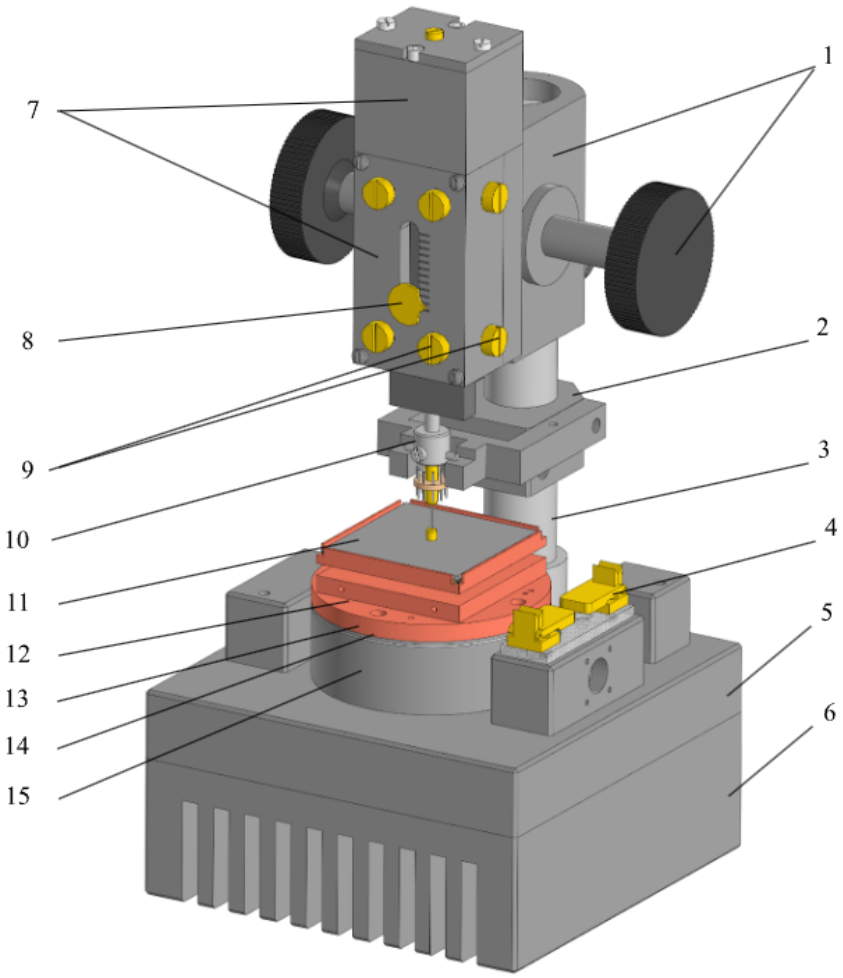



Рис. 2.1. Загальний вигляд вимірювального блоку обладнання для тестування термоелектричного генератора.
1 – механізм переміщення еталонного нагрівника, 2 — механізм підйому еталонного нагрівника, 3 — стійка основи, 4 — основа стенду, 5 — радіатор, 6 — механізм притиску еталонного нагрівника, 7 — стрілка динамометру, 8 — юстировочні гвинти, 9 — зажим-цанга еталонної нагрівника, 10 — еталонний нагрівник, 11 — робоча площадка основи термостату, 12 — теплоізоляційна прокладка, 13 — теплопередаюча пластина, 14 — кришка фонового нагрівника.

виготовленого з міді, вони утворюють чотири диференціальні термопари типу мідь-константан, яким можна контролювати перепади температур між кутам нагрівника. Таким чином контролюється теплова симетрія нагрівника та рівномірність передачі тепла від нього до досліджуваного термоелектричного генератора, який розміщується між еталонним нагрівником та термостатом з забезпеченням термічного контакту між поверхнями завдяки термоінтерфейсу, найчастіше: термопаста, термопрокладка, тощо.

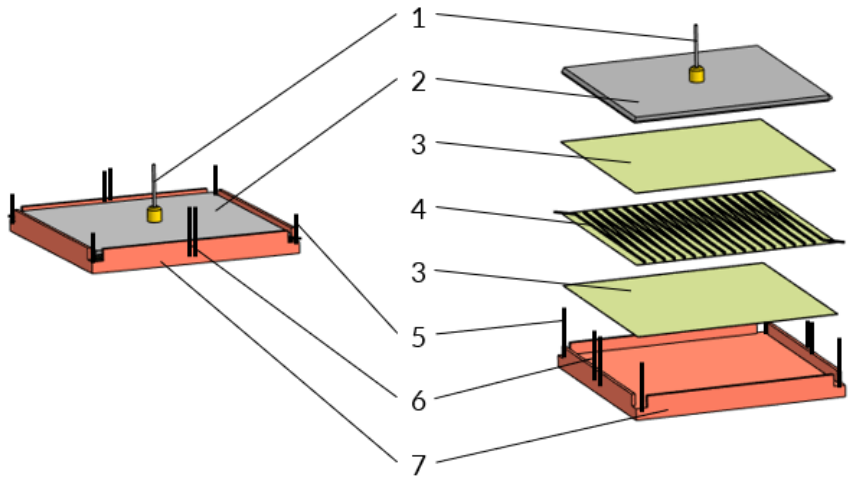



Рис. 2.2. Конструкція еталонного нагрівника обладнання для тестування термоелектричного генератора.
1 - притискна трубчаста голка, 2 - кришка еталонного нагрівника, 3 - слюдяні електроізоляційні прокладки, 4 - теплоелектричний нагрівник, 5 – константанові провідники (вітки диференціальних термопар мідь-константан), 6 - датчики температури (платиновий термометр опору типу Pt1000, 7 - корпус еталонного нагрівника.

Фонова температура, тобто температура гарячої сторони модуля, задається та контролюється за допомогою терморегулятора та фонового нагрівника, розміщеного всередині термостату. Конструкція термостату наведена на рис. 2.3

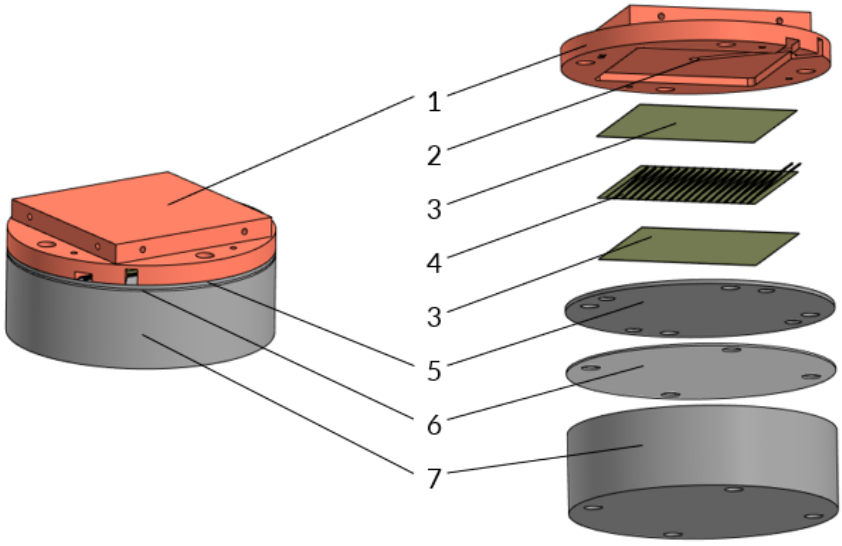



Рис. 2.3. Конструкція термостату стенду.
1 - робоча площадка термостату, 2 - датчик температури терморегулятора робочої площадки, 3 - слюдяні електроізоляційні площадки, 4 – теплоелектричний нагрівник робочої площадки, 5 - кришка нагрівника, 6 - теплоізоляційна пластина із заданим тепловим опором, 7 - теплопровідна площадка.

Термостат складається з робочої площадки, на якій при вимірюваннях розміщується досліджуваний модуль, датчика температури терморегулятора, теплоелектричного нагрівника, двох прокладок для електроізоляції ТЕНу від корпусу термостату, теплоізоляційної пластинки та теплопровідної площадки розсіювача тепла. Теплоелектричний нагрівник термостату має конструкцію, аналогічну до конструкції еталонного нагрівника. Теплоізоляційна прокладка має заданий тепловий опір та забезпечує такий відтік тепла від термостату, який з одної сторони є достатнім для ефективної терморегуляції, а з другої - є мінімальним для запобіганню сильного перегріву радіатора.

Досліджуваний термоелектричний генератор при вимірюваннях розміщують між еталонним нагрівником та робочою поверхнею термостату та притискають за допомогою спеціального притискного механізму, конструкція якого наведена на рис. 2.4.

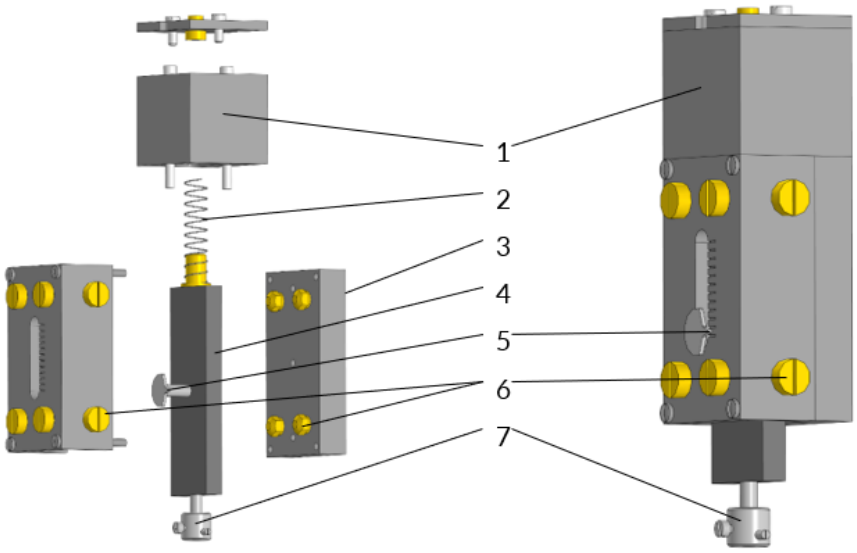



Рис. 2.4. Конструкція притискного механізму.
1 - корпус притискного механізму, 2 - пружина динамометру, 3 - кронштейн з зубчастою передачею, 4 - рухома пластина динамометру, 5 - стрілка динамометру, 6 - юстировочні гвинти пластини динамометру, 7 - зажим еталонного нагрівника.

Притискний механізм містить пружину динамометра, сила притиску якої попередньо відкалібрована та нанесена у вигляді шкали на корпус притискного механізму. На рухомій пластині динамометра закріплено стрілку, а також

зажим для кріплення еталонного нагрівника. При вимірюваннях сила притиску повинна складати близько 5 кг на см$^2$ перерізу віток.

Конструкція притискного механізму передбачає можливість задання фіксованої сили притиску за допомогою кронштейну з зубчастою передачею. Подальший підйом еталонного нагрівника при установці-знятті досліджуваного ТЕГ відбувається без необхідності повторного налагодження сили притиску.

### 2.1.2. Блок керування

Електрична схема обладнання для тестування термоелектричного елемента наведена на рис. 2.5, його зовнішній вигляд — рис. 2.6.

Основою вимірювального блоку є мікроконтролер *Arduino Mega* 2560. Для вимірювання струму та напруги еталонного нагрівача та ТЕЕ використовуються модулі $INA226$ [131], які приєднані до портів мікроконтролера. Вимірювання температури еталонного нагрівача та термостату здійснюється за допомогою датчиків $PT1000$, які підключені до вимірювальних модулів MAX31865. Дані з модулів поступають на порти мікроконтролера. Виміряні дані відображаються на 0.96 дюймовому $OLED$ дисплеї. Є можливість зберегти результати, які виміряні на даний час, на $USB$ флеш накопичувач.

Для завдання необхідної температури нагрівача термостату та її підтримання на заданому рівні використовується терморегулятор $LY - H904$. Управління вмиканням та вимиканням нагрівача термостату здійснюється терморегулятором через твердотільне реле.

Основним джерелом живлення є імпульсний блок живлення на 24 В. Від нього напряму живиться терморегулятор. Для живлення еталонного нагрівача та ТЕЕ використовуються знижуючі DC-DC перетворювачі з регулюванням вихідної напруги багатооборотними резисторами. Для живлення нагрівача термостату використовується підвищуючий $DC - DC$ перетворювач. Під'єд-

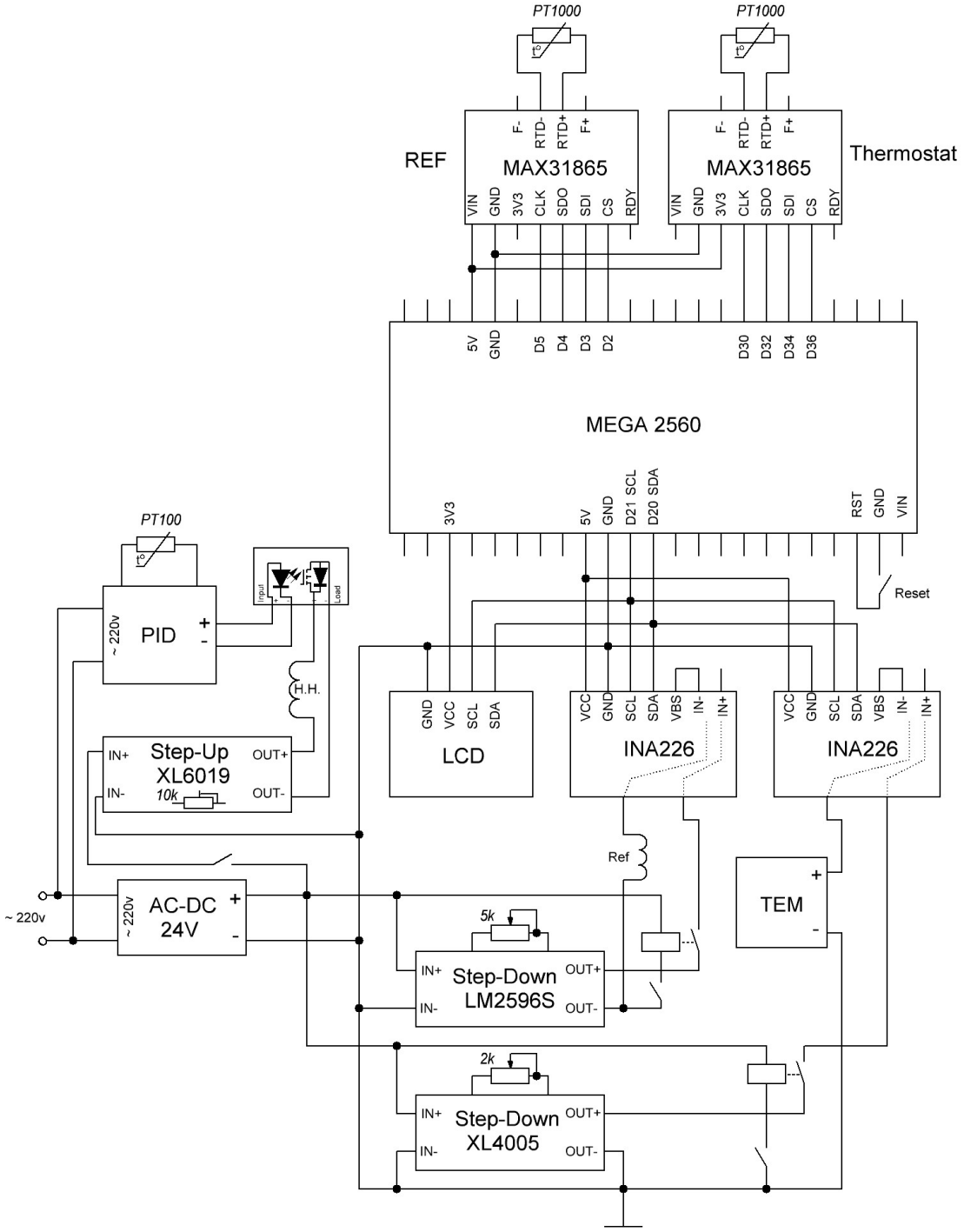



Рис. 2.5. Електрична схема обладнання для тестування термоелектричного елемента

нання вимірювального блоку до блоку керування здійснюється за допомогою роз'ємів $PC4\ T/B$ та $PC7\ T/B$.

