



Т. Кадзикава

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ И РАЗРАБОТОК В СФЕРЕ ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ГЕНЕРИРОВАНИЯ В ЯПОНИИ

Т. Кадзикава

(Технологический институт Шонан, Япония)

- Данная статья представляет собой обзор современного состояния исследований и разработок термоэлектрических систем генерирования мощности и термоэлектрических материалов в Японии. Кратко представлены некоторые научные результаты, касающиеся перспективных материалов, таких как слоистые оксиды, низкоразмерные наноструктурные оксиды, полугейслеровы соединения и другие, с точки зрения экологически благоприятных материалов и наноструктурной технологии. Исследования новых термоэлектрических материалов и систем рекуперации отработанного тепла были проведены Национальным Институтом передовой промышленной науки и техники в рамках будущих национальных проектов.

Введение

Термоэлектричеству предстоит сыграть важную роль в трех областях: 1) охрана окружающей среды, например, уменьшение выбросов окиси углерода, 2) вклад в энергетическую безопасность путем экономии энергии и преобразования твердых отходов в бытовые энергетические ресурсы, и 3) стимулирование новой термоэлектрической промышленности в Японии. 5-летний национальный проект «Прогрессивные системы термоэлектрического преобразования» был выполнен в рамках новой программы предотвращения глобального потепления с целью создания высококачественной системы термоэлектрического генерирования энергии путем рекуперации отработанного тепла промышленных и частных секторов [1]. Финансирование проекта осуществлялось Организацией по разработке новой энергетики и промышленных технологий (NEDO) и Министерством экономики, торговли и промышленности (METI) с апреля 2002 г. по март 2007 г. В 2007 г. отдел оценки проектов в NEDO оценил наш проект как успешный, цели которого достигнуты. Затем, на протяжении двух лет после проекта, страны-участницы проекта осуществляли подготовку к этапу коммерциализации.

Энергичные исследования различных видов термоэлектрических материалов с целью улучшения термоэлектрических характеристик велись университетами и национальными исследовательскими институтами при поддержке Министерства образования, культуры, спорта, науки и техники и NEDO. В частности, в последние годы в Японии были найдены слоистые оксиды, такие как $NaCo_2O_4$, $Ca_3Co_4O_9$ и др. (новые термоэлектрические материалы). Например, сообщалось, что безразмерная добротность превысила 1.0 для монокристаллов $Ca-Co-O(p)$ и $Bi-Sr-Co-O(p)$ при 800–1000 К [2] и 0.7-0.8 для керамики $NaCoO_2(p)$ при 700 К. Недавно группой профессора К. Коумото в рамках проекта CREST, финансируемого Фондом науки и техники Японии [3], была предложена новая технологическая стратегия наноблочного интегрирования в слоистые оксиды.

В настоящей статье приводится обзор современного состояния исследований и разработок термоэлектрических систем генерирования мощности и необходимых для них термоэлектрических материалов в Японии.

Демонстрационные эксперименты с термоэлектрическими системами генерирования энергии

В рамках вышеупомянутого национального проекта были разработаны три типа каскадных термоэлектрических модулей с рабочей температурой 850 К и два типа высококачественных термоэлектрических модулей на основе *Bi-Te* с максимальной рабочей температурой 523 К, включая испытания на долговечность. Кроме того, разработаны четыре типа улучшенных систем термоэлектрического генерирования энергии путем рекуперации отработанного тепла от промышленной электронагревательной печи с применением радиационной теплопередачи, от смоделированной системы совместного генерирования тепла и электричества с применением теплообменной системы термосифонного типа, от небольшой модели крупного электрического трансформатора и от рефлектора прожекторной лампы. Некоторые из этих экспериментальных устройств были небольшими моделями, а некоторые проходили испытания с применением имитированных источников тепла.



Рис. 1. Демонстрационная испытательная установка мощностью 1 кВт, установленная в системе совместного генерирования тепла и электричества от дизельного двигателя 500 кВт.

Во время следующего этапа на пути к реализации термоэлектрической системы генерирования энергии для практического применения необходимо подтвердить технологическую жизнеспособность с помощью демонстрационных испытаний с практическими источниками отработанного тепла.

