РОССИЙСКИЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ, 2021, том 16, № 4, с. 526-534

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 621.362.2, 536.468

НОВЫЙ ТЕПЛОВЫДЕЛЯЮЩИЙ ЭЛЕМЕНТ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ Al—Ni—Fe₃O₄ ДЛЯ АВТОНОМНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРОВ

© 2021 г. Е. А. Лебедев^{1,2,*}, С. Ю. Переверзева^{1,2}, Д. Г. Громов¹, А. В. Сыса², С. А. Гаврилов¹

¹ Национальный исследовательский университет "МИЭТ", Зеленоград, Москва, Россия ² НПК "Технологический центр", Зеленоград, Москва, Россия *E-mail: dr.beefheart@gmail.com Поступила в редакцию 26.11.2020 г. После доработки 26.11.2020 г.

Принята к публикации 28.12.2020 г.

Источники энергии, способные работать при экстремальных температурах окружающей среды и повышенной влажности, а также в безвоздушном пространстве, — одно из перспективных направлений для исследований в электронике. Рассмотрена возможность создания автономного термо-электрического генератора с тепловыделяющим элементом на основе наноразмерных порошковых энергетических материалов Al—Ni—Fe₃O₄. С помощью бомбовой калориметрии и высокоскоростной видеосъемки исследовано влияние состава энергетического материала на тепловой эффект реакции и характер горения. Предложены варианты конструкций автономных термоэлектрических генераторов и проведены экспериментальные исследования их выходных характеристик с использованием различных тепловыделяющих элементов. Проведена оценка КПД разрабатываемого устройства и создан действующий прототип.

DOI: 10.1134/S1992722321040051

введение

Альтернативные, экологически чистые источники и накопители электрической энергии занимают одно из ведущих мест в мировых науке и инновациях. Отдельный интерес представляют автономные источники, способные работать в экстремальных условиях (низкие температуры, отсутствие света, безвоздушное пространство), когда необходимо максимально быстро обеспечить работу аппаратуры, что требуется в экстренных случаях и актуально для МЧС, экспедиций, терпящих бедствие и др. Термоэлектрические генераторы (ТЭГ) благодаря своей надежности и стабильности характеристик являются неотъемлемой частью большого количества систем обеспечения питанием [1], где генерация электрической энергии происходит в результате преобразования тепла различных источников: от бросового тепла работающего двигателя автомобиля до радиоизотопного топлива [2].

Обязательным условием для работы ТЭГ является наличие градиента температур между верхней и нижней поверхностями модуля. Для его создания необходим источник тепла, который создавал бы тепловой поток с одной стороны ТЭГ, а для повышения эффективности работы можно использовать с другой стороны модуля радиатор, который рассеивал бы тепло. Источники тепла условно можно классифицировать по природе возникновения энергии на топливные, радиоизотопные, утилизационные и солнечные.

Утилизационные ТЭГ преобразуют так называемое "сбросное" тепло выхлопных или печных газов или выделяющееся при работе, например, атомного реактора. Такие решения являются стационарными и направлены на повышение эффективности работы тепловых машин, а не на обеспечение автономной работы. В частности, классическая выхлопная система семейного автомобиля, движущегося с нормальной скоростью, рассеивает 20–30 кВт мощности [3]. В [4] описан ТЭГ, преобразующий тепло двигателя автомобиля в электричество, причем авторами предложен механизм, позволяющий подстраиваться под изменяющуюся интенсивность теплового потока от источника тепла.

В радиоизотопных ТЭГ используется тепло, выделяющееся в результате спонтанного распада радионуклидов [5]. Один из вариантов конструкции подобного устройства описан в [6]. Такие системы надежны и просты. Основными преимуществами радиоизотопного топлива являются продолжительный период полураспада, низкое радиационное излучение, высокая плотность энергии и стабильность. Тем не менее используемые материалы должны производиться в достаточных количествах и иметь низкую стоимость, а также быть безопасными в нормальных и потенциально экстремальных условиях.