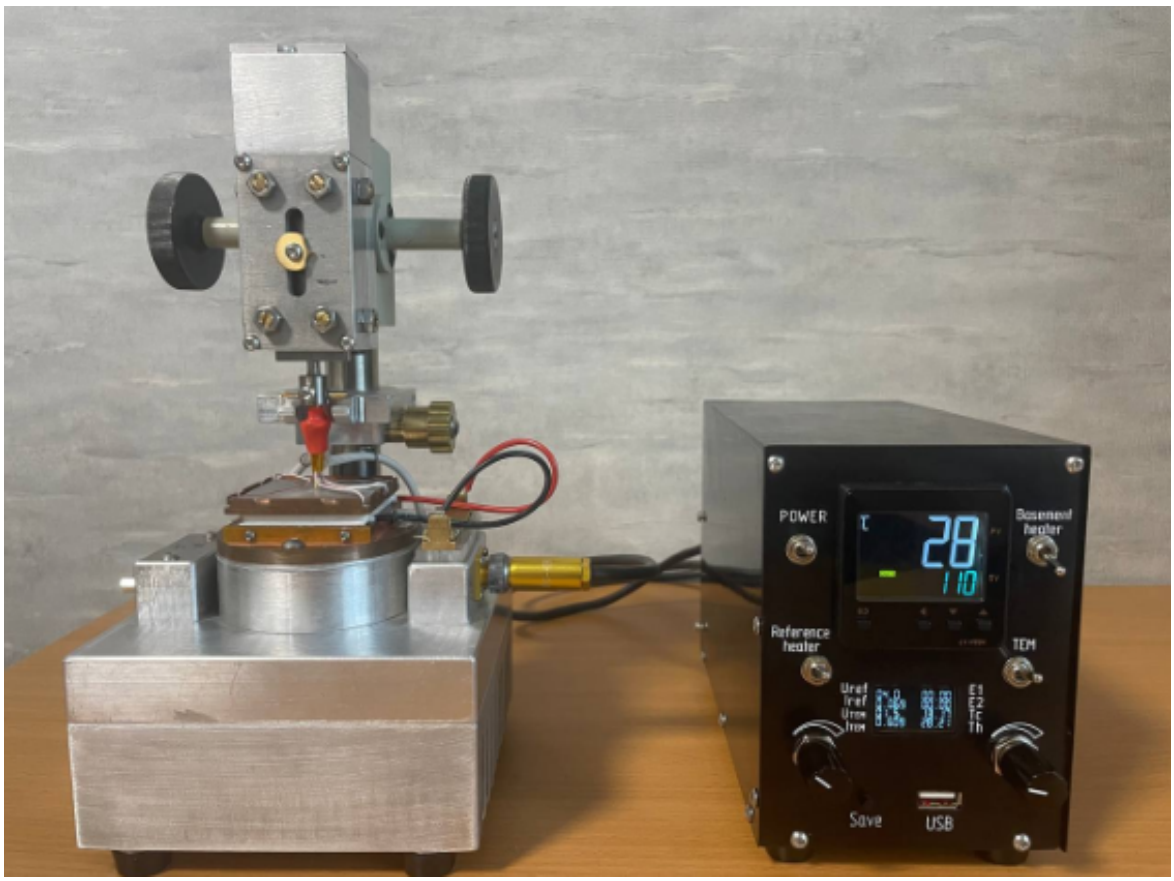



Рис. 2.6. Зовнішній вигляд обладнання для тестування термоелектричного елемента

## 2.2. Комп'ютерна модель для калібровки

### 2.2.1. Геометрія комп'ютерної моделі та сітка

Стандартний термоелектричний пристрій складається з декількох термоелектричних пар. Кожна пара складається з однієї ніжки, виготовленої з напівпровідника n-типу, іншої ніжки, виготовленої з напівпровідника p-типу напівпровідника і з'єднувача, зазвичай у вигляді тонкого мідного листа. Термоелектричні пари термоелектричні пари електрично з'єднані послідовно, а термічно - паралельно. Таким чином, можна припустити, що електричний струм можна припустити, що через кожну пару ТЕ протікає електричний струм однакової сили, а падіння напруги на кожній окремій парі дорівнює $1/n$ частині напруги живлення модуля, де n - кількість пар ТЕ в модулі. Паралельне теплове з'єднання пар ТЕ дозволяє припустити, що температура холодної

сторони кожної пари однакова; те ж саме стосується і температури гарячої сторони.

Було спроектовано компоненти термоелектричного елемента, а саме напівпровідникові ніжки з вісмут телуриду та мідні з'єднувачі, зображені на рис. 2.7:

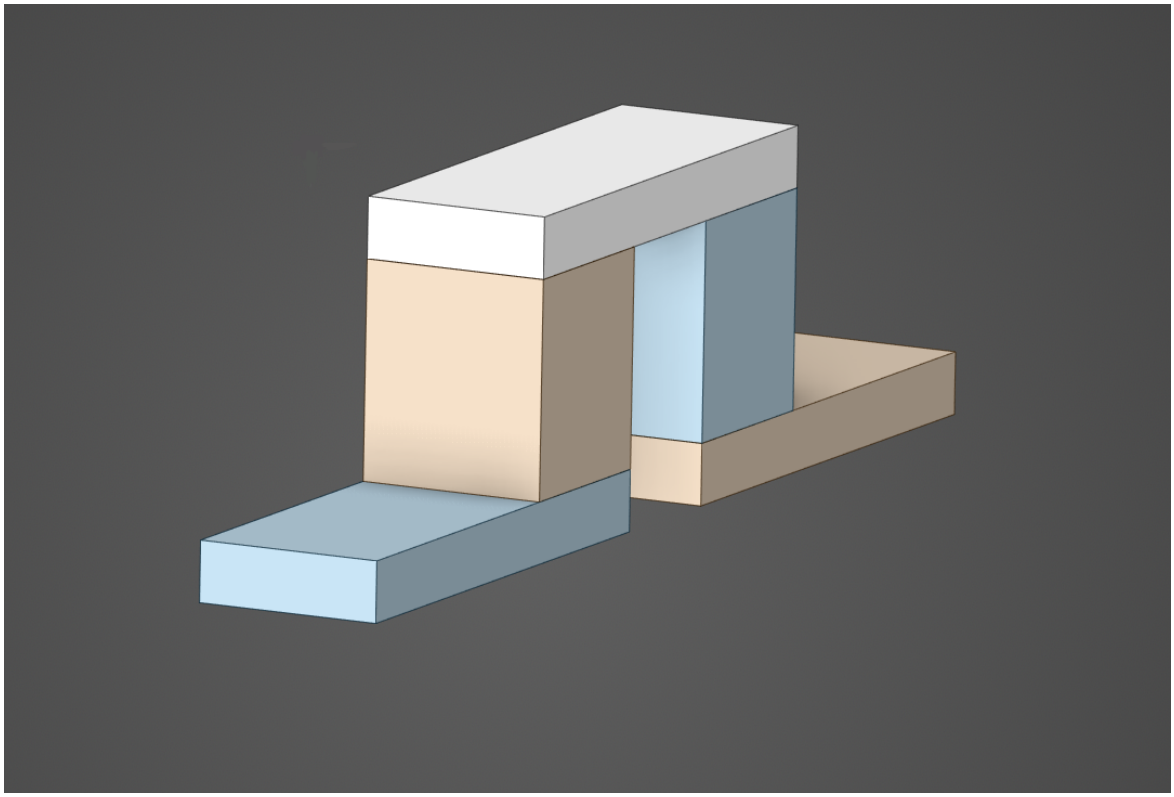


Рис. 2.7. Комп'ютерна модель пари ніжок термоелектричного елемента

ШВД ніжок: $1.4 \times 1.6 \times 1.4$ мм, мідний з'єднувач напівпровідникових ніжок товщиною 0.45 мм та довжиною 3.9 мм, кераміка товщиною 0.68 мм.

Та створена збірка з 127 $p-n$ пар (254 ніжки) для термоелектричного елемента (Рис. 2.8):

У $ANSYS$ 2024 $R1$ імпортовано файл моделі з розширенням $.x_t$ та побудована сітка, що складається з 97494 елементів зображена на рис. 2.9.

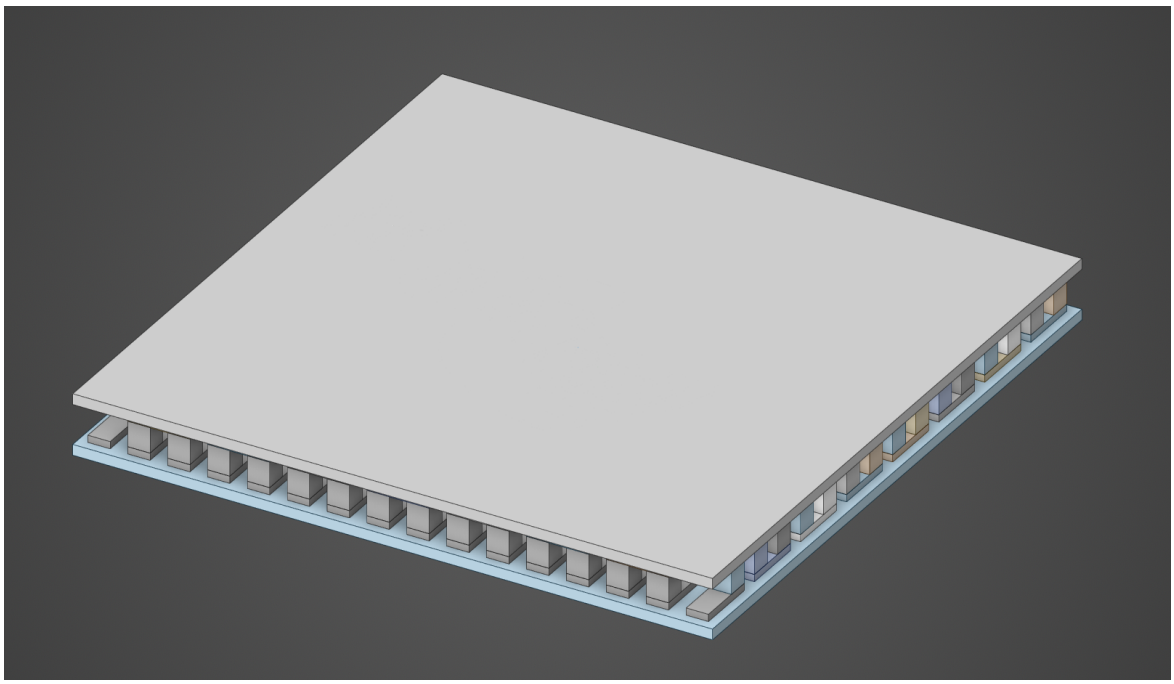


Рис. 2.8. Комп'ютерна модель термоелектричного елемента

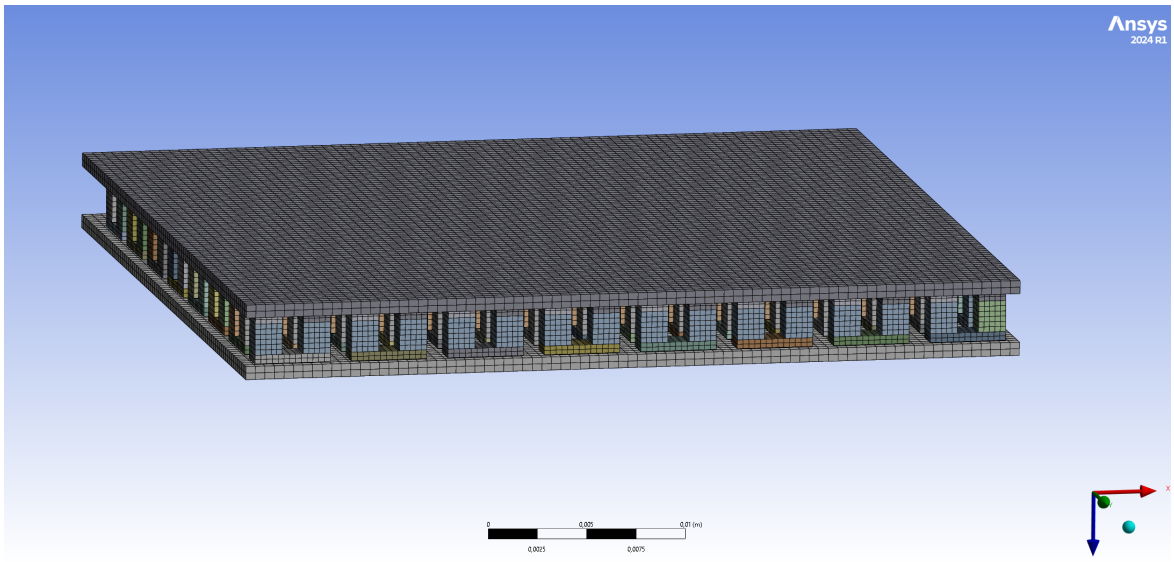



Рис. 2.9. Сітка для термоелектричного елемента

### 2.2.2. Матеріали комп'ютерної моделі

Характеристики напівпровідникового матеріалу $p-$типу ($Bi_2Te_3+$) зображені на рис. 2.10.

Характеристики напівпровідникового матеріалу $n-$типу ($Bi_2Te_3-$) зображені на рис. 2.11.

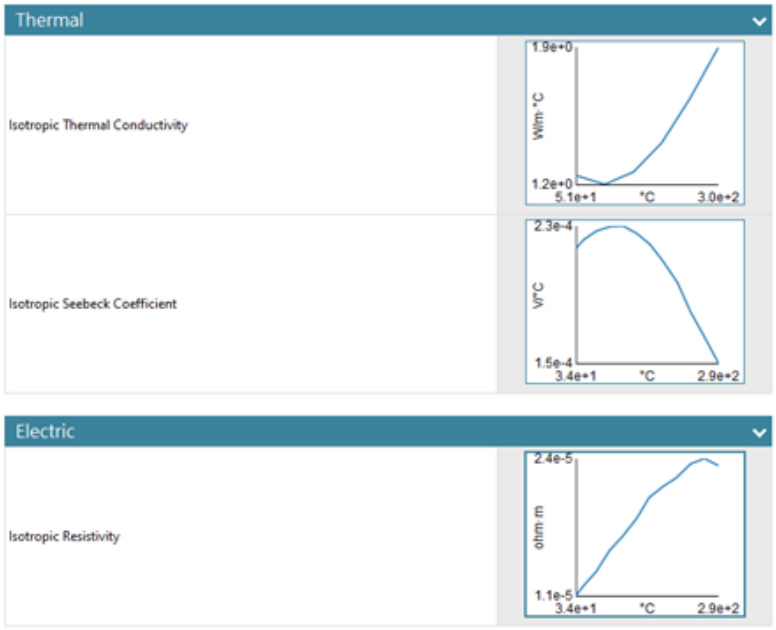



Рис. 2.10. Фізичні властивості $Bi_2Te_3+$

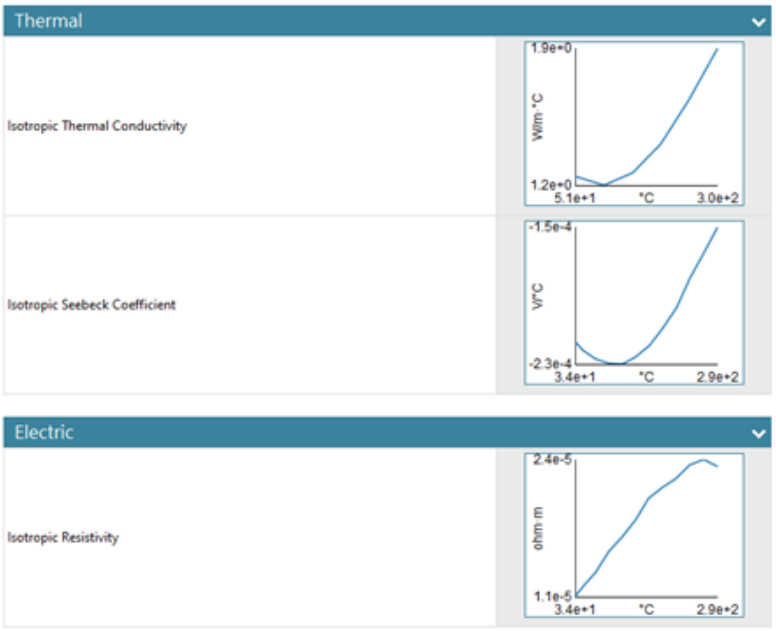



Рис. 2.11. Фізичні властивості $Bi_2Te_3-$

### 2.2.3. Граничні умови комп'ютерної моделі

Для проведення калібровки комп'ютерної моделі використовувалися наступні граничні умови для термоелектричного елемента:

- Згідно з статтями [133; 134] додано тепловий контактний опір між мідними з'єднувачами та напівпровідниковими ніжками, між мідними з'єд-

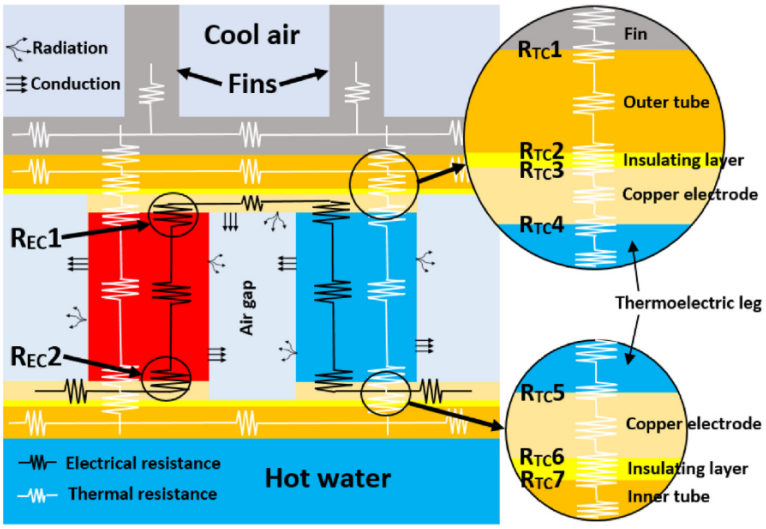



Рис. 2.12. Тепловий контактний опір (ТКО) напівпровідникової термопари $p$— та $n$—ніжок [132]

нувачами та керамікою у $2 \cdot 10^{-5}$ м$^2 \cdot ^\circ C$/Вт та $1.18 \cdot 10^{-4}$ м$^2 \cdot ^\circ C$/Вт, відповідно 2.12;

- Температури на верхню та нижню грані задавалися фіксованими відповідно до температур при експериментальному досліджені і отримувалися різниці температур ($\Delta T$) від $5^\circ C$ до $25^\circ C$ з кроком $5^\circ C$;
- Усі поверхні окрім верхньої та нижньої граней кераміки - адіабатичні;
- Електричний контактний опір не враховується;
- Втрати тепла через конвекційний та радіаційний теплообмін на всіх поверхнях нехтуються;
- Не враховуються різниці у властивостях матеріалів як функції позиції.

