

той схемой термохимической переработки угольной смеси того же состава является гибкость в управлении, простота регулирования и организации процесса.

Автор выражает глубокую признательность господину Чернявскому Н.В. за предоставленную информацию о составе летучих веществ исследуемых марок углей.

1. *Рохман Б.Б.* О технологии газификации твердых

УДК 620.92

А.И.Манилов, канд.физ.-мат.наук (Институт высоких технологий, Киевский национальный университет им. Т.Шевченко, Киев)

Перспективы применения кремниевого сырья в водородной энергетике

Рассмотрены перспективные пути ресурсосбережения, основанные на использовании дешевого кремниевого сырья и отходов полупроводниковой промышленности для задач водородной энергетике. Проанализированы возможности переработки сырья в источники водорода на базе кристаллического, наноразмерного или пористого кремния. Обсуждены современные технологии генерации H_2 и подобраны схемы, применимые для данных материалов. Проведено сравнение энергетической эффективности использования различных композитов в качестве накопителей водорода.

Ключевые слова: кремний, водородная энергетика, источник водорода.

Розглянуто перспективні шляхи ресурсозбереження, засновані на застосуванні дешевої кремнієвої сировини та відходів напівпровідникової промисловості для задач водневої енергетики. Проаналізовано можливості переробки сировини у джерела водню на базі кристалічного, нанорозмірного або пористого кремнію. Обговорено сучасні технології генерації H_2 і підібрано схеми, застосовні для даних матеріалів. Проведено порівняння енергетичної ефективності застосування різних композитів як накопичувачів водню.

Ключові слова: кремній, воднева енергетика, джерело водню.

1. Вступление. Одной из перспективных концепций современной альтернативной энергетики является применение водорода в качестве промежуточного носителя энергии. Реакция окисления H_2 сопровождается выделением значительной энергии (120,6 МДж/кг или 3 кВт·ч/м³) и образованием воды, что определяет эффективность и чистоту этого энергоносителя [1, 2]. Водородные источники питания являются одним из средств сохранения энергии, наряду с механическими, химическими и прочими устройствами.

Одним из материалов, используемых в разработках водородной энергетике, является кремний (Si). Известно, что кремний – это основное сырье полупроводниковой промышленности [3–5]. При-

топлив в вертикальном поточном реакторе под давлением // Відновлювана енергетика. – 2014. – № 2. – С. 5–15.

2. *McCullough G.R., Van der Burgt M.J., Walker J.* Shell gasification process // Proc. of the 8th Annual Int. Conf. On Coal Gasification, Liquefaction, and Conversion to Electricity. Pittsburgh, Pennsylvania. – 1981. – P. 41–64.

3. *Wen C.Y., Chaung T.Z.* Entrainment Coal Gasification Modeling // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1979. – Vol. 18. – № 4. – P. 684–695.

4. *Померанцев В.В., Арефьев К.И., Ахмедов Д.Б.* и др. Основы практической теории горения. – Л.: Энергоатомиздат, 1986. – 312 с.

менение Si в электронных устройствах требует сложных процедур очистки материала от примесей. Условия по чистоте для современных интегральных схем выполняются лишь на предприятиях, оборудованных по последнему слову техники.

Существует множество дешевых видов сырья, таких как неочищенный металлургический, "черный" и поликремний, которые не соответствуют требованиям полупроводниковой электроники. Кроме того, производится немало неиспользуемых отходов кремниевой промышленности. Возникает вопрос о возможности практического применения этих материалов. Одну из таких возможностей предоставляет водородная энергетика.

2. Водородная энергетика.

Главными задачами водородной энергетики является производство H_2 , его сохранение и преобразование в необходимый вид энергии.

Основными методами производства водорода, включая перспективные современные разработки, являются:

- промышленная конверсия природного газа, сероводорода или угля [2, 7];
- химическое и плазмохимическое расщепление водородсодержащих веществ [2, 7];
- термохимическая или каталитическая конверсия органического топлива [2, 8];
- диссоциация воды: электролиз, фотолиз, радиолиз, термическое расщепление [9, 10];
- фотокаталитическое и термокаталитическое расщепление воды с помощью полупроводниковых материалов [11, 12];
- биохимическая добыча водорода за счет реакций в микроорганизмах [13, 14].