Солнечные ТЭГ изначально разрабатывались и оптимизировались для применения в космосе благодаря высокой надежности и продолжительному жизненному циклу [7]. Но в последнее время возник значительный интерес к использованию подобных систем в быту [8, 9]. В общем случае солнечный генератор состоит из ТЭГ и теплового коллектора. Солнечное тепло абсорбируется коллектором, концентрируется и передается к ТЭГ. Однако этот вид альтернативной энергетики напрямую зависит от инсоляции, что означает периодичность работы (в светлое время суток) и значительное влияние географического положения места использования.

Особенно разнообразны топливные ТЭГ, использующие тепло от сжигания топлива (газ, нефть, уголь и прочие) или горения различных пиротехнических составов и шашек. Каждый вид топлива характеризуется интенсивностью и продолжительностью выделения энергии, а также стоимостью и доступностью. Например, в отдаленных сельских или труднодоступных районах древесина является единственным доступным топливом. Использование топливных ТЭГ именно в этих случаях может значительно повысить качество жизни миллионов людей. В [10] описан ТЭГ, работающий от тепла портативной печи, в которой сгорают дрова. Выходная мощность такого ТЭГ составила 5.9 Вт. Несмотря на простоту предложенного решения, данный вид ТЭГ не позволяет осуществить оперативную генерацию электрической энергии.

Самым доступным и гарантированным источником тепла для человека является тепло его собственного тела. На протяжении всей жизни температура тела человека составляет 37°С с кратковременными незначительными отклонениями в большую или меньшую стороны, а его рассеиваемая мощность оценивается на уровне 20 мBт/см² [11]. Теоретически энергии, рассеиваемой всего 3 см² тела, достаточно для питания аудиоплеера (50 мВт), слухового аппарата (1 мВт), кардиостимулятора (50 мкВт) и кварцевых часов (5 мкВт). Однако к настоящему времени максимальная эффективность преобразования этого типа энергии составляет всего 0.15% (30 мкВт/см²). Первым примером использования тепла человеческого тела стали часы, изготовленные компанией Bulova, которые питались энергией, вырабатываемой с помощью миниатюрного ТЭГ. Спустя 10 лет

РОССИЙСКИЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ том 16 № 4 2021

аналогичное устройство изготовили в Seiko [12]. В [13] изготовили ТЭГ на гибкой подложке площадью около 3 см², вырабатывающий 120 мкВт при напряжении 2.9 В и разности температур 5 К.

Несмотря на разнообразие топливных источников тепла, все перечисленные примеры имеют один существенный недостаток - эти экзотермические окислительно-восстановительные реакшии сопровожлаются поглошением и вылелением газов (например, человек вдыхает воздух, содержащий кислород, который в дальнейшем участвует в окислении углеводов, а выдыхает один из продуктов реакции – углекислый газ). Это приводит к усложнению конструкции источника тепла (необходимость организации системы полачи и отвола газов), а также наклалывает ограничения на возможность их использования в безвоздушном пространстве (в космосе или под водой). Решить эту проблему можно за счет использования термитных материалов, в объеме которых возможно протекание самоподдерживаюшейся экзотермической реакции после первичной локальной инициации только за счет исходных твердых реагентов. Причем интенсивность, а значит, и продолжительность выделения тепла и общее его количество могут изменяться в широком диапазоне в зависимости от состава.

Впервые порошковые термитные материалы, состоящие из смеси алюминия и оксида железа, нашли широкое применение более 100 лет назад для соединения железнодорожных рельс [14]. Подобная технология без существенных изменений активно используется по сей день. Продуктами простой окислительно-восстановительной реакции

$$2Al + Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2Fe + Q,$$

являются оксид алюминия и расплавленное железо, которые направляются к месту соединения двух рельс, заполняют его и образуют прочное соединение.

К настоящему времени исследовано большое количество порошковых термитных систем, которые условно можно разделить на биметаллические (Ti-C [15], Ti-Si, Nb-Si [16], Ni-Al [17]) и кислородсодержащие (Al-MoO₃ [18], Al-WO₃, Al-CuO [19], Al-Fe₂O₃ [20]). Все они используются для сварки и спайки поверхностей, причем состав и размер частиц порошковых материалов подбираются для каждого конкретного случая. Кроме того, термитные материалы активно применяются в качестве источников тепла, например в [21] предложен инициатор на основе порошковых термитных материалов для химических нагревателей, которые можно использовать для разогрева еды [22], запуска термобатарей [23] или миниатюрного генератора энергии [24]. Возможность применения данного класса материалов в



Рис. 1. Схематичное представление процесса подготовки тепловыделяющих элементов на основе наноразмерных порошковых материалов.