## 2.3. Висновки розділу 2

Для проведення дослідження характеристик термоелектричного елементу створено обладнання для тестування термоелектричних елементів та визначення фактичних значень технічних характеристик термоелектричних елементів, що включає у себе блок, який містить основу з алюмінієвого сплаву, на якій розміщується термостат з вмонтованим в нього фоновим нагрівником; радіатор для відведення тепла в оточуюче середовище; еталонний нагрівник;

термістори для регуляції та вимірювання температур; механізм для притиску досліджуваного модуля між еталонним нагрівником та термостатом.

За допомогою програмного забезпечення $ANSYS$ 2024 $R1$ було спроектовано модель термоелектричного елемента та задано граничні умови, які відповідають експериментальним дослідженням, а саме:

- Контактна теплопровідність між мідними з'єднувачами та напівпровідниковими ніжками, між мідними з'єднувачами та керамікою у 50 кВт/м$^2 \cdot^\circ C$ та 8.5 кВт/м$^2 \cdot^\circ C$, відповідно;
- Різниці температур ($\Delta T$) від $5^\circ C$ до $25^\circ C$ з кроком $5^\circ C$.

# РОЗДІЛ 3.

# РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

## 3.1. Поля температури, напруги та густини струму

Загальна картина термоелектричного елемента, а саме розподіл температури зображений на рис. 3.1, розподіл напруги зображений на рис. 3.2, розподіл густини струму зображений на рис. 3.3 виглядає наступним чином:

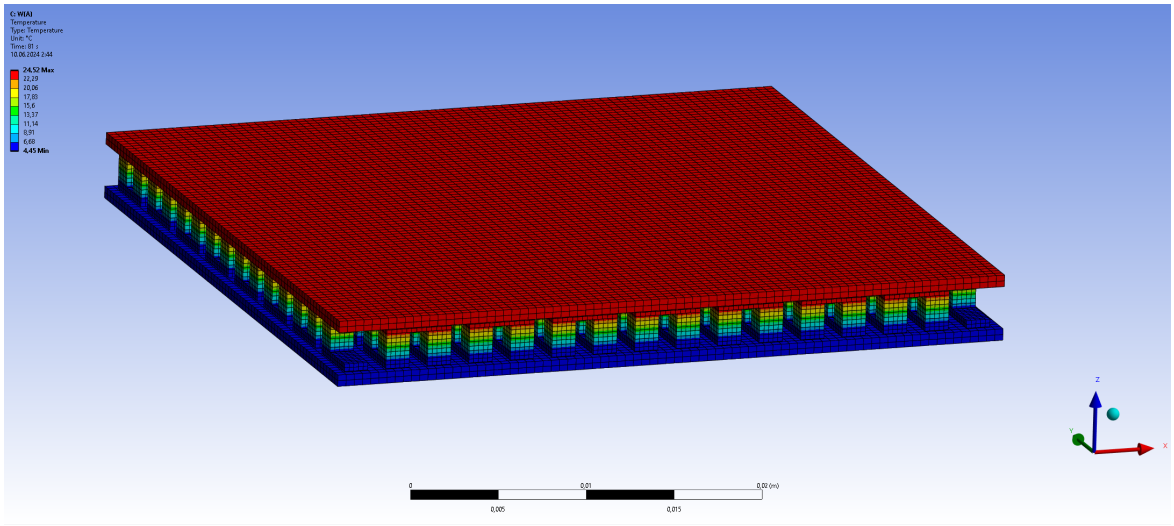


Рис. 3.1. Розподіл температури термоелектричного елемента.

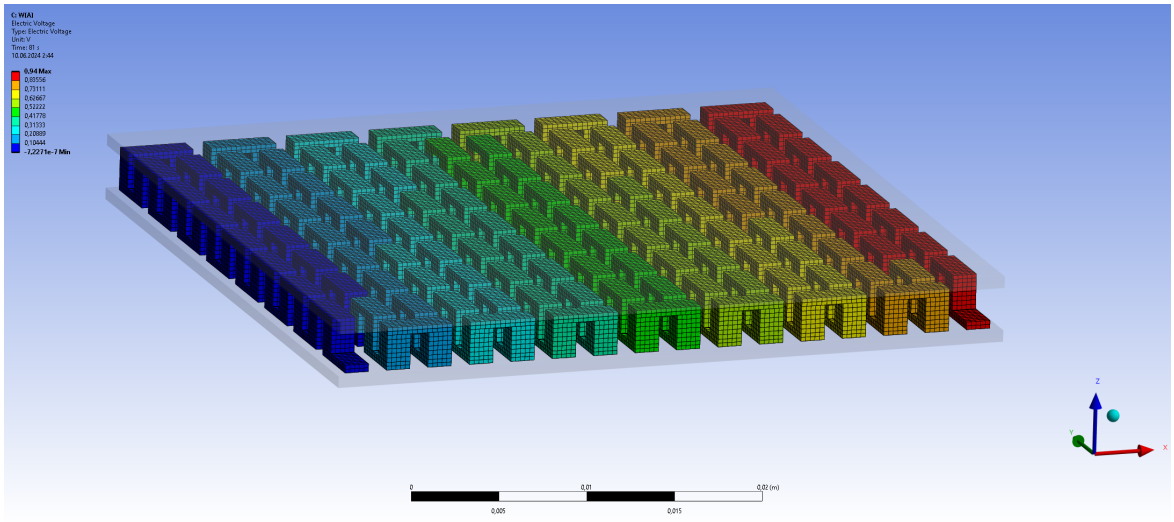


Рис. 3.2. Розподіл напруги термоелектричного елемента.

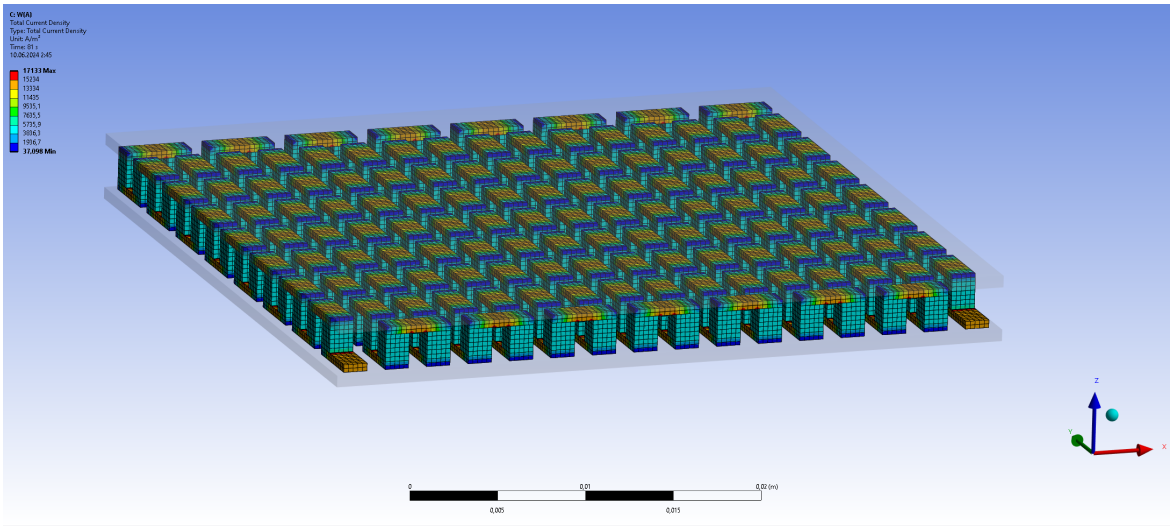


Рис. 3.3. Розподіл густини струму термоелектричного елемента.

У ТЕ-системах модулі можуть бути з'єднані послідовно або паралельно залежно від того, який ефект бажається досягти. Наприклад, послідовне з'єднання може бути використане для збільшення напруги, тоді як паралельне з'єднання може бути корисним для збільшення струму та попередження повного відключення живлення у разі пошкодження одного з модулів. У реальних системах ТЕ зазвичай використовують комбінацію послідовного і паралельного з'єднання модулів.

## 3.2. Характеристичні залежності термоелектричного елемента

На рисунку 3.4 зображена залежність різниці температур від наданої потужності. На збільшення різниці температур зростає і споживана потужність термоелектричного елементу.

При наданні все більшої потужності на термоелектричний елемент зростає ефект Джоулевого нагрівання, яке засновується на процесі, за якого при проходженні електричного струму через провідник утворюється тепло у результаті чого холодна сторона починає нагріватися, що можна спостерігати на рисунку 3.5 починаючи з потужності в $17.7000 \pm 0.0014$ Вт.

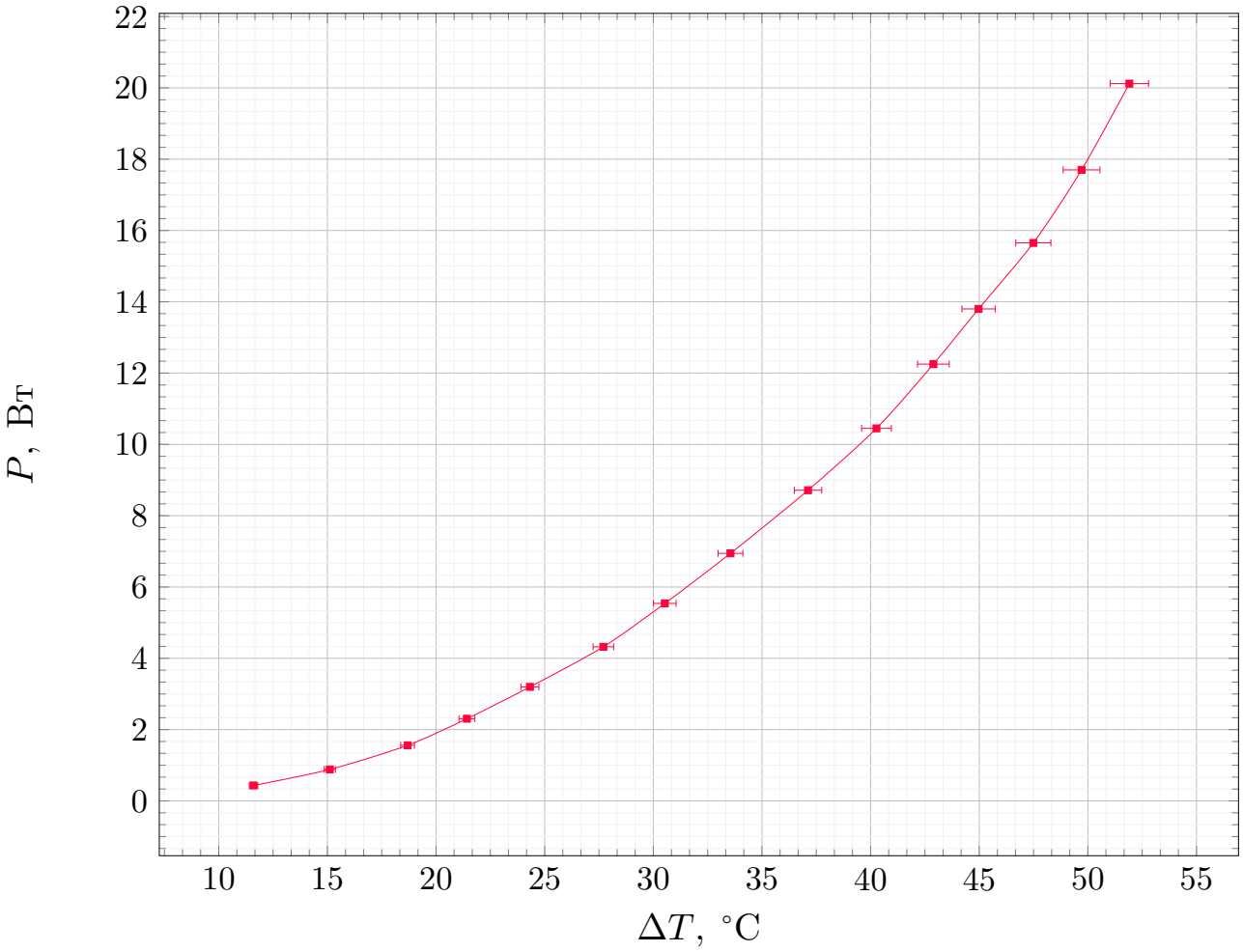



Рис. 3.4. Залежність різниці температур від наданої потужності на термоелектричний елемент.

Очевидно, що чим більше потужності прикладається до термоелектричного елемента, тим більше енергії знімається з термостата, таким чином збільшуючи швидкість його охолодження. На рисунку 3.6 для термоелектричного елемента показано співвідношення між потужністю, що розсіюється еталонним нагрівником, і різницею температур між гарячою та холодною сторонами ($\Delta T$).

При потужності в 0.1 максимальної сили струму на термоелектричному елементі максимальна різниця температур складає $15.47 \pm 0.26^{\circ}C$. Зі збільшенням максимальної сили струму, для 0.175 $I_{\text{макс}}$ – $25.80 \pm 0.44^{\circ}C$, а для 0.25 $I_{\text{макс}}$ – $33.18 \pm 0.56^{\circ}C$, зростає й можлива різниця температур, натомість потужність охолодження для досягнення тієї ж різниці температур також зростає.

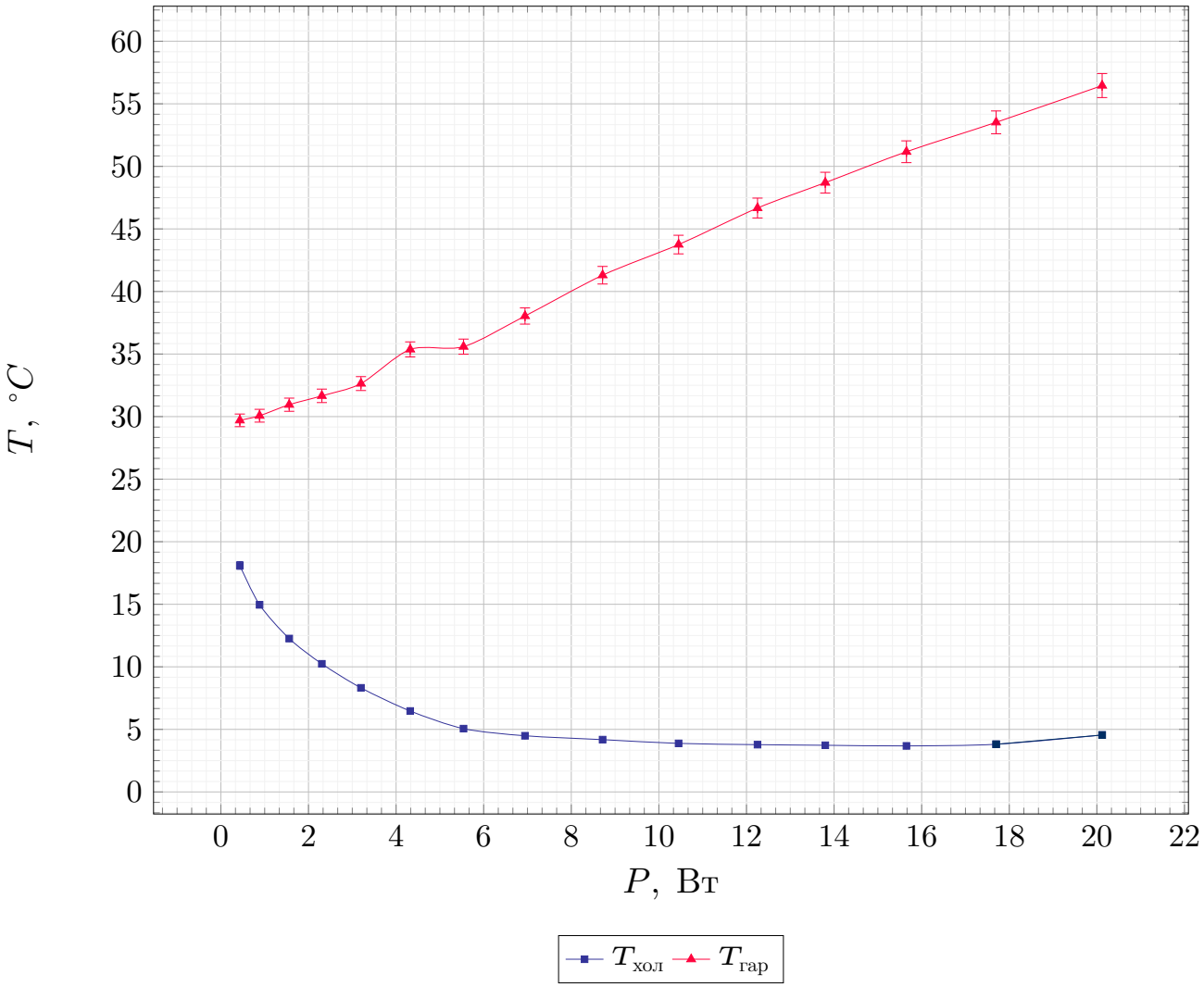



Рис. 3.5. Залежність температури від наданої потужності на холодній та гарячій сторонах термоелектричного елемента.