К накопителям водорода относится класс веществ, которые служат "топливом" для производства H_2 или его источником, а именно:

- молекулярный H_2 в сжатом, жидком или микрокапсулированном состоянии [15, 16];
- вещества, содержащие водород в своем химическом составе: вода, аммиак, органические вещества и др. [15];
- материалы, которые производят водород при реакции с водой: Al, Si, губчатое железо и др. [17–19];
- гидриды металлов и интерметаллических соединений, большинство которых создается на основе Mg, Al, Li, Pd и др. [15, 20, 21];
- пористые и наноматериалы на основе углерода, кремния, цеолитов, металлоорганических каркасов [22–25];
- клатратные гидраты водорода [26, 27].

Преобразование водорода в энергию осуществляется двумя основными методами:

- сжигание H_2 с выделением тепловой энергии в двигателях, турбинах и др. [1, 2];
- электролитическое окисление H_2 в топливных элементах, сопровождаемое генерацией электрического тока [28, 29].

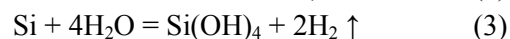
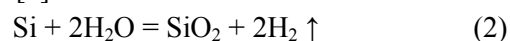
Среди перечисленных направлений водородной энергетики есть применения для кремния. Кристаллический или аморфный Si в виде порошков может использоваться для производства водорода при химическом взаимодействии с водой и щелочами. Дополнительная обработка, формирующая пористый или нанокремний, позволяет создавать эффективные накопители водорода, катализаторы фотодиссоциации воды, а также матрицы для топливных элементов. Существенным преимуществом является некристичность подобных технологий к чистоте материала, что дает возможность использовать кремний низкого качества для данных задач. Более подробно эти применения рассмотрены в следующих разделах статьи.

3. Производство водорода с помощью кремния.

Производство водорода путем гидролиза неорганических материалов основывается на взаимодействии порошков металлов с водой [1]. При этом инициируется реакция:



В качестве сырья здесь применяются следующие материалы: алюминий, железо, магний, бор, цинк, а также кремний [17–19, 30–32]. Использование кремния для производства водорода основано на химической реакции с водой или щелочью. Взаимодействие с водой происходит по схемам [1]:



Максимальный удельный выход водорода в такой реакции составляет 1600 л(H_2)/кг(Si) [31]. Эффективность кремния как источника водорода определяется энергией сжигания получаемого H_2 при полностью прореагировавшей смеси. Расчеты показывают, что максимальный энергетический выход составляет 17,2 МДж на 1 кг кремниевого топлива. Средний энергетический показатель составляет 12,6 МДж/кг [19]. При пересчете этих показателей в себестоимость получаемой из водорода электрической энергии видно, что кремний занимает достойное место наравне с иными химическими источниками водорода, а также органическим топливом (рис. 1).

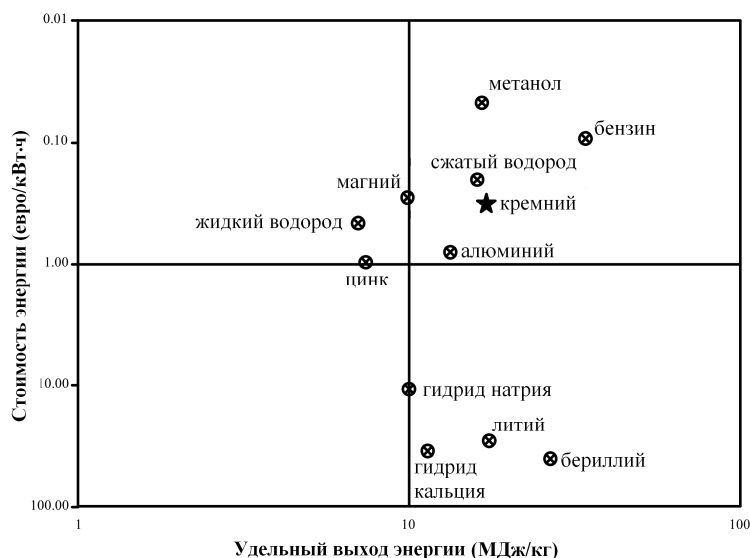


Рис. 1. Сравнительная энергоэффективность различных источников водорода и органического топлива [19].