качестве источников тепла в комбинации с ТЭГ была впервые продемонстрирована в [25, 26].

Таким образом, термитные материалы обладают несомненным потенциалом использования в качестве источника тепла для термоэлектрических батарей. В отличие от утилизационных и солнечных ТЭГ с термитным источником тепла не требуют внешнего источника энергии, они безопасны с экологической точки зрения (радиоизотопные потенциально опасны), а также содержат в своем составе все необходимые компоненты для протекания экзотермической реакции и обладают более простой конструкцией. Однако горение биметаллических систем происходит без существенного газовыделения и в большинстве случаев характеризуется низкими значениями выделяемого тепла в сравнении с кислородсодержащими смесями. Например, теоретически энергетический запас системы Al-Ni составляет 1606 Дж/г, а Al-Fe₃O₄ – 3673 Дж/г. Для применения термитных материалов в качестве источников тепла в автономных ТЭГ необходимо искать компромисс между энергетическим запасом системы, интенсивностью газовыделения и энергией инициирования горения.

В данной работе исследованы энергетические свойства и особенности горения тепловыделяющего элемента на основе нанопорошков Al, Ni и Fe_3O_4 , предложены варианты конструкции автономного ТЭГ и исследованы его выходные характеристики в зависимости от свойств источника тепла.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Коммерчески доступные порошки Al, Ni и Fe_3O_4 получены из ООО "Передовые порошковые технологии" (г. Томск). Нанопорошки алюминия и никеля получены распылением металлического проводника в атмосфере аргона. Алюминиевый нанопорошок на 85–87 мас. % состоит из активного алюминия и до 15 мас. % из оксида алюминия. Среднеарифметический размер частиц составляет от 90 до 110 нм. Порошок никеля содержит не менее 99.8 мас. % металлического никеля, а среднеарифметический размер частиц

находится в диапазоне 70–80 нм. Нанопорошок оксида железа (Fe_3O_4) получен методом электрического взрыва проводника в атмосфере воздуха. Порошок содержит не менее 99 мас. % Fe_3O_4 , около 1 мас. % адсорбированных газов (CH_4 , CO_2 , O_2 , N_2). Среднеарифметический размер частиц составляет 80–110 нм.

Подготовка термитных материалов различного состава включала в себя три основных этапа: навески материалов в заданном массовом соотношении добавляли в гексан (массовое соотношение порошков к гексану -1:10), после чего перемешивали в течение 120 мин в ультразвуковой ванне (S 1947 30H Elmasonic), затем гексан удаляли с помошью роторного испарителя (IKA RV 10). Для формирования тепловыделяющих элементов термитные материалы прессовали с помощью гидравлического пресса (АЕ & ТТ61220М) с давлением 160 МПа в форме цилиндрических пеллетов диаметром 25 мм. Усилие прессования было выбрано на основании результатов исследований [27]. Схематичное изображение процесса подготовки тепловыделяющих элементов представлено на рис. 1.

Контроль элементного состава термитных материалов осуществляли с помощью растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6010 Plus/LA с энергодисперсионным детектором.

Теплоту химических реакций между компонентами термитных смесей определяли с помощью бомбового калориметра IKA С 2000. Измерения проводили на воздухе при атмосферном давлении. Масса навески составляла 1 г. Порошковые смеси имели насыпную плотность.

Измерение скорости распространения фронта реакции и исследование характера горения термитных материалов осуществляли с помощью высокоскоростной видеосъемки со скоростью 5000 кадров в секунду. Инициирование горения осуществлялось в результате пропускания переменного электрического тока через вольфрамовые зонды, которые устанавливались на расстоянии 2–4 мм на поверхности образцов. Расчет скорости распространения фронта осуществляли следующим образом: исходные образцы измеряли до проведения испытания, а в процессе изме-



Рис. 2. Схема измерительного стенда с двумя ТЭГ.