Зазначено, що система ТЕ-модулів, що з'єднані між собою та піддаються різницям температур, завжди дає меншу вихідну потужність, ніж якщо б модулі працювали незалежно. Це пояснюється аналізом $PI-$ і $VI-$графіків для ТЕ-модуля.

Максимальна потужність, яку може видати модуль, природно, залежить від різниці температур, якій він піддається. На рисунках 3.7 і 3.8 показані графіки $VI$ і $PI$ для п'яти різних температурних перепадів. Як видно, струм, що призводить до максимальної вихідної потужності, залежить від різниці температур. Якщо модулі з'єднані послідовно, струм через них повинен бути однаковим. Це можна візуалізувати за допомогою довільної вертикальної лінії на рисунку 3.8. Очевидно, що два модулі з різною температурою не

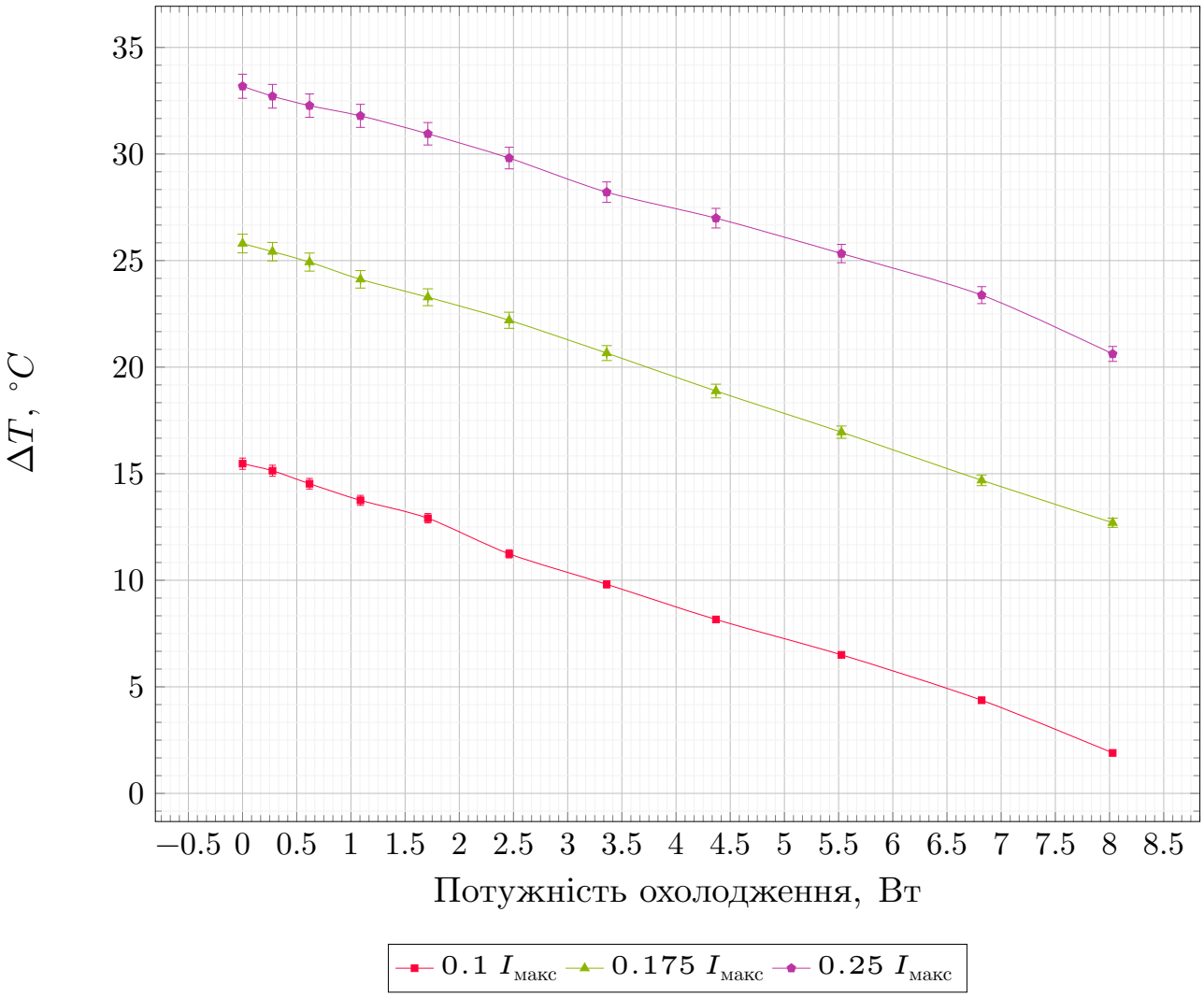



Рис. 3.6. Залежність потужності охолодження від різниці температур термоелектричного елемента.

можуть одночасно працювати з максимальною вихідною потужністю. Якщо замість цього з'єднати модулі паралельно, напруга на них буде однаковою, і це можна візуалізувати за допомогою горизонтальної лінії на рисунку 3.7. Це призводить до різних струмів через модулі, але це ніколи не може призвести до максимальної вихідної потужності для обох модулів.

На рисунку 3.7 показані виміряні криві вихідної напруги від струму для різниць температур $\Delta T = 5.00 \pm 0.09^{\circ}C,\ 10.00 \pm 0.17^{\circ}C,\ 15.00 \pm 0.26^{\circ}C,\ 20.00 \pm 0.34^{\circ}C,\ 25.00 \pm 0.43^{\circ}C$.

На рисунку 3.8 показані криві залежності вихідної потужності від струму для різниць температур $\Delta T = 5.00 \pm 0.09^{\circ}C,\ 10.00 \pm 0.17^{\circ}C,\ 15.00 \pm 0.26^{\circ}C,\ 20.00 \pm 0.34^{\circ}C,\ 25.00 \pm 0.43^{\circ}C$.

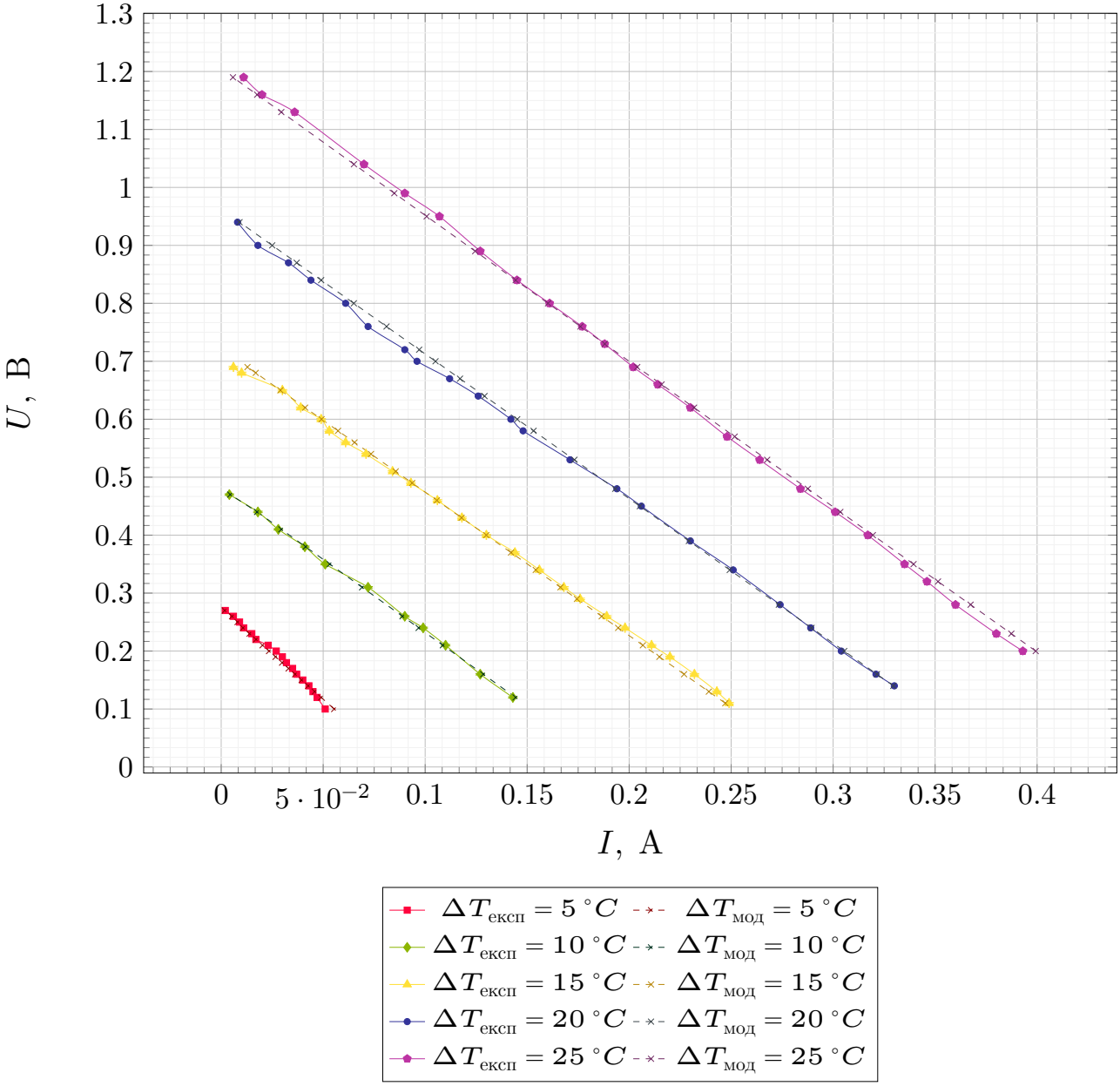



Рис. 3.7. Залежність напруги від сили струму.

Аналіз результатів калібровки показав, що зі врахуванням контактного теплового опору між мідними з'єднувачами та напівпровідниковими ніжками, між мідними з'єднувачами та керамікою у досягається відхилення значень загалом до 13.1%, а у зонах інтересу, тобто при максимальних потужностях, максимальне відхилення становить 2.2%.

Типовою є картина збільшення максимальної потужності при збільшенні різниці температур (рис. 3.9). Для залежності максимальної потужності від різниці температур $\Delta T = 5.00 \pm 0.09^{\circ}C,\ 10.00 \pm 0.17^{\circ}C,\ 15.00 \pm 0.26^{\circ}C,\ 20.00 \pm$

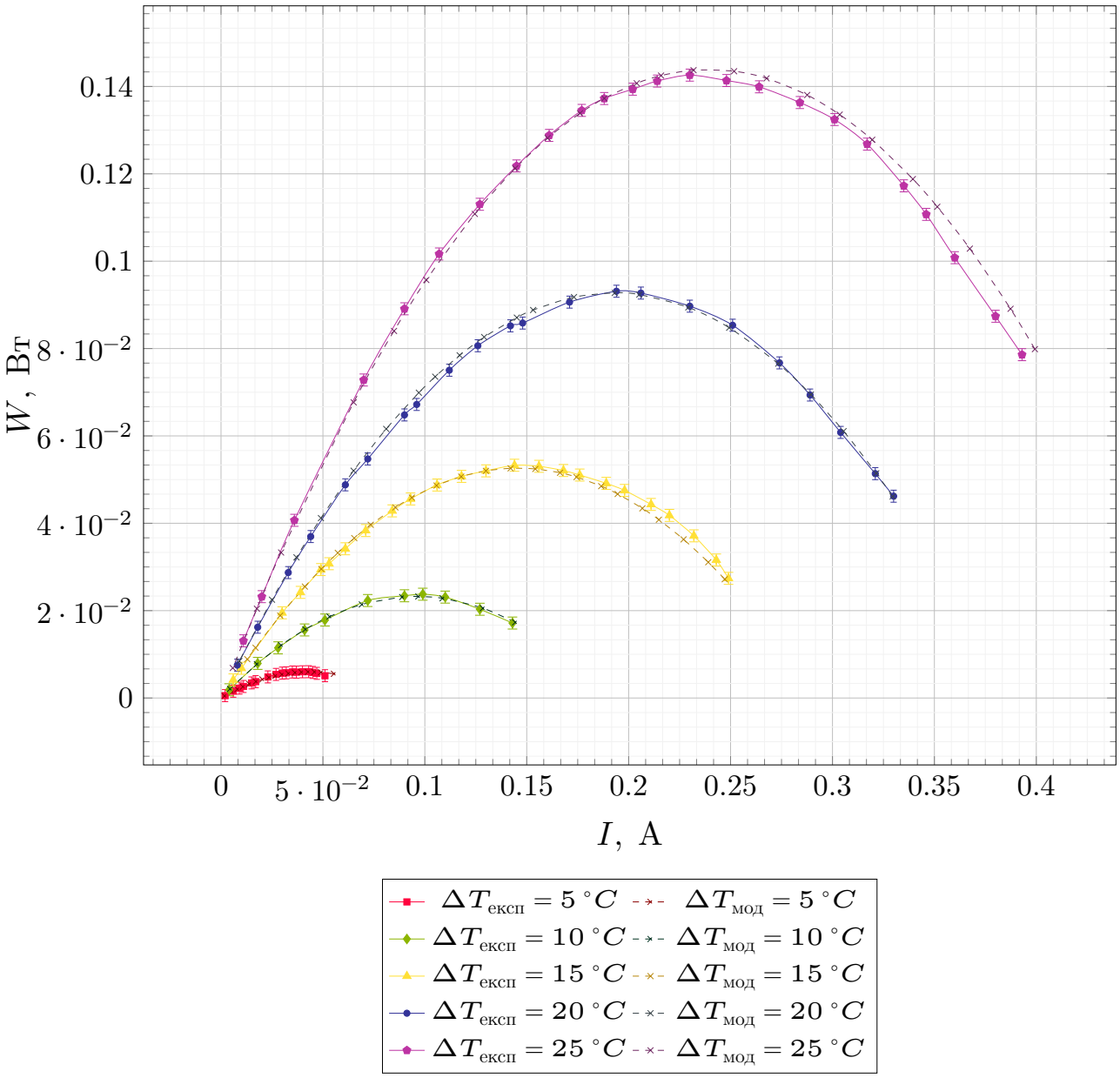



Рис. 3.8. Залежність потужності від сили струму.

$0.34^{\circ}C$, $25.00 \pm 0.43^{\circ}C$. маємо наступні відхилення даних моделювання від експериментальних: 0.9, 2.2, 1.3, 0.4, 0.8 %.

Результати продемонстрували важливість узгодження навантаження. На рисунку 3.10 показано залежність потужності, виробленої термоелектричним елементом, від прикладеного опору навантаження. При $\Delta T = 5.00 \pm 0.09^{\circ}C$ максимальна потужність $6.02 \pm 1.38$ мВт була згенерована термоелектричним елементом, коли опір $3.2600 \pm 0.0014$ Ом був підключений послідовно з ним. Це означало внутрішній опір ТЕ $2.6900 \pm 0.0014$ Ом при $\Delta T = 25.00 \pm 0.43^{\circ}C$, а потужність становила $142.60 \pm 1.38$ мВт.