Компания KOMATSU провела демонстрационные испытания на термоэлектрической системе генерирования мощностью 1кВт с применением реального отходящего газа для системы совместного генерирования тепла и электричества от дизельного двигателя 500 кВт (рис. 1). Восемь теплообменных блоков пластинчатого типа установлены на 8 термоэлектрических модулях (44.5 мм × 44.5 мм, размер элемента: 1.95 мм × 1.95 мм × 2.15 мм) улучшенных термоэлектрических элементов из *Bi-Te* (161 пара в модуле) для извлечения тепла из отходящего газа. Следовательно, установлено 64 модуля (= 8 блоков, 4 каскада). Зазор между ребрами для каждого каскада составляет 13 мм, 7 мм, 4 мм и 3 мм в порядке от входа к выходу, чтобы извлекалось одинаковое количество тепла из газа. Коэффициент теплопередачи по горячей стороне около 1 кВт/м² К. Температура газа на входе составляет обычно 673 К, а на выходе – около 473 К. Для дизельного двигателя 500 кВт принимается величина расхода газа от 20% до 40% общего расхода отходящего газа (42.4 м³/мин). Скорость потока газа составляет 5-15м/с. Для отвода тепла от термоэлектрических модулей установлены восемь блоков пластинчатых теплообменников, охлаждаемых водой. Расход воды в каждом около 100 л/мин, а коэффициент теплообмена для теплообменника игольчатого типа равен 12 кВт/м² К. Характеристики выходной мощности блока первого каскада показаны на рис. 2. Максимальная

выходная мощность составляет 146 Вт (оптимальный ток нагрузки равен 2.75 А, а напряжение в разомкнутой цепи – 102 В) при температуре газа 683 К и скорости потока газа 9.2 м/с. При общем расходе газа 16.7 м³/мин достигается общая мощность на выходе 1060 Вт. На рис. 3 показано изменение подводимой теплоты к термоэлектрическим модулям в зависимости от времени эксплуатации. Подводимая теплота постепенно снижается в зависимости от времени эксплуатации из-за осаждения сажи и достигает уровня насыщения примерно через 100 часов. Ухудшение выходной мощности составляет 30%, что предполагает необходимость для практического применения воздухоудовки для удаления сажи.

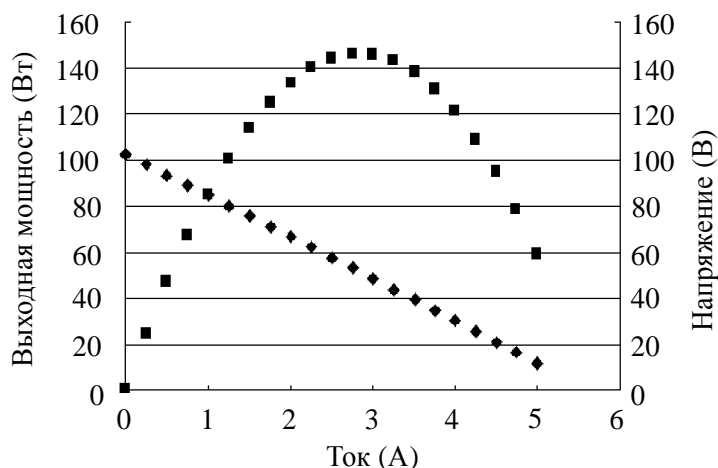


Рис. 2. Характеристики выходной термоэлектрической мощности для одного блока на первом каскаде.

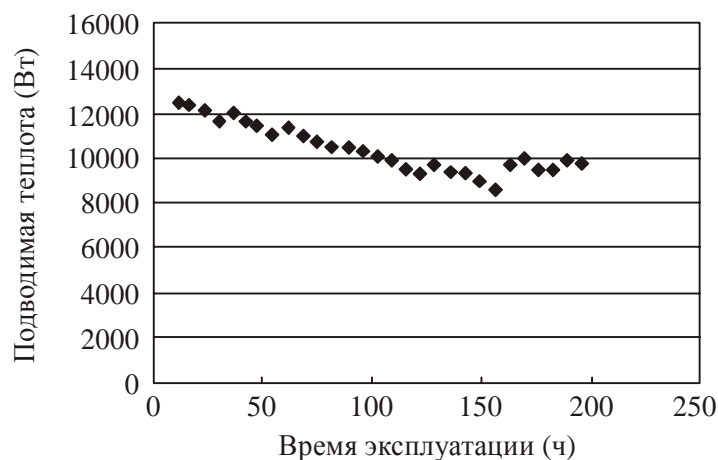


Рис. 3. Изменение подводимой теплоты в зависимости от времени эксплуатации.

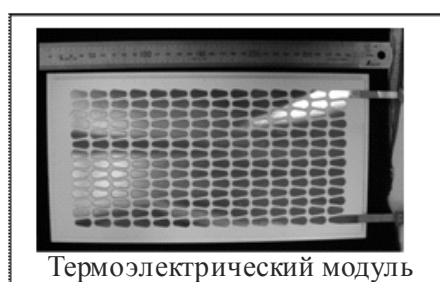
Влияние осаждения сажи на перепад давлений незначительно, от 100 кПа до 180 кПа. Эта система является недорогой и компактной благодаря простой структуре, хотя КПД системы низок. Компактность системы считается одним из важных факторов для практического применения.