рений образцы располагали в непосредственной близости от измерительной линейки. Видео, отснятое с помощью высокоскоростной камеры, раскладывали на отдельные кадры с помощью программы VirtualDub. Далее определяли количество кадров, за которое фронт горения перемещается на измеряемое расстояние, которое умножали на временной промежуток между кадрами, в результате получали время горения. В завершении расстояние, пройденное фронтом, делили на время горения, а получаемое число считали равным скорости распространения фронта волнового горения.

Измерения выходных сигналов автономных ТЭГ проводили на разработанном стенде, состоящем из одного или двух ТЭГ ТГМ-127-1.4-1.5, мультиметра Keithley 2700 и устройства накопления и хранения электрической энергии — суперконденсатора емкостью 1 Ф и рабочим напряжением 5.5 В. При использовании двух ТЭГ их подключение осуществляли последовательно, как показано на рис. 2. Диод Шоттки использовали во избежание разрядки суперконденсатора после снижения выходных сигналов с ТЭГ.

Для измерения ТЭГ устанавливали "холодной" стороной на радиатор, а на "горячую" помещали тепловыделяющий элемент на основе порошковых наноразмерных энергетических материалов. Для измерения напряжения холостого хода (U_{xx}) и тока короткого замыкания (I_{x3}) суперконденсатор и диод Шоттки не использовали. Мультиметр проводил измерения напряжения и тока со скоростью 5 точек в секунду. Результатом измерения являются временные зависимости выходных значений напряжения и тока, генерируемых ТЭГ в процессе горения энергетических материалов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В состав автономного ТЭГ должны входить тепловыделяющий элемент, ТЭГ и устройство накопления и хранения электрической энергии. В качестве источника энергии предлагается использовать порошковые термитные материалы, так как они при сгорании выделяют значительное количество энергии, при этом для протекания реакции не требуется доступ к кислороду, т.е. они могут работать в безвоздушном пространстве или, например, под водой. Одновременно с этим скорость распространения фронта волнового горения в подобных материалах может достигать нескольких десятков метров в секунду, а задержка инициации составляет доли секунды – все это обеспечит быстрый выход ТЭГ на режим. Элемент накопления электрической энергии в составе автономного ТЭГ должен демонстрировать высокие емкостные и мощностные характеристики. Суперконденсаторы, в которых сочетаются два механизма накопления заряда (за счет образования двойного электрического слоя и протекания окислительно-восстановительных реакций в тонком приповерхностном слое электродного материала), отвечают всем этим требованиям [28 - 30].

Схематично предлагаемые варианты конструкций автономных ТЭГ представлены на



Рис. 3. Схематичное представление конструкции автономного ТЭГ.

Название (мас. %)	Содержание компонентов в смеси, мас. %		
	Al	Ni	Fe ₃ O ₄
Al:Ni (100)	28	72	
Al:Ni (75) + Al:Fe ₃ O ₄ (25)	27	51.5	21.5
Al:Ni (50) + Al:Fe ₃ O ₄ (50)	25.7	32.9	41.39
Al:Ni (25) + Al:Fe ₃ O ₄ (75)	24.7	15.8	59.5
Al:Fe ₃ O ₄ (100)	23.7		76.3

Таблица 1. Составы тепловыделяющих элементов

Таблица 2. Результаты измерения скорости горения и теплового эффекта реакции и исследования характера горения энергетических материалов различного состава

Состав (мас. %)	Скорость горения, м/с	Характер горения	Тепловой эффект реакции, Дж/г
Al:Ni (100)	0.056	Форма образца сохраняется	1085
Al:Ni (75) + Al:Fe ₃ O ₄ (25)	0.44		1441
Al:Ni (50) + Al:Fe ₃ O ₄ (50)		Разрушение образца	2153
Al:Ni (25) + Al:Fe ₃ O ₄ (75)			2560
Al:Fe ₃ O ₄ (100)			2661

рис. 3 – с одним ТЭГ и двумя. В первом случае необходимо использовать теплоизоляционный материал со стороны "горячего" спая для сокращения рассеивания тепла. Во втором случае пеллет тепловыделяющего материала располагается между двумя ТЭГ, образуя сэндвич-структуру, которые могут быть включены в цепь параллельно или последовательно в зависимости от потребителя электрической энергии.