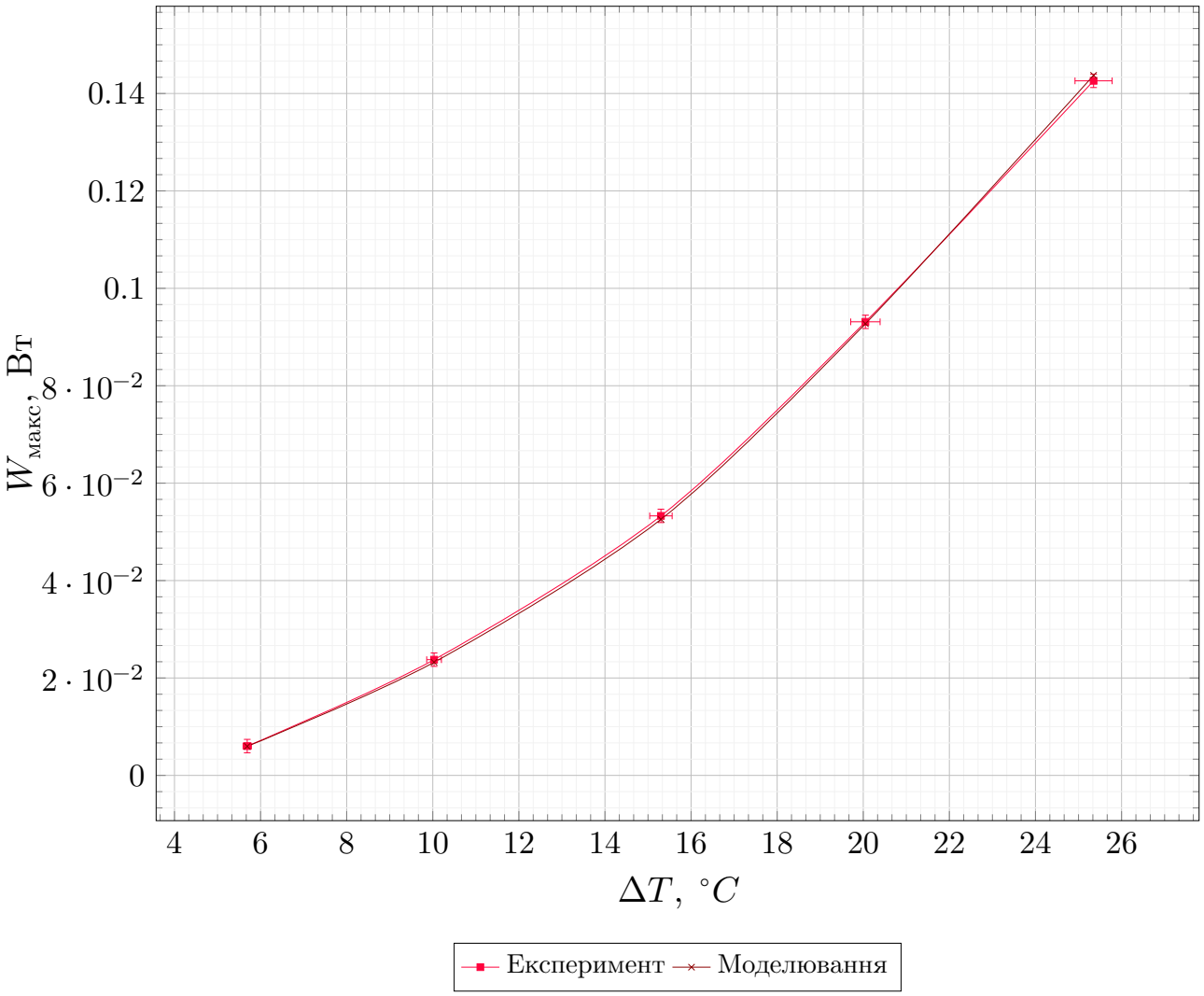



Рис. 3.9. Залежність максимальної потужності від різниці температур.

Потужність, що генерується ТЕ, значно зменшувалася, чим далі віддалявся опір навантаження від внутрішнього опору ТЕ. Важливо, що крива опору потужності є набагато крутішою для опорів навантаження, менших за критичне значення. Відбулася невелика зміна внутрішнього опору ТЕ з температурою.

Калібровка комп'ютерної моделі досліджуваного термоелектричного елемента, тобто додавання факторів впливу на ідеальну модель, дозволяє зменшити відхилення даних розрахунку комп'ютерної моделі. Криві моделювання та експериментів зображені на рисунку 3.11. Згідно з ним, можна побачити зменшення відхилення даних моделювання від даних експерименту унаслідок калібровки моделі, а саме — більше ніж у п'ять разів.

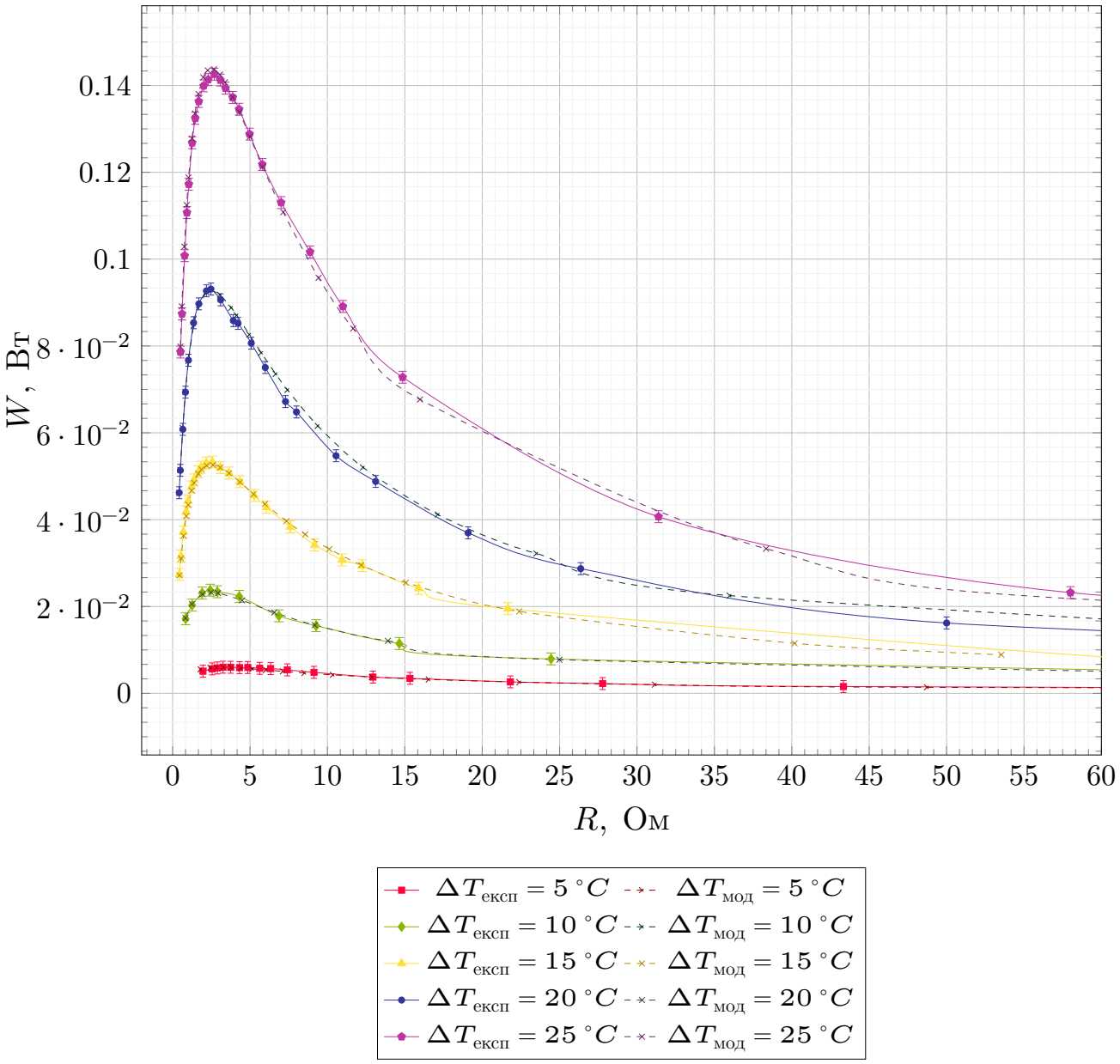



Рис. 3.10. Залежність потужності від опору.

Термоелектричний елемент створює електрорушійну силу завдяки ефекту Зеєбека згідно з рівнянням 1.9. Різниця температур $\Delta T$, де температура гарячої поверхні термоелектричного елемента (гарячого спаю термоелемента) віднімається від температури холодної поверхні термоелектричного елемента (холодного спаю термоелемента). Очевидно, що пристосовування кривої на точках даних є лінійною (рис. 3.12), оскільки напруга прямо пропорціональна до різниці температур. Врахування коефіцієнта Зеєбека невідомо, важливо було його визначити. щоб глибше відобразити продуктивність термоелектричного генератора. Щоб обчислити невідомий коефіцієнта Зеєбека, лінійне рівняння

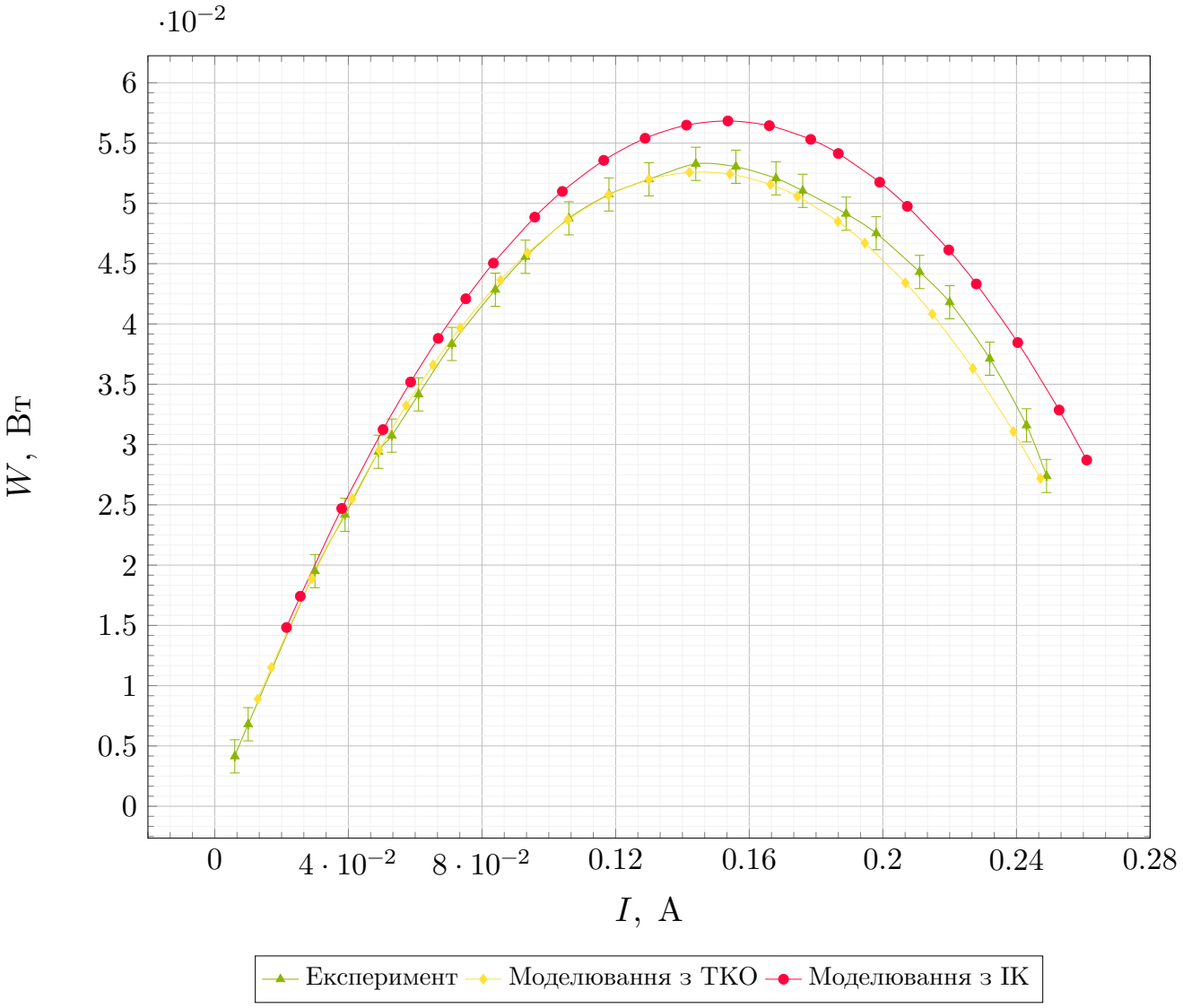



Рис. 3.11. Залежність потужності від сили струму при калібровці моделі та без її врахування.

$y = a \cdot x + b$ було пристосовування кривої до точок даних напруги, де $b$ дорівнює нулю. Після пристосовування нахил підігнаної кривої ($a$) визначає коефіцієнт Зеєбека. Важливо, що $b$ дорівнює 0 ($b = 0$), оскільки якщо різниця температур дорівнює нулю ($\Delta T$), напруга також нуль ($V = 0$). Значення електричної напруги падають навколо пристосовуваної кривої з невеликими похибками підгонки ($R^2 = 0,999$). $R^2$ показує відповідну підгонку кривої якості. Обраховування коефіцієнта Зеєбека дає значення в $191 \cdot 10^{-6}$ В/К, що збігається з табличним значенням для Вісмут Телуриду в $213 \cdot 10^{-6}$ В/К [135] у межах 10.18%.

Під час дослідження характеристик термоелектричного елементу було досліджено поверхню напівпровідникових вісмут телуридних термоелектри-

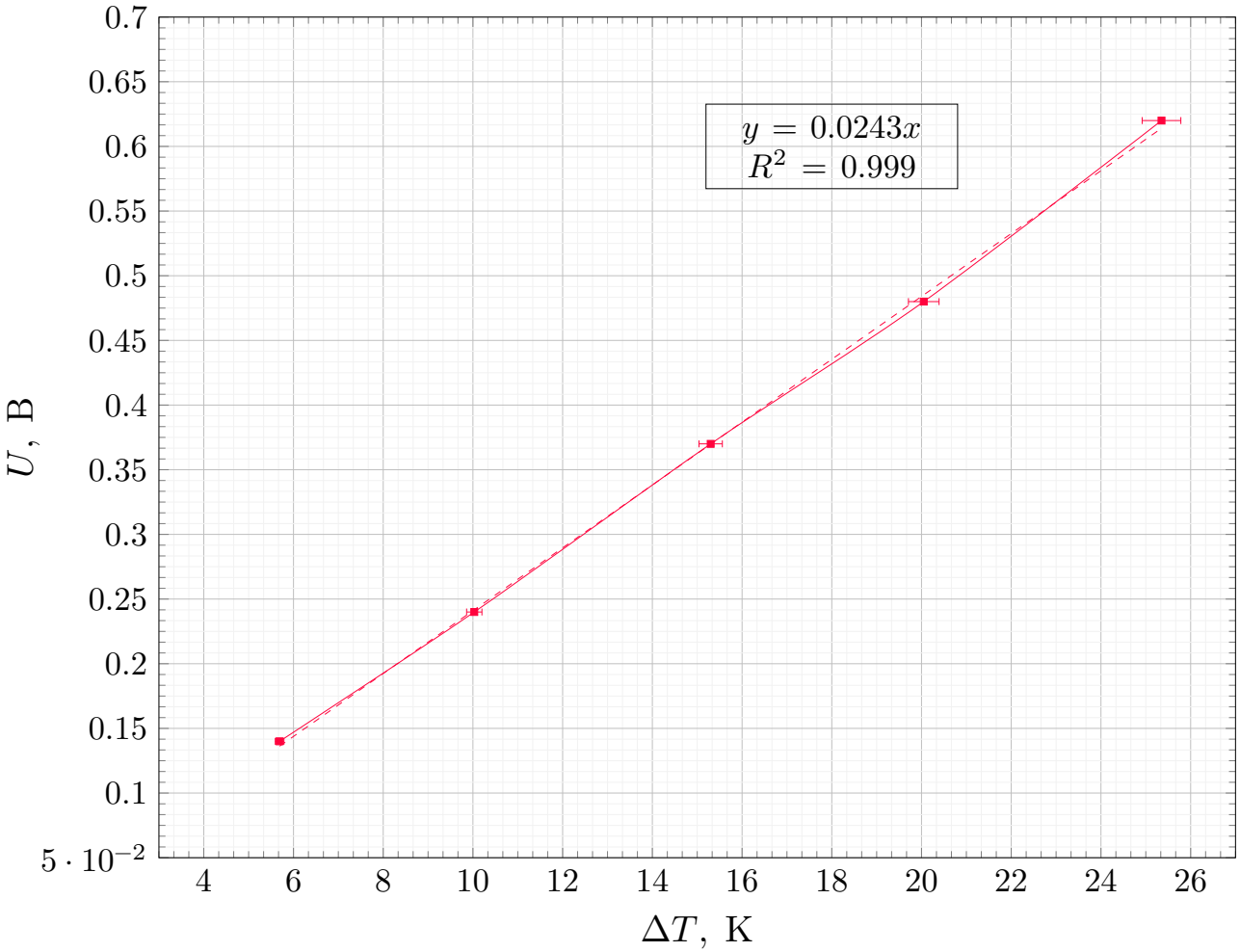



Рис. 3.12. Залежність напруги від різниці температур.

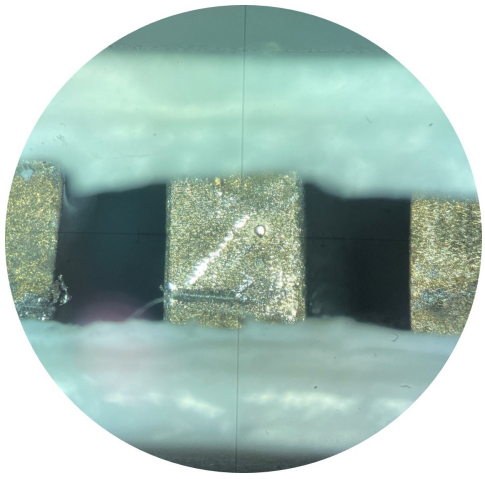


Рис. 3.13. Дефект, вид здалеку

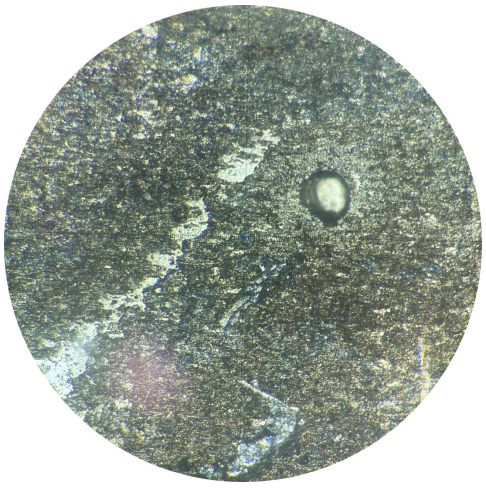


Рис. 3.14. Дефект, вид зблизька

Рис. 3.15. Дефект у напівпровідниковій ніжці

чних пар p- та n-типу та з'єднувача у вигляді тонкого мідного листа. Виявлено дефект у в напівпровідниковій ніжці (рис. 3.15), що безпосередньо має негативний вплив на коректне дослідження характеристик термоелектричного елемента без втручання у пристрій та, зокрема, на технічні характеристики досліджуваних термоелектричних елементів.