Компания UBE INDUSTRIES провела демонстрационные испытания в установке для сжигания отходов производительностью 10 тонн в день, как показано на рис. 4. Термоэлектрическая система генерирования мощности установлена на байпасной линии между выпускным отверстием подогревателя воздуха и входным отверстием подогревателя газа во избежание превращения отходящего газа в белый дым. Температура газа на входе в контрольную секцию составляет 808 К, а расход – 10-12.5 м³/мин. Контрольная секция состоит

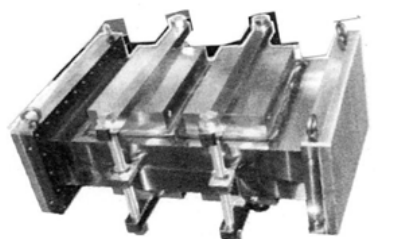
из трех последовательно соединенных генераторных блоков, как показано на рис. 5, где 4 термоэлектрических модуля установлены между 4 листами охлаждаемой водой плиты и газовым теплообменным блоком. В системе последовательно установлены 12 термоэлектрических модулей на основе *Bi-Te*. Размер модуля составляет 152 мм×298 мм.



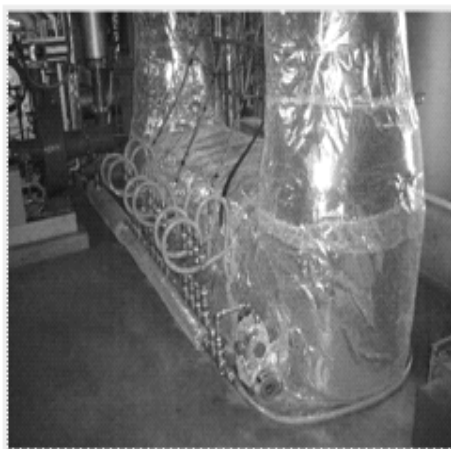
Рис. 4. Демонстрационная испытательная установка в системе для сжигания отходов очистных сооружений.



Термоэлектрический модуль



Блок генерирования мощности



Установленная термоэлектрическая система генерирования мощности

Рис. 5. Термоэлектрический модуль, блок и установленная система генерирования мощности.

Особенностью модуля Ube является большой размер, который снижает стоимость процесса установки и производства. Режим эксплуатации зависит от работы мусоросжигательной печи, как показано на рис. 6, которая включается и выключается каждую неделю. В течение 18-месячной эксплуатации выходная мощность оказалась очень стабильной, как показано на рис. 7. На рисунке показано соотношение между выходной мощностью и напряжением в разомкнутой цепи. Все данные нанесены на график и видно, что они находятся почти на одной линии. Это значит, что ухудшение характеристик модуля было незначительным, так как не было разрушения термоэлектрических модулей.

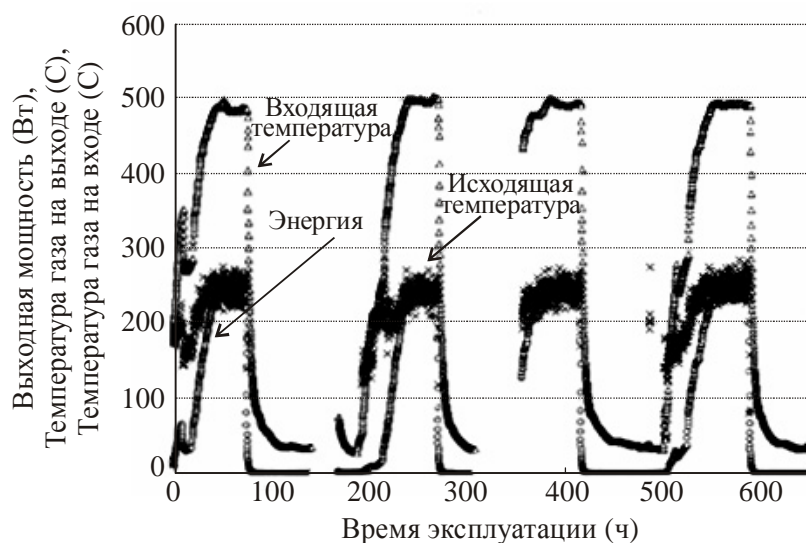


Рис. 6. Характеристики демонстрационной системы в зависимости от времени эксплуатации.

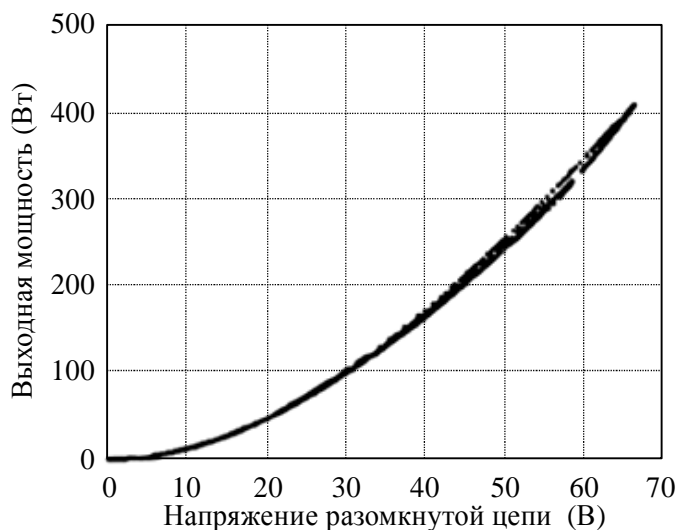


Рис. 7. Накопленное соотношение выходной мощности и напряжения разомкнутой цепи за все время эксплуатации.