Несмотря на обозначенные преимущества порошковых термитных материалов, основной задачей для их успешного практического использования в качестве тепловыделяющего элемента в автономных ТЭГ является поиск оптимального состава, обеспечивающего достаточное количество тепловой энергии и характеризующегося низкими значениями газовыделения и энергии инициирования. Для поиска решения обозначенной задачи был подготовлен набор образцов термитных материалов на основе нанопорошков алюминия, никеля и оксида железа, смешанных в различных массовых соотношениях (табл. 1). Составы Al:Ni и Al:Fe₃O₄ соответствуют стехиометрическим соотношениям следующих химических реакций: Al + Ni \rightarrow AlNi и 8Al + 3Fe₃O₄ \rightarrow \rightarrow 4Al₂O₃ + 9Fe.



Рис. 4. Раскадровки высокоскоростной видеосъемки процесса горения энергетических материалов с 25 и 50 мас. % Al:Fe₃O₄ в составе.



Рис. 5. Изменение напряжения холостого хода и тока короткого замыкания для образцов автономных источников питания с одним ТЭГ (а) и двумя ТЭГ (б).

Полученные составы исследовали с помощью бомбовой калориметрии и высокоскоростной видеосъемки, результаты представлены в табл. 2.

Данные, полученные с помощью бомбовой калориметрии, свидетельствуют о линейном росте теплового эффекта реакции с увеличением содержания оксида железа в составе термитного материала, что согласуется с теоретическими значениями теплот реакции для системы Al:Ni и Al:Fe₃O₄ – 1606 и 3673 Дж/г соответственно. Полученные значения для всех составов оказались примерно на 30% ниже теоретических, что можно объяснить наличием на поверхности алюминиевых частиц слоя естественного оксида, который составляет до 15 мас. %.

Скорость распространения фронта реакции увеличилась почти в 10 раз при добавлении в

смесь Al:Ni 25 мас. % Al:Fe₃O₄ - с 0.056 до

0.44 м/с. В процессе горения биметаллических

составов перенос тепла от фронта реакции проис-

ходит за счет теплопроводности реагентов и про-

дуктов реакции. При добавлении в состав оксида

появляется еще один механизм передачи тепла от

фронта реакции в непрореагировавшие области

за счет газа, выделяющегося при разложении



Рис. 6. Расчетные значения электрической энергии, генерируемой ТЭГ.



Рис. 7. Изменение напряжения на обкладках суперконденсатора в процессе заряда от автономного ТЭГ и разряда потенциостатом.

ния энергетических материалов с 25 и 50 мас. % Al:Fe₃O₄ в составе.

На представленных кадрах хорошо видно, что образец с более низким содержанием оксида железа сохранил форму, а с более высоким был полностью разрушен. Отметим, что инициирование биметаллического состава происходило через несколько секунд после включения источника переменного напряжения, в то время как образцы, содержащие оксид железа даже в минимальном количестве, инициировались за доли секунды. Для дальнейших исследований в качестве тепловыделяющего материала использовали состав Al:Ni (75 мас. %) + Al:Fe₃O₄ (25 мас. %), так как он

удовлетворял всем перечисленным выше требованиям.

На рис. 5 представлены результаты измерения выходных характеристик (напряжение холостого хода и тока короткого замыкания) автономного источника питания с одним и двумя ТЭГ. Масса тепловыделяющего элемента в обоих случаях составляла 1 г.

Использование двух ТЭГ, симметрично расположенных с двух сторон тепловыделяющего элемента, позволило увеличить пиковое значение выходного напряжения с 3.4 до 4.7 В, но время его достижения в обоих случаях составило около 5 с. При этом максимальное значение тока снизилось с 1.2 до 0.7 А при последовательном включении ТЭГ.

Аналогичные характеристики снимали для различных составов и масс тепловыделяющих элементов. После чего проводили расчет величины генерируемой ТЭГ электрической энергии, результаты которого представлены на рис. 6.