### 3.3. Висновки розділу 3

Для проведення дослідження характеристик термоелектричного елементу створено обладнання для тестування термоелектричних елементів та визначення фактичних значень технічних характеристик термоелектричних елементів

1) При збільшенні різниці температур збільшується і споживана потужність термоелектричного елементу, для різниці температур $25.00 \pm 0.43^{\circ}C$ — $4.0000 \pm 0.0014$ Вт, натомість для $50.00 \pm 0.85^{\circ}C$ — $17.7000 \pm 0.0014$ Вт;

2) При потужності у $17.7000 \pm 0.0014$ Вт спостерігається ефект Джоулевого нагрівання;

3) При потужності в 0.1 $I_{\text{макс}}$ максимальна різниця температур складає $15.47 \pm 0.26^{\circ}C$. Зі збільшенням максимальної сили струму, для 0.175 $I_{\text{макс}}$ – $25.80 \pm 0.44^{\circ}C$, а для 0.25 $I_{\text{макс}}$ – $33.18 \pm 0.56^{\circ}C$, зростає й можлива різниця температур, натомість потужність охолодження для досягнення тієї ж різниці температур також зростає;

4) Максимальна вихідна електрична потужність ($W$) зростає від $6.02 \pm 1.38$ мВт до $142.60 \pm 1.38$ мВт для різниці температур ($\Delta T$) від $5.00 \pm 0.09^{\circ}C$ до $25.00 \pm 0.43^{\circ}C$;

5) Внутрішній опір ($r$) термоелектричного елемента зростає з $2.4200 \pm 0.0014$ Ом до $2.6900 \pm 0.0014$ Ом при зростанні різниці температур ($\Delta T$) від $5.00 \pm 0.09^{\circ}C$ до $25.00 \pm 0.43^{\circ}C$;

6) Визначений коефіцієнт Зеєбека дорівнює $191 \cdot 10^{-6}$ В/К, що збігається з табличним значенням для Вісмут Телуриду в $213 \cdot 10^{-6}$ В/К у межах 10.18%.

7) Калібровка комп'ютерної моделі дозволила зменшити відхилення від експериментальних даних якнайменше у 5 разів, ніж за умови ідеального контакту.

8) Відхилення даних відкаліброваної моделі із врахуванням теплового контактного опору сягає максимального значення у 13.1%, а у зонах максимальних потужностей відхилення складає до 2.2%.

# ВИСНОВКИ

У даному дослідженні виконана калібровка комп'ютерної моделі по експериментальним даним, які були отримані на створеному обладнанні для тестування термоелектричних елементів та визначення фактичних значень технічних характеристик термоелектричних елементів та виконана низка завдань:

1) Створено експериментальне обладнання для тестування термоелектричних елементів та визначення фактичних значень технічних характеристик термоелектричних елементів та описано його конструкцію і складові.

2) Проведено експериментальне тестування термоелектричного елемента, визначені фактичні значення технічних характеристик, а саме, що потужності в 0.1 $I_{\text{макс}}$ максимальна різниця температур складає $15.47 \pm 0.26^{\circ}C$. Зі збільшенням максимальної сили струму, для 0.175 $I_{\text{макс}}$ – $25.80 \pm 0.44^{\circ}C$, а для 0.25 $I_{\text{макс}}$ – $33.18 \pm 0.56^{\circ}C$, зростає й можлива різниця температур, натомість потужність охолодження для досягнення тієї ж різниці температур також зростає;

3) Максимальна вихідна електрична потужність ($W$) зростає від $6.02 \pm 1.38$ мВт до $142.60 \pm 1.38$ мВт для різниці температур ($\Delta T$) від $5.00 \pm 0.09^{\circ}C$ до $25.00 \pm 0.43^{\circ}C$;

4) Внутрішній опір ($r$) термоелектричного елемента зростає з $2.4200 \pm 0.0014$ Ом до $2.6900 \pm 0.0014$ Ом при зростанні різниці температур ($\Delta T$) від $5.00 \pm 0.09^{\circ}C$ до $25.00 \pm 0.43^{\circ}C$;

5) Визначений коефіцієнт Зеєбека дорівнює $191 \cdot 10^{-6}$ В/К, що збігається з табличним значенням для Вісмут Телуриду в $213 \cdot 10^{-6}$ В/К у межах 10.18%.

6) Розроблено комп'ютерну модель у програмному забезпеченні $ANSYS$ 2024 $R1$ та визначені граничні умови для калібровки комп'ютерної моделі термоелектричного елемента по експериментальним даним, а саме: тепловий контактний опір між мідними з'єднувачами та напівпровідниковими ніжками,

між мідними з'єднувачами та керамікою у $2 \cdot 10^{-5}$ м$^2 \cdot^\circ C$/Вт та $1.18 \cdot 10^{-4}$ м$^2 \cdot^\circ C$/Вт, згідно з літературою.

7) У результаті калібровки комп'ютерної моделі по експериментальним даним вдалося досягти зменшення відхилення від експериментальних даних якнайменше у 5 разів, ніж за умови ідеального контакту. Відхилення даних відкаліброваної моделі із врахуванням теплового контактного опору сягає максимального значення у 13.1%, а у зонах максимальних потужностей термоелектричного елемента відхилення складає до 2.2%.

# ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ


1. A review on thermoelectric renewable energy: Principle parameters that affect their performance / M. Hamid Elsheikh [та ін.] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2014. — Т. 30. — С. 337—355. — ISSN 1364-0321. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.10.027.

2. Stoll B. L., Smith T. A., Deinert M. R. Potential for rooftop photovoltaics in Tokyo to replace nuclear capacity // Environmental Research Letters. — 2013. — Т. 8, № 1. — С. 014042. — DOI: 10.1088/1748-9326/8/1/014042.

3. Oral A., Bahsi Z. B. 3rd International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials (ENEFM2015): Proceedings, Oludeniz, Turkey, 19–23 October 2015. — 2017. — ISBN 978-3-319-45676-8. — DOI: 10.1007/978-3-319-45677-5.

4. Concepts for medium-high to high temperature thermoelectric heat-to-electricity conversion: a review of selected materials and basic considerations of module design / G. Schierning [та ін.] // Translational Materials Research. — 2015. — Т. 2, № 2. — С. 025001. — DOI: 10.1088/2053-1613/2/2/025001.

5. Human Body Energy Harvesting Solutions for Wearable Technologies / A. Proto [та ін.] // 2018 IEEE 20th International Conference on e-Health Networking, Applications and Services (Healthcom). — 2018. — С. 1—5. — DOI: 10.1109/HealthCom.2018.8531189.

6. A review on thermoelectric-hydraulic performance and heat transfer enhancement technologies of thermoelectric power generator system / m. Ting [та ін.] // Thermal Science. — 2018. — Т. 22. — С. 274—274. — DOI: 10.2298/TSCI180102274M.

7. Radousky H. B., Liang H. Energy harvesting: an integrated view of materials, devices and applications // Nanotechnology. — 2012. — Т. 23, № 50. — С. 502001. — DOI: 10.1088/0957-4484/23/50/502001.

8. Turri S., Poulin-Vittrant G. DISPOSITIFS ÉLECTROMÉCANIQUES PERMETTANT L'EXPLOITATION DE L'ÉNERGIE DES MOUVEMENTS HUMAINS. —.

9. Seebeck T. J. Ueber die magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperaturdifferenz // Annalen der Physik. — 1826. — Т. 82, № 3. — С. 253—286. — DOI: https://doi.org/10.1002/andp.18260820302. — eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/andp.18260820302.

10. Peltier J. Nouvelles expériences sur la caloricitédes courantsélectriques. — Annales de Chimie et de Physique, 1834. — С. 56, 371—386.

11. A Review on Thermoelectric Generators: Progress and Applications / Z. Mohamed Amine [та ін.] // Energies. — 2020. — Лип. — Т. 13. — С. 01—32. — DOI: 10.3390/en13143606.

12. Hicks L. D., Dresselhaus M. S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit // Phys. Rev. B. — 1993. — Т. 47, вип. 19. — С. 12727—12731. — DOI: 10.1103/PhysRevB.47.12727.

13. Champier D. Thermoelectric Generators: A Review of Present and Future Applications //. — 2017. — С. 203—212. — ISBN 978-3-319-45676-8. — DOI: 10.1007/978-3-319-45677-5_25.

14. Slanina Z., Uhlik M., Sladecek V. Cooling Device with Peltier Element for Medical Applications // IFAC-PapersOnLine. — 2018. — Т. 51, № 6. — С. 54—59. — ISSN 2405-8963. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2018.07.129. — 15th IFAC Conference on Programmable Devices and Embedded Systems PDeS 2018.

15. Ruiz-Ortega P. E., Olivares-Robles M. A. Peltier Supercooling in Transient Thermoelectrics: Spatial Temperature Profile and Characteristic Cooling Length // Entropy. — 2019. — Т. 21, № 3. — ISSN 1099-4300. — DOI: 10.3390/e21030226.

16. Patil O., Mahale T., Kumbhakarna D. Design Development of Thermoelectric Cooler Using Peltier Plate // IARJSET. — 2019. — Т. 6. — С. 17—19. — DOI: 10.17148/IARJSET.2019.6304.

17. Alfred P. Applied thermoelectric solutions. — 2020. — URL: https://thermoelectricsolutions.com/.

18. Żelazna A., Gołçbiowska J. Life Cycle Assessment Of Cooling and Heating System Based on Peltier Module // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. — 2019. — Т. 290, № 1. — С. 012067. — DOI: 10.1088/1755-1315/290/1/012067.

19. Fabrication of Skutterudite-Based Tubular Thermoelectric Generator / H. Jang [та ін.] // Energies. — 2020. — Т. 13, № 5. — ISSN 1996-1073. — DOI: 10.3390/en13051106.

20. Min G., Rowe D. M. Ring-structured thermoelectric module // Semiconductor Science and Technology. — 2007. — Т. 22, № 8. — С. 880. — DOI: 10.1088/0268-1242/22/8/009.

21. He R., Schierning G., Nielsch K. Thermoelectric Devices: A Review of Devices, Architectures, and Contact Optimization // Advanced Materials Technologies. — 2018. — Т. 3, № 4. — С. 1700256. — DOI: https://doi.org/10.1002/admt.201700256. — eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/admt.201700256.

22. Kim T. Y., Negash A., Cho G. Direct contact thermoelectric generator (DCTEG): A concept for removing the contact resistance between thermoelectric modules and heat source // Energy Conversion and Management. —

2017. — Т. 142. — С. 20—27. — ISSN 0196-8904. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.03.041.

23. Kim T. Y., Negash A., Cho G. Experimental and numerical study of waste heat recovery characteristics of direct contact thermoelectric generator // Energy Conversion and Management. — 2017. — Т. 140. — С. 273—280. — ISSN 0196-8904. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.03.014.

24. Qu W., Plötner M., Fischer W.-J. Microfabrication of thermoelectric generators on flexible foil substrates as a power source for autonomous microsystems // Journal of Micromechanics and Microengineering. — 2001. — Т. 11, № 2. — С. 146. — DOI: 10.1088/0960-1317/11/2/310.

25. Fabrication of flexible thermopile generator / K. Itoigawa [та ін.] // Journal of Micromechanics and Microengineering. — 2005. — Т. 15, № 9. — S233. — DOI: 10.1088/0960-1317/15/9/S10.

26. Fabrication and characterization of bismuth–telluride-based alloy thin film thermoelectric generators by flash evaporation method / M. Takashiri [та ін.] // Sensors and Actuators A: Physical. — 2007. — Т. 138, № 2. — С. 329—334. — ISSN 0924-4247. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.sna.2007.05.030.

27. Yadav A., Pipe K., Shtein M. Fiber-based flexible thermoelectric power generator // Journal of Power Sources. — 2008. — Т. 175, № 2. — С. 909—913. — ISSN 0378-7753. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.09.096.

28. Khan S., Lorenzelli L., Dahiya R. Flexible Thermoelectric Generator Based on Transfer Printed Si Microwires //. — 2014. — DOI: 10.1109/ESSDERC.2014.6948764.

29. Thermoelectric properties of screen-printed ZnSb film / H. B. Lee [та ін.] // Thin Solid Films. — 2011. — Т. 519, № 16. — С. 5441—5443. — ISSN 0040-6090. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.03.031.

30. Flexible and Semi-Transparent Thermoelectric Energy Harvesters from Low Cost Bulk Silicon (100) / G. A. T. Sevilla [та ін.] // Small. — 2013. — Т. 9, № 23. — С. 3916—3921. — DOI: https://doi.org/10.1002/smll.201301025.

31. High-Performance Dispenser Printed MA p-Type Bi0.5Sb1.5Te3 Flexible Thermoelectric Generators for Powering Wireless Sensor Networks / D. Madan [та ін.] // ACS Applied Materials & Interfaces. — 2013. — Т. 5, № 22. — С. 11872—11876. — DOI: 10.1021/am403568t. — eprint: https://doi.org/10.1021/am403568t ; — PMID: 24160841.

32. A new generation of high performance large-scale and flexible thermo-generators based on (Bi,Sb)2 (Te,Se)3 nano-powders using the Spark Plasma Sintering technique / G. Delaizir [та ін.] // Sensors and Actuators A: Physical. — 2012. — Т. 174. — С. 115—122. — ISSN 0924-4247. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.sna.2011.11.011.

33. Low-cost flexible thin film thermoelectric generator on zinc based thermoelectric materials / P. Fan [та ін.] // Applied Physics Letters. — 2015. — Т. 106, № 7. — С. 073901. — ISSN 0003-6951. — DOI: 10.1063/1.4909531.

34. Suemori K., Watanabe Y., Hoshino S. Carbon nanotube bundles/polystyrene composites as high-performance flexible thermoelectric materials // Applied Physics Letters. — 2015. — Т. 106, № 11. — С. 113902. — ISSN 0003-6951. — DOI: 10.1063/1.4915622.

35. Cramer C., Wang H., Ma K. Performance of Functionally Graded Thermoelectric Materials and Devices: A Review // Journal of Electronic Materials. — 2018. — Т. 47. — DOI: 10.1007/s11664-018-6402-7.

36. Start-up modes of thermoelectric generator based on vehicle exhaust waste heat recovery / S. Yu [та ін.] // Applied Energy. — 2015. — Т. 138, № С. — С. 276—290. — DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.1.

37. A review of thermoelectrics research – Recent developments and potentials for sustainable and renewable energy applications / X. Zheng [та ін.] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2014. — Квіт. — Т. 32. — С. 486—503. — DOI: 10.1016/j.rser.2013.12.053.

38. Elucidating modeling aspects of thermoelectric generator / Z. Niu [та ін.] // International Journal of Heat and Mass Transfer. — 2015. — Т. 85. — DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.01.107.

39. Bell L. Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat With Thermoelectric Systems // Science (New York, N.Y.) — 2008. — Т. 321. — С. 1457—61. — DOI: 10.1126/science.1158899.

40. Erturun U., Erermis K., Mossi K. Effect of various leg geometries on thermo-mechanical and power generation performance of thermoelectric devices // Applied Thermal Engineering. — 2014. — Т. 73. — С. 126—139. — DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2014.07.027.

41. A comprehensive review of thermoelectric technology: Materials, applications, modelling and performance improvement / S. Twaha [та ін.] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2016. — Т. 65, № С. — С. 698—726. — DOI: 10.1016/j.rser.2016.07.03.

42. Wu G., Yu X. A holistic 3D finite element simulation model for thermoelectric power generator element // Energy Conversion and Management. — 2014. — Т. 86. — С. 99—110. — DOI: 10.1016/j.enconman.2014.04.040.

43. Nguyen N., Pochiraju K. Behavior of thermoelectric generators exposed to transient heat sources // Applied Thermal Engineering. — 2013. — Т. 51. — С. 1—9. — DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2012.08.050.

44. High fidelity finite difference model for exploring multi-parameter thermoelectric generator design space / H. Fateh [та ін.] // Applied Energy. — 2014. — Т. 129, № С. — С. 373—383. — DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.0.

45. Sahin A. Z., Yilbas B. S. Thermodynamic irreversibility and performance characteristics of thermoelectric power generator // Energy. — 2013. — Т. 55, № С. — С. 899—904. — DOI: 10.1016/j.energy.2013.03..

46. Modeling and performance analysis of a two-stage thermoelectric energy harvesting system from blast furnace slag water waste heat / B. Xiong [та ін.] // Energy. — 2014. — Т. 77, № С. — С. 562—569. — DOI: 10.1016/j.energy.2014.09..

47. Lee H. Optimal design of thermoelectric devices with dimensional analysis // Applied Energy. — 2013. — Т. 106. — С. 79—88. — DOI: 10.1016/j.apenergy.2013.01.052.