Кремниевое сырье способно обеспечить большой энергетический выход и финансовую экономию, сравнительно с источниками водорода на основе металлов.

Для реакции кремния с водой необходимо использовать дополнительный активирующий агент. Это обеспечивает заметную скорость реакции и позволяет регулировать ее интенсивность. Таким агентом может выступать или вещество-катализатор (обычно раствор щелочи), или нагревание [19, 3, 32]. В разработанных методах генерации H_2 из порошков промышленного кремния измельченный Si и водный раствор NaOH размещаются в реакторе [19, 32]. При этом инициируется реакция кремния с водой и щелочью, которая проходит по схеме:

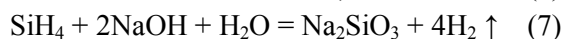
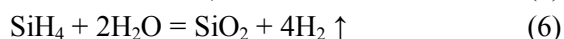


Для необходимой скорости реакции применяется нагрев реактора в диапазоне температур от $50^\circ C$ до точки кипения раствора или интенсивное перемешивание реагентов. Производство водорода обеспечивается системами переработки продуктов реакции, фильтров и контрольных устройств.

Реакцию (2) можно обеспечить и без участия щелочи, но с помощью водного раствора NH_3 [31]. При этом используется меньшее количество аммиака, значительно меньшее количество кремния. Таким образом, NH_3 здесь является катализатором, а не реагентом. Для начала заметного

выделения водорода необходимо нагреть получаемую смесь до температуры не меньше $50^\circ C$.

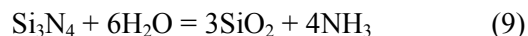
Кремний также служит сырьем для получения других водородсодержащих соединений, которые могут быть использованы в качестве источников H_2 . Сюда относятся силаны вида SiH_xCl_y , которые производятся путем хлорирования или гидрохлорирования Si, а также методом каталитического диспропорционирования [5, 6]. Водород из моносилана может быть извлечен путем пиролиза или за счет взаимодействия с водой, водным раствором щелочи [3]:



Перспективным и экономически выгодным подходом является производство аммиака из кремния для дальнейшего использования в качестве источника водорода. Это выполняется в 2 этапа [19]. В первую очередь, кремний соединяется с азотом при температуре порядка $600^\circ C$ и участия окиси меди как катализатора:



Далее нитрид кремния вступает в реакцию со щелочами (при $350^\circ C$) или парами воды (при $1000^\circ C$), производя аммиак:



Последний может служить источником водорода, который производится путем термического разложения NH_3 .

Описанные выше источники водорода на основе кремния имеют определенные недостатки. В первую очередь, это необходимость в промышленном или лабораторном оборудовании для производства H_2 . Также потребность в дополнительных реактивах или нагреве, то есть, дополнительных затратах энергии и материалов. Однако есть способ получения источника водорода из кремния, который будет работать на простой и экологически чистой реакции (2) без дополнительных условий. Такую возможность предоставляет использование наноразмерного или пористого кремния.

4. Особенности применения пористого и нанокремния.

Пористый кремний (ПК) образуется при травлении кристаллического Si в растворе HF (рис. 2). Это неупорядоченный материал с развитой поверхностью, структура которой определяется составом реагирующей смеси, режимом травления, а также уровнем легирования подложки [33, 34]. Основными методами травления ПК являются анодная (электрохимическая) и химическая технологии. Требования к чистоте кремниевого сырья не предъявляются.

Во время изготовления ПК в растворе травителя образуются ионы водорода [35]. Они садятся на оборванные связи кремния, образованные за счет пор и внутренних дефектов, формируя $Si-H_x$ ($x = 1, 2, 3$) группы. Такие группы возникают на развитой поверхности материала и в объеме, на внутренних полостях, дефектах, примесных центрах [36, 37]. С увеличением пористости кри-

сталлиты кремния становятся меньше, и поверхность переходит во фрактальное состояние, что влечет за собой увеличение количества связанного водорода [36]. Максимальный уровень накопления водорода, экспериментально полученный в этом материале, составляет около 60 ммоль (H) на грамм (ПК) или 6% по массе, что соответствует соотношению $H/Si \sim 1,8$ [38]. Указанные свойства обуславливают возможность применения ПК в качестве накопителя водорода.