Корпорация Toshiba провела демонстрационное испытание устройства в 150 Вт на реальных горячих источниках в Кусацу, префектура Гунма, расположенных в 170 км к северу от Токио. Температура горячих источников, обладающих сильной кислотностью $pH=2$, составляет 368 К. Поэтому четыре комплекта теплообменников сделаны из Ti . В качестве хладагента используется речная вода. Установлено 5 комплектов пластин, охлаждаемых водой и изготовленных из нержавеющей стали. Термоэлектрические слои образованы двумя параллельно соединенными блоками, которые состоят из 20 последовательно соединенных термоэлектрических модулей. Каждый термоэлектрический слой установлен между горячей теплообменной пластиной и пластиной водяного охлаждения, как показано на рис. 8. Постоянно генерируемая выходная мощность составляла 150 Вт при помощи 8 термоэлектрических слоев, то есть 320 термоэлектрических модулей $Bi-Te$. Непрерывное эксплуатационное испытание проводилось в течение более 20000 часов. Генерируемая мощность использовалась для телевидения, светодиодных ламп освещения, индикаторной панели и т.д. На рис. 9 представлено соотношение между выходом электричества на единицу площади и временем эксплуатации для термоэлектрического генерирования мощности на

основе горячих источников в Кусацу по сравнению с промышленным 4 кВт фотоэлектрическим блоком генерирования мощности для жилищ. Очевидно, что термоэлектрическое генерирование мощности явно превосходит фотоэлектрическую систему. Компания Toshiba предложила также концептуальный проект 10 кВт термоэлектрического блока генерирования мощности для рекуперации низкопотенциального отработанного тепла, в том числе теплоаккумулирующий блок для практического применения.



Рис. 8. Демонстрационная система генерирования (150 Вт) мощности, использующая горячие источники.

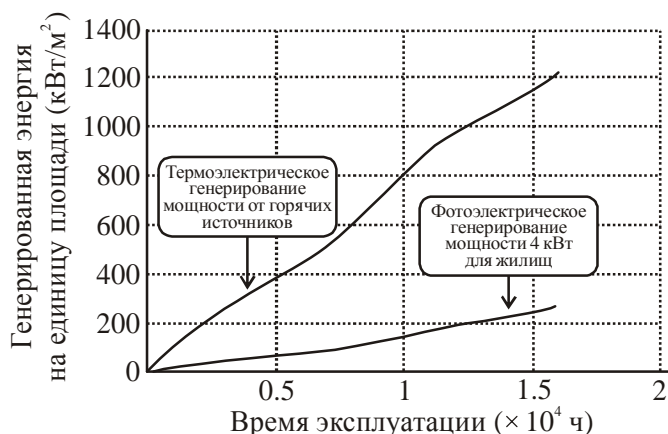


Рис. 9. Сравнение генерированной энергии на единицу площади для термоэлектрической системы генерирования мощности, использующей горячие источники, и для промышленной фотоэлектрической системы генерирования мощности.

Термоэлектрическая система генерирования мощности с применением рекуперации отработанного тепла от мотоцикла была продемонстрирована консорциумом (руководитель проекта профессор Й. Нишино, Технологический Институт Нагой) Технологического Института Нагой, ATSUMITEC Co. Ltd, Национального Института передовой промышленной науки и технологии (AIST) и трех других компаний при поддержке Министерства экономики, торговли и промышленности. Температура поверхности глушителя мотоцикла составляет около 473 К. Хотя элемент из *Bi-Te* подходит для применения в таком температурном диапазоне, в данном проекте был выбран полугейслеров сплав из *Fe₂VAl* благодаря его потенциальному превосходству по безопасности, прочности, ресурсу и стоимости. В настоящее время сплав *Fe₂VAl* имеет очень высокий фактор мощности ($S^2\sigma$, S – термоЭДС и σ – электропроводность) при 300 К, то есть 5.4 мВт/м² К, но его теплопроводность очень высокая, то есть 24 Вт/м·К для *p*-типа, и 18 Вт/м·К для *n*-типа соответственно. По проекту эффективность улучшилась примерно в 1.5 раза, благодаря снижению теплопроводности. На

рис. 10 представлены характеристики выходной мощности для модуля из 18 пар на основе элементов $Fe_2V_{0.9}Ti_{0.1}Al(p)$ и $Fe_2VAl_{0.9}Si_{0.1}(n)$. Размеры модуля – 35 мм×35 мм. Габариты элемента – 5 мм² × 5 мм. При высокой температуре 573 К получена выходная мощность 0.94 Вт. Выходная мощности составляет 0.1 Вт/см². На рис. 11 показана система генерирования мощности из 12 улучшенных модулей, установленных на поверхности глушителя мотоцикла. Выходная мощность, полученная для зарядки батареи, составляет около 12 Вт при 6 В в условиях вождения 60 км/час. В ближайшем будущем это будет одно из перспективных применений рекуперации отработанного тепла.