48. Almerbati A., Yilbas B., Sahin A. Thermodynamics and thermal stress analysis of thermoelectric power generator: Influence of pin geometry on device performance // Applied Thermal Engineering. — 2013. — Т. 50. — С. 683—692. — DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2012.07.021.

49. Jang J.-Y., Tsai Y.-C. Optimization of thermoelectric generator module spacing and spreader thickness used in a waste heat recovery system // Applied Thermal Engineering. — 2013. — Т. 51. — С. 677—689. — DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2012.10.024.

50. Simulation of thermoelectric-hydraulic performance of a thermoelectric power generator with longitudinal vortex generators / T. Ma [та ін.] // Energy. — 2015. — Т. 84, № С. — С. 695—703. — DOI: 10.1016/j.energy.2015.03..

51. Zheng J.-C. Recent advances on thermoelectric materials // Frontiers of Physics in China. — 2011. — Черв. — Т. 3. — DOI: 10.1007/s11467-008-0028-9.

52. Rurali R., Yu C., Zardo I. Special issue on thermoelectric properties of nanostructured materials // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2018. — Т. 51, № 43. — С. 430301. — DOI: 10.1088/1361-6463/aadf4f.

53. Thermoelectrics: From history, a window to the future / D. Beretta [та ін.] // Materials Science and Engineering: R: Reports. — 2019. — Т. 138. — С. 100501. — ISSN 0927-796X. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.09.001.

54. Sarbu I., Dorca A. A comprehensive review of solar thermoelectric cooling systems // International Journal of Energy Research. — 2018. — Т. 42, № 2. — С. 395—415. — DOI: https://doi.org/10.1002/er.3795. — eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/er.3795.

55. Snyder J., Toberer E. Complex Thermoelectric Materials // Nature materials. — 2008. — Т. 7. — С. 105—14. — DOI: 10.1038/nmat2090.

56. Crane D., Jackson G. Optimization of cross flow heat excgers for thermoelectric waste heat recovery // Energy Conversion and Management. — 2004. — Т. 45. — С. 1565—1582. — DOI: 10.1016/j.enconman.2003.09.003.

57. Gallium composition dependence of crystallographic and thermoelectric properties in polycrystalline type-I Ba8GaxSi46−x (nominal x=14–18) clathrates prepared by combining arc melting and spark plasma sintering methods / H. Anno [та ін.] // Journal of Solid State Chemistry. — 2012. —

T. 193. — C. 94—104. — ISSN 0022-4596. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.03.069. — Solid State Chemistry and Materials Science of Thermoelectric Materials.

58. Low-Thermal-Conductivity (MS)1+x(TiS2)2 (M = Pb, Bi, Sn) Misfit Layer Compounds for Bulk Thermoelectric Materials / C. Wan [та ін.] // Materials. — 2010. — Т. 3, № 4. — С. 2606—2617. — ISSN 1996-1944. — DOI: 10.3390/ma3042606.

59. Why are Clathrates Good Candidates for Thermoelectric Materials? / B. B. Iversen [та ін.] // Journal of Solid State Chemistry. — 2000. — Т. 149, № 2. — С. 455—458. — ISSN 0022-4596. — DOI: https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8534.

60. Zou M., Li J.-F., Kita T. Thermoelectric properties of fine-grained FeVSb half-Heusler alloys tuned to p-type by substituting vanadium with titanium // Journal of Solid State Chemistry. — 2013. — Т. 198. — С. 125—130. — ISSN 0022-4596. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.09.043.

61. High performance p-type half-Heusler thermoelectric materials / J. Yu [та ін.] // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2018. — Т. 51, № 11. — С. 113001. — DOI: 10.1088/1361-6463/aaaa58.

62. Zintl Phases as Thermoelectric Materials: Tuned Transport Properties of the Compounds CaxYb1–xZn2Sb2 / F. Gascoin [та ін.] // Advanced Functional Materials. — 2005. — Т. 15, № 11. — С. 1860—1864. — DOI: https://doi.org/10.1002/adfm.200500043. — eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/adfm.200500043.

63. Recent progress and future challenges on thermoelectric Zintl materials / J. Shuai [та ін.] // Materials Today Physics. — 2017. — Т. 1. — С. 74—95. — ISSN 2542-5293. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2017.06.003.

64. New method to improve the grain alignment and performance of thermoelectric ceramics / N. Ferreira [та ін.] // Materials Letters. — 2012. — Т. 83. — С. 144—147. — ISSN 0167-577X. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.05.131.

65. Fabrication and thermoelectric properties of heavily rare-earth metal-doped SrO(SrTiO3)n (n=1, 2) ceramics / Y. F. Wang [та ін.] // Ceramics International. — 2008. — Т. 34, № 4. — С. 849—852. — ISSN 0272-8842. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.09.034. — The Fifth Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-5).

66. Effect of erbium substitution on thermoelectric properties of complex oxide Ca3Co2O6 at high temperatures / D. LU [та ін.] // Journal of Rare Earths. — 2008. — Т. 26, № 2. — С. 168—172. — ISSN 1002-0721. — DOI: https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60059-9.

67. Gayner C., Kar K. K., Kim W. Recent progress and futuristic development of PbSe thermoelectric materials and devices // Materials Today Energy. — 2018. — Т. 9. — С. 359—376. — ISSN 2468-6069. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.06.010.

68. Widely variable Seebeck coefficient and enhanced thermoelectric power of PEDOT:PSS films by blending thermal decomposable ammonium formate / T.-C. Tsai [та ін.] // Organic Electronics. — 2011. — Т. 12, № 12. — С. 2159—2164. — ISSN 1566-1199. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.orgel.2011.09.004.

69. Effect of the carbon nanotube type on the thermoelectric properties of CNT/Nafion nanocomposites / Y. Choi [та ін.] // Organic Electronics. — 2011. — Т. 12, № 12. — С. 2120—2125. — ISSN 1566-1199. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.orgel.2011.08.025.

70. Yue R., Xu J. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as promising organic thermoelectric materials: A mini-review // Synthetic Metals. — 2012. — Т. 162, № 11. — С. 912—917. — ISSN 0379-6779. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.04.005.

71. McGrail B. T., Sehirlioglu A., Pentzer E. Polymer Composites for Thermoelectric Applications // Angewandte Chemie International Edition. — 2015. — Т. 54, № 6. — С. 1710—1723. — DOI: https://doi.org/10.1002/anie.201408431. — eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.201408431.

72. 6 - Conducting polymer-based thermoelectric composites: Principles, processing, and applications / T. A. Yemata [та ін.] // Hybrid Polymer Composite Materials / за ред. V. K. Thakur, M. K. Thakur, A. Pappu. — Woodhead Publishing, 2017. — С. 169—195. — ISBN 978-0-08-100785-3. — DOI: https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100785-3.00006-1.

73. The magneto-thermoelectric effect of graphene with intra-valley scattering* / W. Duan [та ін.] // Chinese Physics B. — 2018. — Т. 27, № 9. — С. 097204. — DOI: 10.1088/1674-1056/27/9/097204.

74. Cross-plane thermoelectric figure of merit in graphene - C60 heterostructures at room temperature / D. Olaya [та ін.] // FlatChem. — 2019. — Т. 14. — С. 100089. — ISSN 2452-2627. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.flatc.2019.100089.

75. Enhanced thermoelectric performance of twisted bilayer graphene nanoribbons junction / S. Deng [та ін.] // Carbon. — 2019. — Т. 145. — С. 622—628. — ISSN 0008-6223. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.089.

76. Selvan K., Hasan M., Mohamed Ali M. S. State-of-the-Art Reviews and Analyses of Emerging Research Findings and Achievements of Thermoelectric

Materials over the Past Years // Journal of Electronic Materials. — 2018. — T. 48. — DOI: 10.1007/s11664-018-06838-4.

77. Yang J., Caillat T. Thermoelectric Materials for Space and Automotive Power Generation // MRS Bulletin. — 2006. — T. 31. — DOI: 10.1557/mrs2006.49.

78. Cataldo R., Bennett G. U.S. Space Radioisotope Power Systems and Applications: Past, Present and Future //. — 2011. — ISBN 978-953-307-510-5. — DOI: 10.5772/23914.

79. Cataldo R. Spacecraft Power System Considerations for the Far Reaches of the Solar System //. — 2018. — C. 767—790. — ISBN 978-3-319-73844-4. — DOI: 10.1007/978-3-319-73845-1_16.

80. Recent Joint Studies Related to the Development of Space Radioisotope Power Systems / Kramer, Daniel P. [та ін.] // E3S Web Conf. — 2017. — T. 16. — C. 05002. — DOI: 10.1051/e3sconf/20171605002.

81. Woerner D. A Progress Report on the eMMRTG // Journal of Electronic Materials. — 2015. — T. 45. — DOI: 10.1007/s11664-015-3998-8.

82. Increasing the Efficiency of the Multi-mission Radioisotope Thermoelectric Generator / T. Holgate [та ін.] // Journal of Electronic Materials. — 2014. — Груд. — T. 44. — DOI: 10.1007/s11664-014-3564-9.

83. A comprehensive review of Thermoelectric Generators: Technologies and common applications / N. Jaziri [та ін.] // Energy Reports. — 2020. — T. 6. — C. 264—287. — ISSN 2352-4847. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.12.011. — SI:Energy Storage - driving towards a clean energy future.

84. Potential ApplicationsPotential Applications for Nuclear Batteries / M. Prelas [та ін.] //. T. 56. — 08.2016. — C. 285—305. — ISBN 978-3-319-41723-3. — DOI: 10.1007/978-3-319-41724-0_6.

85. Design and characterization of small thermoelectric generators for environmental monitoring devices / R. Bonin [та ін.] // Energy Conversion and Management. — 2013. — Т. 73. — С. 340—349. — ISSN 0196-8904. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.05.016.

86. Flexible thermoelectric generator for ambient assisted living wearable biometric sensors / L. Francioso [та ін.] // Journal of Power Sources. — 2011. — Т. 196, № 6. — С. 3239—3243. — ISSN 0378-7753. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.081.

87. Leonov V., Vullers R. J. M. Wearable electronics self-powered by using human body heat: The state of the art and the perspective // Journal of Renewable and Sustainable Energy. — 2009. — Т. 1, № 6. — С. 062701. — ISSN 1941-7012. — DOI: 10.1063/1.3255465.

88. Bhatnagar V., Owende P. Energy harvesting for assistive and mobile applications // Energy Science & Engineering. — 2015. — Т. 3, № 3. — С. 153—173. — DOI: https://doi.org/10.1002/ese3.63. — eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/ese3.63.

89. Siddique A. R. M., Mahmud S., Heyst B. V. A review of the state of the science on wearable thermoelectric power generators (TEGs) and their existing challenges // Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2017. — Т. 73. — С. 730—744. — ISSN 1364-0321. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.177.

90. Wearable and flexible thin film thermoelectric module for multi-scale energy harvesting / V. Karthikeyan [та ін.] // Journal of Power Sources. — 2020. — Т. 455. — С. 227983. — ISSN 0378-7753. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227983.

91. Review of wearable thermoelectric energy harvesting: From body temperature to electronic systems / A. Nozariasbmarz [та ін.] // Applied Energy. —

2020. — Т. 258. — С. 114069. — ISSN 0306-2619. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114069.

92. Han S. Wearable Thermoelectric Devices //. — 2019. — С. 31—42. — ISBN 978-3-030-20042-8. — DOI: 10.1007/978-3-030-20043-5_2.

93. Stretchable fabric generates electric power from woven thermoelectric fibers / T. Sun [та ін.] // Nature Communications. — 2020. — Т. 11. — DOI: 10.1038/s41467-020-14399-6.

94. Conformal organic–inorganic semiconductor composites for flexible thermoelectrics / Q. Xu [та ін.] // Energy Environ. Sci. — 2020. — Т. 13, вип. 2. — С. 511—518. — DOI: 10.1039/C9EE03776D.

95. Smart Wireless Sensors Integrated in Clothing: an Electrocardiography System in a Shirt Powered Using Human Body Heat / V. Leonov [та ін.] // Sensors and Transducers. — 2009. — Т. 107. — С. 165—176.

96. Torfs T., Leonov V., Vullers R. Pulse Oximeter Fully Powered by Human Body Heat // Sens. Transducers J. — 2007. — Т. 80.

97. Designing thermoelectric generators for self-powered wearable electronics / F. Suarez [та ін.] // Energy Environ. Sci. — 2016. — Т. 9, вип. 6. — С. 2099—2113. — DOI: 10.1039/C6EE00456C.

98. Wearable thermoelectric generator for human clothing applications / M. Kim [та ін.] //. — 2013. — С. 1376—1379. — DOI: 10.1109/Transducers.2013.6627034.

99. Flexible thermoelectric generator using bulk legs and liquid metal interconnects for wearable electronics / F. Suarez [та ін.] // Applied Energy. — 2017. — Т. 202. — С. 736—745. — ISSN 0306-2619. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.05.181.

100. Zadan M., Malakooti M., Majidi C. Soft and Stretchable Thermoelectric Generators Enabled by Liquid Metal Elastomer Composites // ACS Applied Materials Interfaces. — 2020. — Бер. — Т. XXXX. — DOI: 10.1021/acsami.9b19837.

101. Geisler M., Boisseau S. Récupération d'énergie mécanique pour vêtements connectés autonomes : дис. ... док. / Geisler Matthias, Boisseau Sebastien. — 11.2017.

102. Cao Z. Printable thermoelectric devices for energy harvesting : дис. ... док. / Cao Zhuo. — University of Southampton, 10.2014.

103. A review on recent developments of thermoelectric materials for room-temperature applications / Z. Soleimani [та ін.] // Sustainable Energy Technologies and Assessments. — 2020. — Т. 37. — С. 100604. — ISSN 2213-1388. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.seta.2019.100604.

104. Present and future thermoelectric materials toward wearable energy harvesting / C. Li [та ін.] // Applied Materials Today. — 2019. — Т. 15. — С. 543—557. — ISSN 2352-9407. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.04.007.

105. ZOUI M. A., Bentouba S., Bourouis M. The Potential of Solar Thermoelectric Generator STEG for Implantation in the Adrar Region // Algerian Journal of Renewable Energy and Sustainable Development. — 2020. — Черв. — Т. 2, № 01. — С. 17—27.

106. Solar Thermoelectric Generators / D. Narducci [та ін.] //. — 03.2018. — С. 45—61. — ISBN 978-3-319-76426-9. — DOI: 10.1007/978-3-319-76427-6_3.

107. Evaluation of solar thermal system configurations for thermoelectric generator applications: A critical review / K. Karthick [та ін.] // Solar Energy. —

2019. — Т. 188. — С. 111—142. — ISSN 0038-092X. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.05.075.

108. Telkes M. Solar Thermoelectric Generators // Journal of Applied Physics. — 1954. — Черв. — Т. 25, № 6. — С. 765—777. — ISSN 0021-8979. — DOI: 10.1063/1.1721728. — eprint: https://pubs.aip.org/aip/jap/article-pdf/25/6/765/18313523/765_1_online.pdf.

109. A study on incorporation of thermoelectric modules with evacuated-tube heat-pipe solar collectors / W. He [та ін.] // Renewable Energy. — 2012. — Т. 37, № 1. — С. 142—149. — ISSN 0960-1481. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.06.002.

110. Miljkovic N., Wang E. N. Modeling and optimization of hybrid solar thermoelectric systems with thermosyphons // Solar Energy. — 2011. — Т. 85, № 11. — С. 2843—2855. — ISSN 0038-092X. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.08.021.

111. Fan H., Singh R., Akbarzadeh A. Electric Power Generation from Thermoelectric Cells Using a Solar Dish Concentrator // Journal of Electronic Materials. — 2011. — Трав. — Т. 40. — С. 1311—1320. — DOI: 10.1007/s11664-011-1625-x.

112. Progress of thermoelectric power generation systems: Prospect for small to medium scale power generation / A. Date [та ін.] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2014. — Т. 33. — С. 371—381. — ISSN 1364-0321. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.081.

113. Amatya R., Ram R. Solar Thermoelectric Generator for Micropower Applications // Journal of Electronic Materials. — 2010. — Вер. — Т. 39. — С. 1735—1740. — DOI: 10.1007/s11664-010-1190-8.

114. ur Rehman N., Uzair M., Siddiqui M. A. Optical analysis of a novel collector design for a solar concentrated thermoelectric generator // Solar Energy. —

2018. — Т. 167. — С. 116—124. — ISSN 0038-092X. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.03.087.

115. Design of a Concentration Solar Thermoelectric Generator / P. Li [та ін.] // Journal of Electronic Materials. — 2010. — Вер. — Т. 39. — С. 1522—1530. — DOI: 10.1007/s11664-010-1279-0.

116. A review on the performance of photovoltaic/thermoelectric hybrid generators / A. Z. Sahin [та ін.] // International Journal of Energy Research. — 2020. — Т. 44, № 5. — С. 3365—3394. — DOI: https://doi.org/10.1002/er.5139. — eprint: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/er.5139.

117. Two-dimensional unsteady state performance analysis of a hybrid photovoltaic-thermoelectric generator / P. Motiei [та ін.] // Renewable Energy. — 2018. — Т. 119. — С. 551—565. — ISSN 0960-1481. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.11.092.