Выделение водорода из ПК реализуется путем нагревания, освещения или химической реакции с водой. Первый метод основан на термической диссоциации силановых связей [38, 39]. Во втором случае разрушение химических связей происходит за счет поглощения квантов электромагнитного излучения [40, 41]. Эти методы позволяют эффективно управлять процессом десорбции H_2 путем подбора температуры или длины волны, соответствующей энергии диссоциации необходимых поверхностных групп. Однако такие технологии требуют высокого вакуума, специализированного оборудования и дополнительных энергозатрат. Третий способ, основанный на химической реакции ПК с водой, является более простым и доступным [31, 38, 42, 43].

При взаимодействии ПК с водой водород выделяется как путем разрушения SiH_x групп, так и за счет окисления кремниевых связей водой по схеме (3). Оба эти механизма могут быть обобщены в следующей схеме [42]:

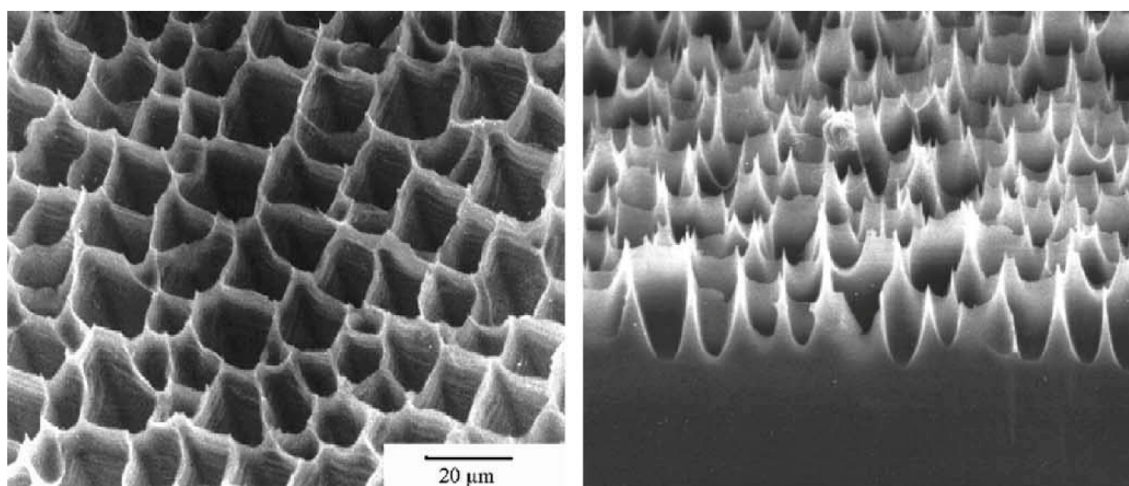
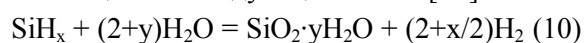


Рис. 2. Микрофотографии пористого кремния [34].

Максимальный теоретически возможный выход H_2 путем окисления в воде составляет 1,6 литра на грамм кристаллического кремния и 2,24 литра на грамм порошка ПК. Экспериментальные результаты, полученные при генерации водорода по схеме (10), близки к теоретическим значениям [31, 38].

Интенсивная реакция свежей порции ПК с водой в присутствии катализатора (раствора аммиака или щелочи) продолжается не более 30 мин. В зависимости от температуры и концентрации катализатора выделение H_2 может достигать до 4 мл(H_2)/г(ПК)·с. Окисление такого потока водорода теоретически способно обеспечить мощность до 43 Вт на грамм ПК. Однако за счет потерь и ограниченного КПД топливных элементов реальные показатели выходной мощности в несколько раз меньше. Но и эти значения являются достаточными для питания ряда электронных устройств.

Скорость выделения H_2 в реакции (10) может регулироваться путем добавления катализатора за счет нагревания или освещения. Существенным отличием прохождения реакции в ПК сравнительно с кристаллическим кремнием является отсутствие необходимости в нагревании. Пористый материал заметно взаимодействует с водой при комнатной температуре, в то время как оштуматая реакция воды с кристаллическим Si регистрируется, начиная с 50°C.