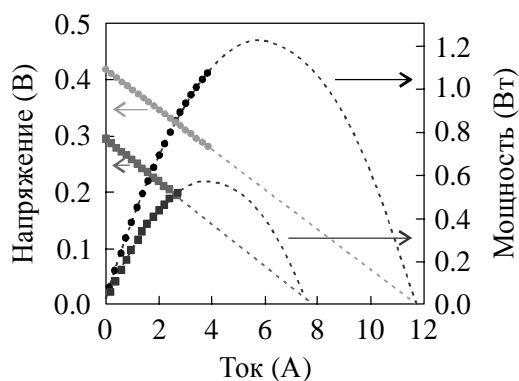


Рис. 10. Силовые характеристики модуля с применением элемента полугейслерова сплава, установленного на глушителе мотоцикла.

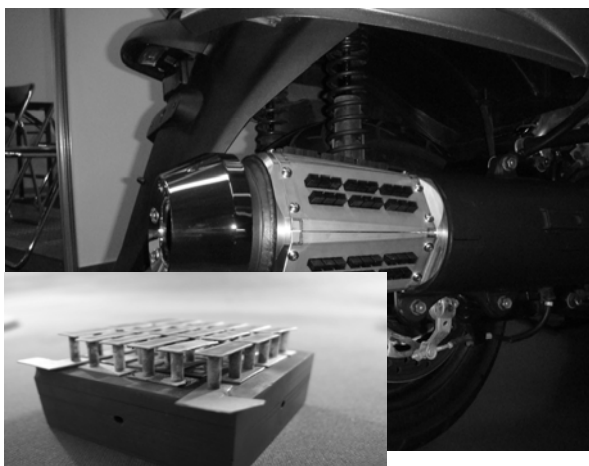


Рис. 11. Термоэлектрический генераторный модуль и система, установленные на глушителе мотоцикла.

Успехи термоэлектрического материаловедения

В Японии исследованиями термоэлектрических материалов занимаются главным образом университеты и национальные исследовательские институты. В 2008 году в состав Термоэлектрического общества Японии входило 340 человек. Около 54% членов общества работают в 65 университетах или колледжах и 6 национальных исследовательских институтах, которые являются ведущими научно-техническими институтами в Японии.

Конечной целью термоэлектрического материаловедения является улучшение термоэлектрической эффективности. В последние годы помимо этой цели считается важным, чтобы термоэлектрические материалы были благоприятными по отношению к окружающей среде, безопасными, распространенными, недорогими и стабильными. Активно ведутся исследования объемных материалов, поскольку в Японии ставится цель применения систем генерирования мощности на несколько киловатт путем рекуперации отработанного тепла. Возрос научный интерес к исследованию тонких пленок и низкоразмерных элементов.



Рис. 12. Принцип наноблочного объединения слоистых оксидов.

Основой научных подходов к достижению высокой эффективности является так называемый принцип фонованного стекла – электронного кристалла. Для улучшения термоэлектрической эффективности особенно важно применение нанотехнологии [4], где а) квантовое ограничение рассеяния электронов увеличивает термоЭДС, б) сложная структура уменьшает фонованную теплопроводность и в) сформулированный Дж.Снайдером [5] субструктурный подход отделяет электронный кристалл от фонованного стекла. В Японии ведутся исследования слоистых оксидов, клатратов, сложных скуттерудитов, полугейслеровых соединений, соединений бора и других видов материалов, продолжают исследования объемных кристаллов на основе *Bi-Te* и других традиционных материалов. Ряд вопросов, связанных с улучшением некоторых материалов в Японии за счет наноструктуры, рассмотрен ниже.

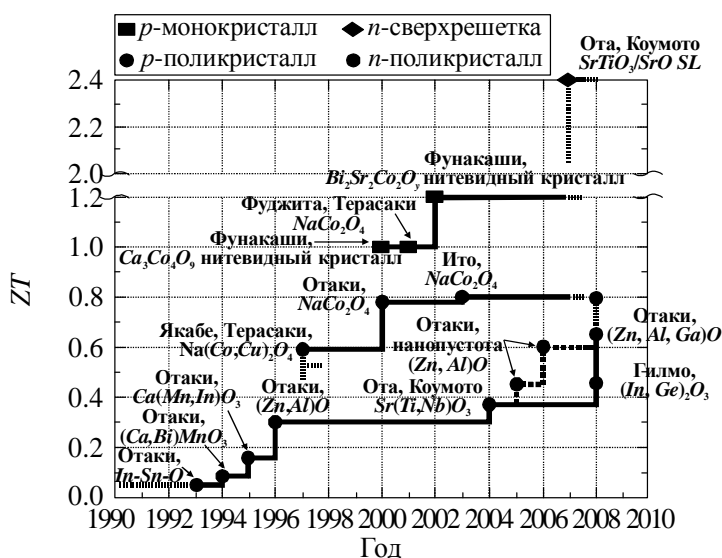


Рис. 13. Рост безразмерной добротности ZT слоистых оксидов в Японии.