Максимальные значения для Al:Fe₃O₄, Al:Ni (75 мас. %) + Al:Fe₃O₄ (25 мас. %) и Al:Ni равны 42, 24 и 17 Дж/г, что составляет около 1% от теоретического значения теплоты реакции для всех составов и до 1.5% от экспериментальных значений, что превосходит полученные ранее значения КПД солнечных ТЭГ [31]. Сравнительно низкое значение КПД обусловлено низким КПД ТЭГ, тепловыми потерями через теплоизоляционный материал и не эффективным отводом тепла от "холодного" спая.

Отметим, что увеличение массы навески более 4 г для состава Al:Ni (75 мас. %) + Al:Fe₃O₄ (25 мас. %) не привело к росту значения накопленной энергии, что может быть связано с постепенным прогревом всего автономного источника питания, в том числе "холодного" спая, и существенному снижению разницы температур.

Далее проводили эксперименты по зарядке суперконденсаторов емкостью 1 Φ и рабочим напряжением 5.5 В. Для этого использовали автономный источник питания с двумя ТЭГ, подключенными последовательно, и тепловыделяющие элементы разной массы. Во всех случаях накопители электрической энергии отключали от ТЭГ через 25 с, а затем разряжали с помощью потенциостата Elins 45Х в гальваностатическом режиме током 20 мА. Результаты измерений представлены на рис. 7.

Увеличение массы тепловыделяющего элемента с 1 до 2 г позволило увеличить пиковое значение напряжения до 6.5 В и время разрядки суперконденсатора на 60 с.

В завершении исследований был создан прототип автономного ТЭГ с тепловыделяющим элементом на основе наноразмерных порошковых



Рис. 8. Раскадровка видеозаписи работы прототипа автономного ТЭГ с тепловыделяющим элементом на основе наноразмерных энергетических материалов.

энергетических материалов Al–Ni–Fe₃O₄, на рис. 8 представлена раскадровка видеозаписи его работы.

В состав прототипа входил один ТЭГ, алюминиевый радиатор, который устанавливался на "холодный" спай ТЭГ. В качестве теплоизоляционного материала выступал гипс. Масса тепловыделяющего элемента составляла 3 г. В качестве нагрузки использовали пять красных светодиодов и повышающий DC-DC-преобразователь, обеспечивающий выходное напряжение 2.5 В при входном не менее 0.9 В. Время работы диодов составило 90 с. Таким образом продемонстрирована работоспособность сконструированного автономного ТЭГ с тепловыделяющим элементом на основе наноразмерных порошковых энергетических материалов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Введение в состав биметаллического энергетического материала Al:Ni оксида железа позволяет повысить тепловой эффект реакции. Увеличение доли Al:Fe₃O₄ более 25 мас. % приводит к существенному увеличению газовыделения и изменению характера горения пеллетов – они перестают сохранять свою форму. Для применения в качестве тепловыделяющего элемента наиболее оптимальным является состав Al:Ni (75 мас. %) + + Аl:Fe₃O₄ (25 мас. %). Использование в составе автономного источника питания двух ТЭГ, симметрично расположенных с двух сторон тепловыделяющего элемента, позволяет увеличить пиковое значение выходного напряжения в 1.4 раза. КПД разрабатываемого автономного ТЭГ составляет до 1.5%, что соответствует значениям, полученным ранее для аналогичных устройств.