Более того, при использовании ПК не является критичным наличие катализатора в растворе. В таком случае реакция протекает значительно медленней, и общий объем выделяемого H_2 в 3-4 раза меньше, чем при добавлении щелочи. Возможность работы без нагрева и катализатора используется для создания портативного экологически чистого источника водорода на основе порошков ПК, который инициируется простой водой в обычных условиях [44].

Аналогичный метод применим для генерации H_2 с участием нанокремния [45–47]. Наноразмерный Si в данном случае не требует особой чистоты, точного распределения по форме и размеру частиц. Поэтому он может быть легко получен из кремниевых порошков. Малый размер и большая удельная площадь поверхности наночастиц кремния существенно ускоряют прохожде-

ние реакций (2), (3). Для повышения эффективности процесса используется фотокаталитическая диссоциация воды [45] либо предварительное химическое травление, формирующее пористую оболочку у частиц [46]. Последние исследования в этой области показали возможность интенсивной генерации H_2 из воды с помощью нанокремния без участия нагрева, освещения, электричества [47]. При этом получены скорости выделения водорода из смеси нанопорошков Si с водой, в 1000 раз превышающие аналогичные показатели для кристаллического кремния.

Если сравнить кремниевые композиты с конкурирующими источниками и накопителями водорода, то можно увидеть следующие преимущества. Источники H_2 на основе порошков металлов, работающие по схеме (1), отличаются большей удельной стоимостью "водородной энергии" (см. рис. 1). Наличие химически связанного водорода в ПК дает дополнительный выигрыш, увеличивая выход H_2 в 1,4 раза. В схожих накопителях на основе наноматериалов удержание водорода осуществляется за счет его физической адсорбции. Это дает возможность реверсивного накопления, однако создает потребность в высоких давлениях и низких температурах при обработке структур в молекулярном H_2 . Связывание водорода в них обычно является более слабым, чем в ПК, а средняя величина накопления имеет величину 1-6 масс.%, что не превышает соответствующие показатели для нано-Si.

5. Выводы. Водородная энергетика открывает новые возможности использования дешевого кремниевого сырья. Такие материалы, как неочищенный металлургический, "черный" и поликремний, а также отходы кремниевой промышленности, могут быть переработаны в эффективный энергоноситель.

Кристаллический кремний любого качества может быть использован для производства водорода путем химической реакции с водой или щелочью. Также кремний служит сырьем для получения других водородсодержащих соединений: силанов, аммиака и т.п.

Пористый и нанокремний могут применяться в источниках водорода, которые работают на про-

стой и экологически чистой реакции с водой. Технология производства подобных материалов не требовательна к качеству кремния. Источники водорода на них работают при нормальных условиях и не требуют специализированного оборудования.

1. *Winter C.-J.* Hydrogen energy – Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2009. – Vol. 34. – № 14. – P. S1–S52.

2. *Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В.* Водородная энергетика: прошлое, настоящее, виды на будущее // *Рос. хим. журн.* – 2006. – Т. L. – № 6. – С. 5–18.

3. *Кнунянц И.Л.* Химическая энциклопедия: 5 т.: т. 2: Даффа-Меди. – М.: Сов. энцикл.; 1990. – 671 с.

4. *Oda Sh., Ferry D.* Silicon nanoelectronics. – Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2006. – 304 p.

5. *Фалькевич Э.С., Пульнер Э.О., Червоный И.Ф.* Технология полупроводникового кремния. – М.: Металлургия, 1992. – 408 с.

6. *Siffert P., Krimmel E.* Silicon: Evolution and Future of a Technology. – Springer, 2004. – 549 p.

7. *Chiesa P., Consonni S., Kreuz T., Williams R.* Co-production of hydrogen, electricity and CO₂ from coal with commercially ready technology. Part A: Performance and emissions // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2005. – Vol. 30. – No. 7. – P. 747–767.

8. *Qi A., Peppley B., Karan K.* Integrated fuel processors for fuel cell application: A review // *Fuel Processing Technology*. – 2007. – Vol. 88. – P. 3–22.

9. *Matsuoka M., Kitano M., Takeuchi M., Tsujimaru K., Anpo M., Thomas J.M.* Photocatalysis for new energy production Recent advances in photocatalytic water splitting reactions for hydrogen production // *Catalysis Today*. – 2007. – Vol. 122. – P. 51–61.