Оксиды отличаются химической стабильностью на воздухе даже при высокой температуре и преимущественно нетоксичны. Хотя оксиды обладают высоким электрическим сопротивлением, слоистый оксид кобальта, например, Na_xCoO_2 продемонстрировал 12 лет тому назад высокие термоэлектрические характеристики. В последние годы исследовано много видов слоистых оксидов. Термоэлектрический оксид можно получить путем объединения одного наноблока с другим – так называемая наноблочная интеграция, как показано на рис. 12 [3]. Его

можно также назвать гибридным кристаллом или естественной сверхрешеткой, состоящей из периодически скомпонованных наноблоков или нанопластинок, обладающих разными термоэлектрическими свойствами, например, металла или изолятора. На рис. 13 показан рост термоэлектрических характеристик для различных видов слоистых оксидов. Сверхрешеточные структуры с применением нелегированного $SrTiO_3$ и легированного Nb $SrTiO_3$ (STO) были успешно получены методом импульсного лазерного осаждения Х. Ота и другими, так что квантовое ограничение рассеяния электронного газа подтвердилось и показало гигантскую величину $ZT=2.4$ при 300 К для одноэлементного слоя легированного Nb STO , как показано на рис. 14 [6].

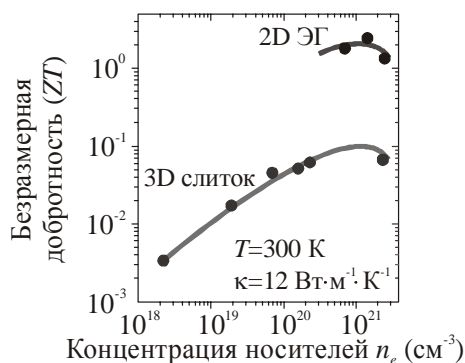


Рис. 14. Характеристики сверхрешеточного слоистого оксида.

Эффект снижения теплопроводности за счет дисперсии нанопор [7] в спеченном ZnO был успешно исследован Х. Отаки с коллегами, как показано на рис. 15. Органические частицы (полиметилметакрилат) добавлялись в качестве пустоотообразующего вещества к исходной смеси порошков $Zn-Al-O$. Спеченные образцы показали, что электропроводность уменьшалась в зависимости от размеров и количества пустоотообразующего вещества, термоЭДС существенно возрастала с уменьшением размеров пустоотообразующего вещества, а теплопроводность уменьшалась на 30-35%. Следовательно, было получено $ZT = 0.59$ при 1273 К, благодаря эффекту формирования пустот в системе $Zn-Al-O$.

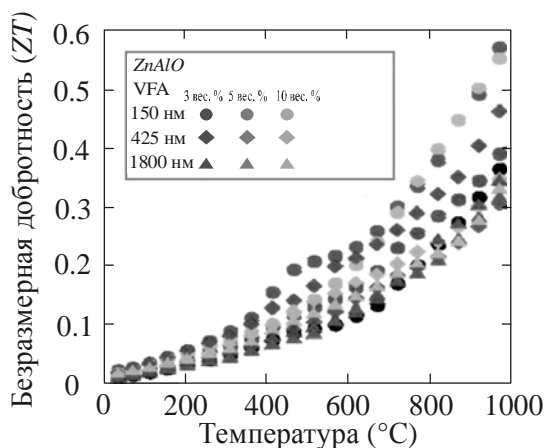


Рис. 15. Влияние рассеяния нанопустот на ZT с 3-10% 150,425,1800 нм VFA

А. Косуга с коллегами [8] исследовал наноструктурную технологию с разделением фаз для снижения теплопроводности оксидов. Два типа наностержней внутри зерна могли быть образованы путем термообработки $ZnMnGaO_4$ до $ZnMn_{1.7}Ga_{0.3}O_4$ (тетрагонального) и $ZnMn_{0.5}Ga_{1.5}O_4$ (кубического) в качестве внутризеренных разнородных оксидов. Теплопроводность этого внутризеренного разнородного оксида оказалась ниже минимального

значения смеси на основе серийной модели. Хотя другие термоэлектрические свойства пока неудовлетворительны, ожидается, что наноструктурный оксид с разделением фаз найдет перспективное применение по сравнению с родственными оксидами, имеющими высокие электрические характеристики.