Работа выполнена в рамках государственного задания 2020–2022 гг. соглашение FSMR-2020-0018, мнемокод 0719-2020-0018.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Niu X., Yu J., Wang S.* // J. Power Sources. 2009. V. 188. № 2. P. 621.
 - https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.067
- 2. *Riffat S., Ma X.* // Appl. Thermal Eng. 2003. V. 23. № 8. P. 913.
- https://doi.org/10.1016/s1359-4311(03)00012-7
- 3. *Rowe D.M.* // Renew. Energy. 1999. V. 16. № 1–4. P. 1251.
- https://doi.org/10.1016/s0960-1481(98)00512-6
- 4. *Bell L.E., Todd C.D.* // EU Patent № 2 282 357. 09.02.2011.
- Lange R.G., Carroll W.P. // Energy Convers. Manag. 2008. V. 49. № 3. P. 393. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2007.10.028
- 6. *Raag V.* // US Patent № 4 032 363. 28.06.1977.
- Hamid E.M., Shnawah D.A., Sabri M.F.M. et al. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2014. V. 30. P. 337. https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.10.027
- 8. *Deng Y., Zhu W., Wang Y., Shi Y. //* Solar Energy. 2013. V. 88. P. 182.
- https://doi.org/10.1016/j.solener.2012.12.002 9. *Xiao J., Yang T., Li P. et al.* // Appl. Energy. 2012. V. 93.
- P. 33. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.06.006
- O'Shaughnessy S.M., Deasy M.J., Kinsella C.E. et al. // Appl. Energy. 2013. V. 102. P. 374. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.07.032
- 11. Vullers R.J.M., van Schaijk R., Doms I. et al. // Solid-State Electron. 2009. V. 53. № 7. P. 684. https://doi.org/10.1016/j.sse.2008.12.011
- Kishi M., Nemoto H., Hamao T. et al. // Eighteenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings, ICT'99. August 29–September 2, 1999, Balti-

more, MD, USA. 1999. P. 301. https://doi.org/10.1109/ict.1999.843389

 Stark I., Stordeur M. // Eighteenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings, ICT'99. August 29–September 2, 1999, Baltimore, MD, USA. 1999. P. 465.

https://doi.org/10.1109/ict.1999.843432

- Goldschmidt H., Vautin C. // J. Soc. Chem. Ind. 1898.
 V. 6. № 17. P. 543. https://doi.org/10.1002/lipi.18980050107
- 15. *Maglia F., Anselmi-Tamburini U., Deidda C. et al.* // J. Mater. Sci.2004. V. 39. № 16/17. P. 5227. https://doi.org/10.1023/b;jmsc.0000039215.28545.2f
- Maglia F., Milanese C., Anselmi-Tamburini U. // J. Mater. Res. 2002. V. 17. № 8. P. 1992. https://doi.org/10.1557/jmr.2002.0295
- 17. Korchagin M.A., Grigorieva T.F., Barinova A.P., Lyakhov N.Z. // Int. J. SHS. 2000. V. 9. № 3. P. 307. https://doi.org/10.1023/a:1011302713506
- Granier J.J., Pantoya M.L. // Combust. Flame. 2004. V. 138. P. 373.
- https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2004.05.006 19. Sanders V.E., Asay B.W., Foley T.J. et al. // J. Propuls.
- Power. 2007. V. 23. № 4. P. 707. https://doi.org/10.2514/1.26089
- 20. *Plantier K.B., Pantoya M.L., Gash A.E.* // Combust. Flame. 2005. V. 140. № 4. P. 299. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2004.10.009
- 21. *Trumble J.H., Ehlert T.C., Szekely A.* // US Patent № 4 013 061. 22.03. 1977.

- 22. *Trumble J.H., Ehlert T.C., Szekely A.* // US Patent № 4 043 314. 23.08. 1977.
- 23. Daoud S. // US Patent № 6 818 344 B2. 16.11.2004.
- 24. Gangopadhyay S., Apperson S., Gangopadhyay K. et al. // US Patent № 8 066 831 B2. 29.11.2011.
- 25. Автономный портативный термоэлектрический источник питания. Патент на изобретение № 2658494. 2017.
- Энергетически автономное устройство для обнаружения возгораний. Патент на изобретение № 2689633. 2019.
- 27. Gromov D., Sherchenkov A., Lebedev E. et al. // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 134. № 1. P. 35. https://doi.org/10.1007/s10973-018-7416-3
- Conway B.E. // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. № 6. P. 1539. https://doi.org/10.1149/1.2085829
- 29. Громов Д.Г., Галперин В.А., Лебедев Е.А., Кицюк Е.П. // Нанотехнологии в электронике. М.: Техносфера, 2015. С. 347.
- Alekseyev A., Lebedev E., Gromov D., Ryazanov R. // 2018 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus) (January 2018). https://doi.org/10.1109/eiconrus.2018.8317403.
- He W., Su Y., Wang Y. Q. et al. // Renew. Energy. 2012.
 V. 37. № 1. P. 142. https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.06.002