10. *Ji S.M., Jun H., Jang J.S., Son H.C., Borse P.H., Lee J.S.* Photocatalytic hydrogen production from natural seawater // *Journal of Photochemistry and Photobiology A*. – 2007. – Vol. 189. – P. 141–144.

11. *Ni M., Leung M.K.H., Leung D.Y.C., Sumathy K.* A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2007. – Vol. 11. – P. 401–425.

12. *Nakayama K., Nishi M.J., Taniguchi T., Mizusaki S., Nagata Y., Ozawa T.C., Noro Y., Samata H.* Catalysts for hydrogen generation from water vapor // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2006. – Vol. 7. – P. 52–55.

13. *Цыганков А.А.* Получение водорода биологическим путем // *Рос. хим. журн.* – 2006. – Т. L. – №6. – С. 25–33.

14. *Zhang H., Bruns M.A., Logan B.E.* Biological hydrogen production by *Clostridium acetobutylicum* in an unsaturated flow reactor // *Water Research*. – 2006. – Vol. 40. – P. 728–734.

15. *Тарасов Б.П., Лотоцкий М.В., Яртысь В.А.* Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумуляции водорода // *Рос. хим. журн.* – 2006. – Т. L. – № 6. – С. 34–48.

16. *Ahluwalia R.K., Hua T.Q., Peng J.-K., Lasher S., McKenney K., Sinha J., Gardiner M.* Technical assessment of cryo-compressed hydrogen storage tank systems for automotive applications // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – Vol. 35. – № 9. – P. 4171–4184.

17. *Шейндин А.Е., Жук А.З.* Концепция алюмоводородной энергетики // *Рос. хим. журн.* – 2006. – Т. L. – № 6. – С. 105–108.

18. *Wang H.Z., Leung D.Y.C., Leung M.K.H., Ni M.* A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2009. – Vol. 13. – No. 4. – P. 845–853.

19. *Auner N.* Silicon as an intermediary between renewable energy and hydrogen // *Deutsche Bank Research*. – 2004. – No. 11. – P. 1–12.

20. *Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M.* Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2007. – Vol. 32. – № 9. – P. 1121–1140.

21. *Jain I.P., Jain P., Jain A.* Novel hydrogen storage materials: A review of lightweight complex hydrides // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol. 503. – No 2. – P. 303–339.

22. *Conte M., Prosini P.P., Passerini S.* Overview of energy/hydrogen storage: state-of-the-art of the technologies and prospects for nanomaterials // *Materials Science and Engineering B*. – 2004. – Vol. 108. – P. 2–8.

23. *Züttel A., Wenger P., Sudan P., Mauron Ph., Orimo Sh.* Hydrogen density in nanostructured carbon, metals and complex materials // *Materials Science and Engineering B*. – 2004. – Vol. 108. – P. 9–18.

24. *Williamson A.J., Reboredo F.A., Galli G.* Chemisorption on semiconductor nanocomposites: A mechanism for hydrogen storage // *Applied Physics Letters*. – 2004. – Vol. 85. – P. 2917–2925.

25. *Takagi H., Hatori H., Soneda Y., Yoshizawa N., Yamada Y.* Adsorptive hydrogen storage in carbon and porous materials // *Materials Science and Engineering B*. – 2004. – Vol. 108. – P. 143–147.

26. *Манаков А.Ю., Скиба С.С.* Использование клатратных соединений для хранения водорода // *Рос. хим. журн.* – 2006. – N. L. – № 6. – С. 73–82.

27. *Papadimitriou N.I., Tsimpanogiannis I.N., Stubos A.K.* Computational approach to study hydrogen storage in clathrate hydrates // *Colloids and Surfaces A*. – 2010. – Vol. 357. – № 1–3. – P. 67–73.

28. *Kirubakaran A., Jain Sh., Nema R.K.* A review on fuel cell technologies and power electronic interface // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2009. – Vol. 13. – No. 9. – P. 2430–2440.

29. *Kjeang E., Djilali N., Sinton D.* Microfluidic fuel cells: A review // *Journal of Power Sources*. – 2009. – Vol. 186. – No. 2. – P. 353–369.

30. *Патент* WO 2010/076802, Compositions and methods for hydrogen generation // V. Rosenband, A. Gany, опубл. 08.07.2010.