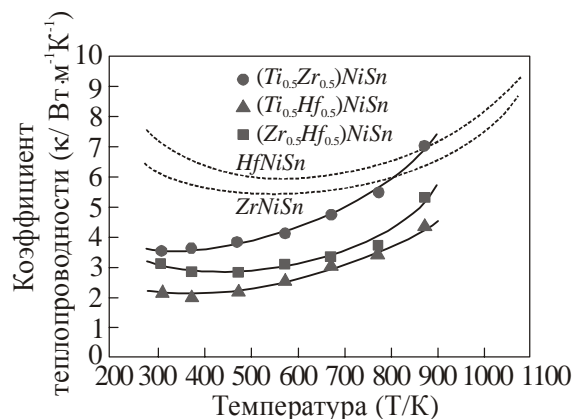


Рис. 16. Температурная зависимость теплопроводности для полугейслеровой системы n-типа $(MA_{0.5}, MB_{0.5})NiSn$ ($MA, MB = Hf, Zr, Ti$)

Полугейслеровы соединения как экологически благоприятные и распространенные термоэлектрические материалы применяются в диапазоне высоких и средних температур. Полугейслеровы соединения имеют формулу ABX , где A и B – как правило, переходные металлы, а X может представлять собой Sn , Sb , Al , Si и Bi . Хорошо известно, что полугейслеровы соединения обладают высоким фактором мощности ($S^2\sigma$) на основе оптимизации концентрации носителей, но их относительно высокая теплопроводность является невыгодной. К данной системе материалов применим эффект твердого раствора, то есть, различия в атомной массе или размерах в твердом растворе могут снизить фонную теплопроводность благодаря увеличению рассеяния фононов на границе раздела. Для полугейслеровых сплавов $(MA_{0.5}, MB_{0.5})NiSn$ ($MA, MB = Hf, Zr, Ti$) влияние замещения M узла на термоэлектрические свойства изучен И. Кимурой и Х. Уено [9].

Образцы были получены методом направленной кристаллизации с образованием однофазных сплавов. Температурная зависимость теплопроводности представлена на рис. 16, где вклад носителей в теплопроводность оказался очень малым. После этого решеточную теплопроводность можно было эффективно снижать, так что при 900 К было получено ZT около 0.9. В эксперименте ими обнаружено наличие наноструктуры с разделением фаз в системе $(Ti, Hf)NiSn$ и $(Ti, Zr)NiSn$. Они подчеркнули, что благодаря разделению фаз характеристики наноструктуры будут улучшены. Влияние замещения на термоэлектрические характеристики для полугейслеровых соединений p -типа $ErNi_{1-x}Pd_xSb$ было изучено К. Курасаки, С. Яманака и др. [10]. Образцы $ErNi_{1-x}Pd_xSb$ ($x=0.25, 0.5, \text{ и } 0.75$) были получены методом дуговой плавки и продолжительного высокотемпературного отжига. На рис. 17 представлена температурная зависимость теплопроводности системы $ErNi_{1-x}Pd_xSb$, где теплопроводность может быть значительно снижена за счет эффекта рассеяния без существенного ухудшения фактора мощности. В настоящее время ZT может составлять около 0.3 при 650 К. В эксперименте сообщается, что образцы не были полностью однородными, а состояли из нескольких фаз, таких как матричная фаза и примесные фазы. На основании двух независимых исследований твердых растворов полугейслеровых систем можно утверждать, что самособирающаяся наноструктура, например, разделение фаз, играет важную роль в эффективном снижении решеточной теплопроводности и нечувствительна для электрических свойств.

Что касается системы заполненных скуттерудитов, улучшение термоэлектрических характеристик было достигнуто путем контроля микроструктуры электропроводящей оксидной частицы на уровне размера зерна для увеличения рассеяния фононов на границе зерен. Образцы заполненного скуттерудита $CeFe_3CoSb_{12}$ и добавочного соединения MoO_2 были исследованы С. Кацуяма и др. [11].

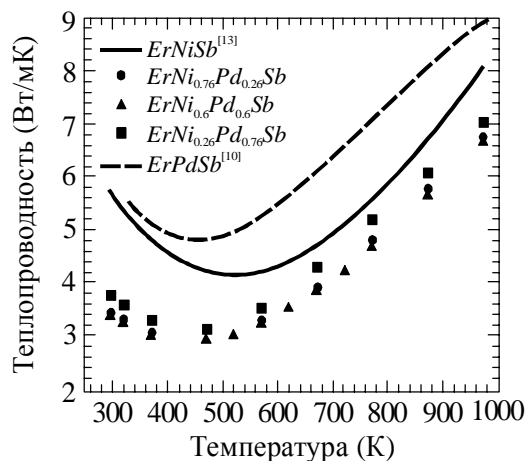


Рис. 17. Температурная зависимость теплопроводности для полугейслеровой системы $ErNi_{1-x}Pd_xSb$ p-типа.