118. Mahmoudinezhad S., Rezania A., Rosendahl L. Behavior of hybrid concentrated photovoltaic-thermoelectric generator under variable solar radiation // Energy Conversion and Management. — 2018. — Т. 164. — С. 443—452. — ISSN 0196-8904. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.025.

119. Numerical analysis and performance investigation of new hybrid system integrating concentrated solar flat plate collector with a thermoelectric generator system / A. Faddouli [та ін.] // Renewable Energy. — 2020. — Т. 147. — С. 2077—2090. — ISSN 0960-1481. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.130.

120. Advancements in thermoelectric generators for enhanced hybrid photovoltaic system performance / S. Shittu [та ін.] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2019. — Т. 109. — С. 24—54. — ISSN 1364-0321. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.023.

121. A review on various configurations of hybrid concentrator photovoltaic and thermoelectric generator system / S. Sripadmanabhan Indira [та ін.] // Solar Energy. — 2020. — Т. 201. — С. 122—148. — ISSN 0038-092X. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.02.090.

122. Preliminary experiment on a novel photovoltaic-thermoelectric system in summer / G. Li [та ін.] // Energy. — 2019. — Т. 188. — С. 116041. — ISSN 0360-5442. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116041.

123. Mizoshiri M., Mikami M., Ozaki K. Thermal–Photovoltaic Hybrid Solar Generator Using Thin-Film Thermoelectric Modules // Japanese Journal of Applied Physics. — 2012. — Черв. — Т. 51, 6S. — 06FL07. — DOI: 10.1143/JJAP.51.06FL07.

124. Overview and Status of Thermophotovoltaic Systems / C. Ferrari [та ін.] // Energy Procedia. — 2014. — Т. 45. — С. 160—169. — ISSN 1876-6102. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.01.018. — ATI 2013 - 68th Conference of the Italian Thermal Machines Engineering Association.

125. Colangelo G., Risi A. de, Laforgia D. New approaches to the design of the combustion system for thermophotovoltaic applications // Semiconductor Science and Technology. — 2003. — Квіт. — Т. 18, № 5. — S262. — DOI: 10.1088/0268-1242/18/5/318.

126. Qiu K., Hayden A. Development of a novel cascading TPV and TE power generation system // Applied Energy. — 2012. — Т. 91, № 1. — С. 304—308. — ISSN 0306-2619. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.09.041.

127. Huen P., Daoud W. A. Advances in hybrid solar photovoltaic and thermoelectric generators // Renewable and Sustainable Energy Reviews. — 2017. — Т. 72. — С. 1295—1302. — ISSN 1364-0321. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.10.042.

128. Lossless hybridization between photovoltaic and thermoelectric devices / K.-T. Park [та ін.] // Scientific reports. — 2013. — Лип. — Т. 3. — С. 2123. — DOI: 10.1038/srep02123.

129. Жидков О., Гільчук А. В. Моделювання та дослідження характеристик одиничного та двоступінчастого термоелектричного генератора // Теоретичні і прикладні проблеми фізики, математики та інформатики. — 2023. — С. 91—94.

130. Анатичук Л. І., Лисько В. В., Гаврилюк М. В. Дослідження можливостей розробки ультратонких термоелектричних охолоджувачів. — 2017.

131. Incorporated T. I. INA226 High-Side or Low-Side Measurement, Bi-Directional Current and Power Monitor with I 2C Compatible Interface. — URL: https://www.ti.com/lit/ds/symlink/ina226.pdf?ts=1718082677821&ref_url=https%253A%252F%252Fwww.google.com%252F.

132. Design and characterization of a novel finned tubular thermoelectric generator for waste heat recovery / M. A. Zoui [та ін.] // Energy. — 2022. — Т. 253. — С. 124083. — ISSN 0360-5442. — DOI: https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124083.

133. Yovanovich M. Thermal Interface (Joint) Conductance and Resistance. — 1998. — URL: http://www.mhtl.uwaterloo.ca/courses_old/ece309/notes/conduction/cont.pdf.

134. Edge E. Thermal Contact Conductance Metal Surfaces Air. — URL: https://www.engineersedge.com/heat_transfer/thermal_contact_conductance_13849.htm.

135. Varga Z., Rácz E. Experimental Investigation of the Performance of a Thermoelectric Generator // 2022 IEEE 20th Jubilee World Symposium on Applied Machine Intelligence and Informatics (SAMI). — 2022. — С. 000159—000164. — DOI: 10.1109/SAMI54271.2022.9780741.

# ДОДАТКИ

## Додаток А. Код Arduino для обладнання для тестування термоелектричного елемента

```
#include <Adafruit_MAX31865.h>
#include <OLED_I2C.h>
#include "Wire.h"
#include <SoftwareSerial.h>

Adafruit_MAX31865 thermoTc = Adafruit_MAX31865(2, 3, 4, 5); // Use software SPI: CS, DI, DO, CLK
Adafruit_MAX31865 thermoTh = Adafruit_MAX31865(36, 34, 32, 30);    // Use software SPI: CS, DI, DO, CLK
#define RREF      4300.0
#define RNOMINAL  1000.0
#define ShuntRef  0.1
#define ShuntTEM  0.02
#define INAref  0x40
#define INAtem  0x41
#define ConfigReg    0x00
#define ShuntVoltReg 0x01
#define BusVoltReg   0x02
#define Tx  6
#define Rx  13
#define pinButton 12

OLED  myOLED(SDA, SCL, 8);
extern uint8_t NarrowNumbers[];
float Uref, Iref, Utem, Item, E1, E2, Tc, Th, Ushunt;
String FileName  = "RESULTS.TXT";
String FileData;
bool ButtonOn;
bool USBfailed;
byte ByteFromUSB;               //використовується для зберігання даних, що надходять з USB-накопичувача
int Fail;
SoftwareSerial USB(51,49); //USB(Rx, Tx)

void setup() {
 Serial.begin(9600);
 thermoTc.begin(MAX31865_2WIRE);
 thermoTh.begin(MAX31865_2WIRE);
 myOLED.begin();
 myOLED.setBrightness(1);
 myOLED.setFont(NarrowNumbers);
 pinMode(pinButton, INPUT_PULLUP);
 Wire.begin();
 USB.begin(9600);
 writeReg(INAref, ConfigReg, 17559);      // 0100010010010111 - 16 вибірок, 332 мкс, 332 мкс, continuous
 writeReg(INAtem, ConfigReg, 17559);
```

```
 ButtonOn = false;
 USBfailed = false;
}

void loop() {
 //  Uref = (readReg(INAref, BusVoltReg) >> 3) * 0.004f; // for INA219
 Uref = readReg(INAref, BusVoltReg) * 0.00125f; // for INA226
 Utem = readReg(INAtem, BusVoltReg) * 0.00125f;
 if (!digitalRead(pinButton)) { ButtonOn = true; }
 if (Uref > 0.1f) Iref = readReg(INAref, ShuntVoltReg) * 0.0000025f * 0.889f / ShuntRef;
 else Iref = 0.0f;
 if (Utem > 0.1f) Item = readReg(INAtem, ShuntVoltReg) * 0.0000025f / ShuntTEM;
 else Item = 0.0f;
 if (!digitalRead(pinButton)) { ButtonOn = true; }
 Tc = thermoTc.temperature(RNOMINAL, RREF);
 Th = thermoTh.temperature(RNOMINAL, RREF);

 myOLED.clrScr();
 myOLED.printNumF(Uref, 2, 0, 0, '.', 5, '0');
 myOLED.printNumF(Iref, 3, 0, 16, '.', 5, '0');
 myOLED.printNumF(Utem, 1, 0, 32, '.', 4, '0');
 myOLED.printNumF(Item, 3, 0, 48, '.', 5, '0');
 myOLED.printNumF(E1, 2, 78, 0, '.', 5, '0');
 myOLED.printNumF(E2, 2, 78, 16, '.', 5, '0');
 myOLED.printNumF(Tc, 2, 78, 32, '.', 5, 32);
 myOLED.printNumF(Th, 2, 78, 48, '.', 5, 32);
 if (!digitalRead(pinButton)) { ButtonOn = true; } // якщо кнопку натиснуто
 myOLED.update();
 FileData = String(Uref)+"  "+String(Iref)+"  "+String(Utem)+"  "+String(Item)+"  "+String(Tc)+"  "+String(Th)+"\n";
 if (!digitalRead(pinButton)) { ButtonOn = true; }
 while (!digitalRead(pinButton)){}
 if (ButtonOn)
 {
  appendFile(FileName, FileData);
  ButtonOn = false;
 }
}

uint16_t readReg(uint8_t address, uint8_t reg)
{
 Wire.beginTransmission(address);
 Wire.write(reg);
 Wire.endTransmission();
 Wire.requestFrom(address, (uint8_t)2);
 return Wire.read() << 8 | Wire.read();
}

void writeReg(uint8_t address, uint8_t reg, uint16_t data)
{
 Wire.beginTransmission(address);
 Wire.write(reg);
```

```
 Wire.write(highByte(data));
 Wire.write(lowByte(data));
 Wire.endTransmission();
}

void checkConnection(byte value){
 USB.write(0x57); USB.write(0xAB); USB.write(0x06); USB.write(value);

 if(waitForResponse("checking connection")){
  if(getResponseFromUSB()==(255-value)){
   Serial.println(">Connection to CH376S was successful.");
   blinkLED();                              //блимання світлодіода протягом 1 секунди, якщо з'єднання пройшло успішно
  } else {
   Serial.print(">Connection to CH376S - FAILED.");
  }
 }
}

void set_USB_Mode (byte value){
 USB.write(0x57); USB.write(0xAB); USB.write(0x15); USB.write(value);
 delay(20);

 if(USB.available()){
  ByteFromUSB=USB.read();
  if(ByteFromUSB==0x51){                                    // Якщо істина - CH376S підтвердив команду.
   Serial.println("set_USB_Mode command acknowledged"); //CH376S тепер перевірятиме та контролюватиме USB-порт.
   ByteFromUSB = USB.read();
   if(ByteFromUSB==0x15){                                // Якщо правда - підключено USB-накопичувач.
    Serial.println("USB is present");
    blinkLED();                       // Якщо процес пройшов успішно, то світлодіод увімкнеться на 1 секунду.
   } else {
    Serial.print("USB Not present. Error code:");     // Якщо USB не підключено, він має повернути код помилки = FFH.
    Serial.print(ByteFromUSB, HEX);
    Serial.println("H");
   }
  } else {
   Serial.print("CH3765 error!   Error code:");
   Serial.print(ByteFromUSB, HEX);
   Serial.println("H");
  }
 }
 delay(20);
}

void resetALL(){
 USB.write(0x57);
 USB.write(0xAB);
 USB.write(0x05);
 Serial.println("The CH376S module has been reset !");
 delay(200);
}
```

```
void writeFile(String fileName, String data){
 resetALL();
 set_USB_Mode(0x06);
 diskConnectionStatus();
 USBdiskMount();
 setFileName(fileName);
 if(fileCreate()){
  fileWrite(data);
 } else {
  Serial.println("File could not be created, or it already exists");
 }
 fileClose(0x01);
}

void appendFile(String fileName, String data){
 resetALL();
 set_USB_Mode(0x06);
 diskConnectionStatus();
 USBdiskMount();
 setFileName(fileName);
 fileOpen();
 filePointerEnd();      // вказівник у кінець файлу
 fileWrite(data);
 fileClose(0x01);         // 0x01 означає, що розмір файлу оновлюється при закритті.
}

void setFileName(String fileName){
 Serial.print("Setting filename to:");
 Serial.println(fileName);
 USB.write(0x57);
 USB.write(0xAB);
 USB.write(0x2F);
 USB.write(0x2F);       // Кожне ім'я файлу повинно мати цей байт, що вказує на початок імені файлу.
 USB.print(fileName);   // «fileName» - це змінна, що містить ім'я файлу, наприклад, TEST.TXT.
 USB.write((byte)0x00); // Треба завантажити як байт, інакше він не буде компілюватися.
 delay(20);      // Нульовий байт вказує на кінець імені файлу.
}

void diskConnectionStatus(){
 USB.write(0x57); USB.write(0xAB); USB.write(0x30);
 if(waitForResponse("Connecting to USB disk")){
  if(getResponseFromUSB()==0x14){
   Serial.println(">Connection to USB OK");
  } else {
   Serial.print(">Connection to USB - FAILED.");
  }
 }
}

void USBdiskMount(){
```

```
 USB.write(0x57); USB.write(0xAB); USB.write(0x31);
 if(waitForResponse("mounting USB disk")){
  if(getResponseFromUSB()==0x14){
   Serial.println(">USB Mounted - OK");
  } else {
   Serial.print(">Failed to Mount USB disk.");
  }
 }
}

void fileOpen(){
 Serial.println("Opening file.");
 USB.write(0x57); USB.write(0xAB); USB.write(0x32);
 if(waitForResponse("file Open")){
  if(getResponseFromUSB()==0x14){
   Serial.println(">File opened successfully.");
  } else {
   Serial.print(">Failed to open file.");
  }
 }
}

int getFileSize(){
 int fileSize=0;
 Serial.println("Getting File Size");
 USB.write(0x57); USB.write(0xAB); USB.write(0x0C); USB.write(0x68);
 delay(100);
 Serial.print("FileSize =");
 if(USB.available()) {fileSize = fileSize + USB.read();}
 if(USB.available()) {fileSize = fileSize + (USB.read()*255);}
 if(USB.available()) {fileSize = fileSize + (USB.read()*255*255);}
 if(USB.available()) {fileSize = fileSize + (USB.read()*255*255*255);}
 Serial.println(fileSize);
 delay(10);
 return(fileSize);
}

void fileWrite(String data){
 Serial.println("Writing to file:");
 byte dataLength = (byte) data.length();         // Ця змінна містить довжину даних, що записуються (у байтах).
 Serial.println(data);
 Serial.print("Data Length:");
 Serial.println(dataLength);
 delay(100);
 // Цей набір команд повідомляє модулю CH376S, скільки байтів наступно очікувати від Arduino.
 // (визначається змінною dataLength)
 USB.write(0x57);
 USB.write(0xAB);
 USB.write(0x3C);
 USB.write((byte) dataLength);
 USB.write((byte) 0x00);
```

```
 if(waitForResponse("setting data Length")){      // Очікування підтвердження від модуля CH376S перед надсиланням даних.
  if(getResponseFromUSB()==0x1E){                 // 0x1E вказує, що USB-пристрій перебуває у режимі запису.
   USB.write(0x57);
   USB.write(0xAB);
   USB.write(0x2D);
   USB.print(data);                               // запис даних у файл

   if(waitForResponse("writing data to file")){   // очікування підтвердження від модуля CH376S
   }
   Serial.print("Write code (normally FF and 14): ");
   Serial.print(USB.read(),HEX);                  // зазвичай, код 0xFF
   Serial.print(",");
   USB.write(0x57);
   USB.write(0xAB);
   USB.write(0x3D);                               // Це використовується для оновлення розміру файлу.
   if(waitForResponse("updating file size")){   // очікування підтвердження від модуля CH376S
   }
   Serial.println(USB.read(),HEX);                //зазвичай, код 0x14
  }
 }
}

boolean fileCreate(){
 boolean createdFile = false;
 USB.write(0x57); USB.write(0xAB); USB.write(0x34);
 if(waitForResponse("creating file")){
  if(getResponseFromUSB()==0x14){
   createdFile=true;
  }
 }
 return(createdFile);
}


void filePointerEnd(){
 USB.write(0x57); USB.write(0xAB); USB.write(0x39);
 USB.write((byte)0xFF); USB.write((byte)0xFF); USB.write((byte)0xFF); USB.write((byte)0xFF);
 if(waitForResponse("setting file pointer")){       //очікування відповіді від CH376S.
  if(getResponseFromUSB()==0x14){                  //CH376S надішле 0x14, якщо ця команда виконалась успішно.
   Serial.println("Pointer successfully applied");
  }
 }
}


void fileClose(byte closeCmd){
 Serial.println("Closing file:");
 USB.write(0x57); USB.write(0xAB); USB.write(0x36);    // closeCmd = 0x00 = закрити без оновлення розміру файла
 USB.write((byte)closeCmd);                           // 0x01 = закрити та оновити розмір файла
 if(waitForResponse("closing file")){                      // чікування відповіді від CH376S.
  byte resp = getResponseFromUSB();
```

```
  if(resp==0x14){                                    // CH376S надішле 0x14, якщо ця команда виконалась успішно.
   Serial.println(">File closed successfully.");
  } else {
   Serial.print(">Failed to close file. Error code:");
   Serial.println(resp, HEX);
  }
 }
}

boolean waitForResponse(String errorMsg){
 boolean bytesAvailable = true;
 int counter=0;
 while(!USB.available()){     //очікування доки CH376S перевірить команду
  delay(1);
  counter++;
  if(counter>2000){
   Serial.print("TimeOut waiting for response: Error while: ");
   Serial.println(errorMsg);
   bytesAvailable = false;
   break;
  }
 }
 delay(1);
 return(bytesAvailable);
}

byte getResponseFromUSB(){
 byte response = byte(0x00);
 if (USB.available()){
  response = USB.read();
 }
 return(response);
}

void blinkLED(){
 digitalWrite(13, HIGH);
 delay(1000);
 digitalWrite(13,LOW);
}
```