31. Манилов А.И., Литвиненко С.В., Алексеев С.А., Кузнецов Г.В., Скрышевский В.А. Использование в водородной энергетике порошков и композитов пористого и кристаллического кремния // Украинский физический журнал. – 2010. – No. 55. – № 8. – С. 929–936.
32. Патент WO 2007/054290, Process and apparatus for generating hydrogen // Ch. Bauch, N. Auner, B. Urschel, опубл. 18.05.2007.
33. Parkhutik V. Porous silicon – mechanisms of growth and applications // Solid-State Electronics. – 1999. – Vol. 43. – P. 1121–1141.
34. Föll H., Christophersen M., Carstensen J., Hasse G. Formation and application of porous silicon // Materials Science and Engineering R. – 2002. – Vol. 39. – P. 93–141.
35. Allongue P., Henry de Villeneuve C., Bernard M.C., Peou J.E., Boutry-Forveille A., Levy-Clement C. Relationship between porous silicon formation and hydrogen incorporation // Thin Solid Films. – 1997. – Vol. 297. – P. 1–4.
36. Lysenko V., Vitiello J., Remaki B., Barbier D., Skryshesky V. Nanoscale morphology dependent hydrogen coverage of meso-porous silicon // Applied Surface Science. – 2004. – Vol. 230. – P. 425–430.
37. Estreicher S.K., Hastings J.L., Fedders P.A. Hydrogen-defect interactions in Si // Materials Science and Engineering B. – 1999. – Vol. 58. – P. 31–35.
38. Lysenko V., Bidault F., Alekseev S., Zaitsev V., Barbier D., Turpin Ch., Geobaldo F., Rivolo P., Garrone E. Study of Porous Silicon Nanostructures as Hydrogen Reservoirs // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol. 109. – P. 19711–19718.
39. Gupta P., Colvin V.L., George S.M. Hydrogen desorption kinetics from monohydride and dihydride species on silicon surfaces // Phys. Rev. B. – 1988. – Vol. 37. – P. 8234–8243.
40. Collins R.T., Tischler M.A., Stathis J.H. Photoinduced hydrogen loss from porous silicon // Appl. Phys. Lett. – 1992. – Vol. 61. – № 14. – P. 1649–1651.
41. Liu Zh., Feldman L.C., Tolk N.H., Zhang Zh., Cohen P.I. Desorption of H from Si(111) by Resonant Excitation of the Si-H Vibrational Stretch Mode // Science. – 2006. – Vol. 312. – No. 5776. – P. 1024–1026.
42. Manilov A.I., Alekseev S.A., Skryshesky V.A., Litvinenko S.V., Kuznetsov G.V., Lysenko V. Influence of palladium particles impregnation on hydrogen behavior in meso-porous silicon // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 492. – P. 466–472.
43. Тутюв Е.А., Павленко М.Н., Протасова И.В., Каукаров В.М. Взаимодействие пористого кремния с водой: хемографический эффект // Письма в ЖТФ. – 2002. – No. 28. – вып. 17. – С. 45–50.
44. Патент Украины № 100084. Способ получения водорода из композитов пористого кремния // А.И. Манилов, В.А. Скрышевский, С.В. Литвиненко, Г.В. Кузнецов, поданный 21.06.2011, опубликованный 12.11.2012, бюлл. № 21/2012.
45. Bahruji H., Bowker M., Davies P.R. Photoactivated reaction of water with silicon nanoparticles // International Journal of Hydrogen Energy. – 2009. – Vol. 34. – P. 8504–8510.
46. Litvinenko S., Alekseev S., Lysenko V., Venturello A., Geobaldo F., Gulina L., Kuznetsov G., Tolstoy V., Skryshesky V., Garrone E., Barbier D. Hydrogen production from nano-porous Si powder formed by stain etching // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – Vol. 35. – No. 13. – P. 6773–6778.
47. Erogbogbo F., Lin T., Tucciarone P.M., LaJoie K.M., Lai L., Patki G.D., Prasad P.N., Swihart M.T. On-Demand Hydrogen Generation using Nanosilicon: Splitting Water without Light, Heat, or Electricity // Nano Letters. – 2013. – Vol. 13. – P. 451–612.