Композит $CeFe_3CoSb_{12}-MoO_2$ был получен методами механического легирования и искрового плазменного спекания. ТермоЭДС снижается при образовании композита с MoO_2 , как и электрическое удельное сопротивление и теплопроводность. Температурная зависимость ZT для заполненного композитом скуттерудита $(CeFe_3CoSb_{12})_{1-x}(MoO_2)_x$ как функция x показана на рис. 18. В результате максимальная ZT , равная 1.22 была получена при 773 К. Образование композита с электропроводящими оксидными частицами оказывается эффективным для улучшения термоэлектрических характеристик системы заполненных скуттерудитов. Можно предположить, что образование наноструктурного композита было бы более эффективным.

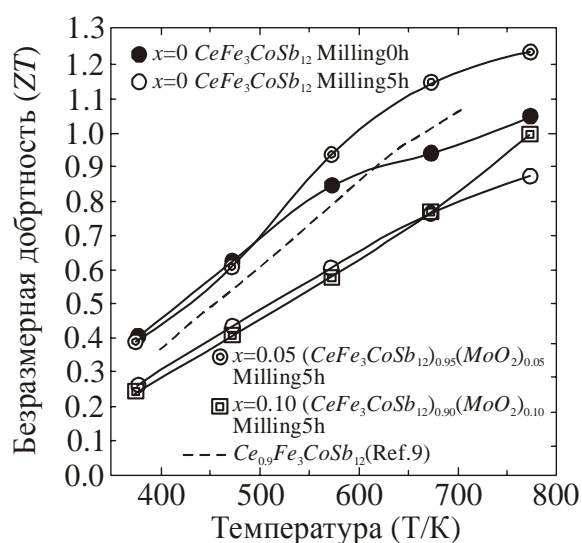


Рис. 18. Температурная зависимость безразмерной добротности ZT для заполненного скуттерудита $CeFe_3CoSb$ и аддитивного соединения MoO_2 .

Перспективы

Необходимым и актуальным является распространение информации о том, что технология термоэлектрического генерирования мощности имеет высокую общественную значимость. Сегодня представляется очень хорошая возможность сообщить обществу о том, что термоэлектрическая технология генерирования мощности может помочь в решении экологических проблем, так как общество сильно обеспокоено сохранением окружающей среды. Следовательно, описанные выше демонстрационные эксперименты в конечном счете сыграют важную роль в популяризации термоэлектрической технологии генерирования мощности. На данном этапе образцы усовершенствованных термоэлектрических генераторных модулей и небольших систем очень важны для подтверждения пользователями термоэлектрической эффективности. Небольшая производственная линия усовершенствованных модулей на основе *Bi-Te*, разработанная в рамках национального проекта, будет обеспечиваться несколькими компаниями [12]. Особенности этих модулей, несомненно, включают 1) высокий КПД, 2) применение высокой температуры до 553 К, 3) высокую плотность мощности более 1.0 Вт/см², и 4) высокую выходную мощность или высокое напряжение на модуль с учетом адаптации к условиям энергосистемы.

На ближайшую перспективу применением с целью коммерциализации будет система рекуперации отработанного тепла из промышленных и частных секторов для наших безотлагательных нужд. В будущем главным применением в обществе будет рекуперация отработанного тепла из транспортного сектора.

Что касается материаловедения, то новые системы термоэлектрических материалов использовались для широких научных и технических целей. Можно сказать, что мы только что получили доступ к новым термоэлектрическим технологиям. Несомненно, одним из ключевых слов является «наноструктура». Нам необходимо поддерживать дальнейшие исследования и разработки улучшенных материалов под руководством Министерства экономики, торговли и промышленности и Организации по разработке новых энергетических и промышленных технологий в виде национального проекта.

Заключение

Исходя из результатов, полученных в рамках национального проекта по усовершенствованным термоэлектрическим системам генерирования мощности и практического опыта создания нескольких прикладных систем путем рекуперации отработанного тепла из промышленных и частных секторов, успешные работы с целью перехода к этапу коммерциализации были проведены несколькими частными компаниями. Поэтапно велись активные работы по созданию термоэлектрической технологии генерирования мощности для практического применения.

Конечная цель термоэлектрического материаловедения состоит в улучшении термоэлектрической эффективности. В последнее время признается также, что термоэлектрические материалы должны быть экологически благоприятными, безопасными, распространенными, недорогими и стабильными. Исследования объемных материалов интенсивно проводились в Японии, так как первоочередная цель состоит в их применении в нескольких системах генерирования мощности класса 1 кВт путем рекуперации отработанного тепла. Несомненно, нанотехнология в термоэлектрическом материаловедении сыграла важную роль в улучшении термоэлектрической эффективности.

Благодарности

Автор выражает сердечную благодарность всем участникам национального проекта: господину Н. Учияма, господину К. Кубо, доктору С. Кацуяма, доктору Й. Кимура, доктору К. Куросаки и доктору А. Косуга за сотрудничество и искреннюю поддержку.

Литература

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

Поступила в редакцию 10.02.09.