

УДК 621.355

СОВРЕМЕННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ АККУМУЛИРОВАНИЯ ЭНЕРГИИ

Т.Л. Кулова*, И.И. Николаев*, В.Н. Фатеев*, А.Ш. Алиев**

**Российский национальный центр «Курчатовский институт»*

123182 Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1. E-mail: nrcki@nrcki.ru

***Институт катализа и неорганической химии им. Ак. М.Нагиева*

Азербайджан, Баку AZ 1143, пр. Г.Джавида, 113. e-mail: kataliz80@mail.ru

Предлагаемый обзор посвящен современным системам аккумулирования энергии и включает в себя все основные системы такого рода, используемые сегодня, а также перспективные системы. Важность дальнейшего развития современных систем

аккумулирования энергии и прежде всего больших количеств электроэнергии связывается с широким внедрением в мире в последние десятилетия возобновляемых источников энергии (ВИЭ) и наличием серьезных проблем в западных странах с обеспечением качественной непрерывной и безубыточной генерации электроэнергии от них. Желательный переход на экологически чистый электротранспорт в будущем также предполагает наличие компактных, емких и мощных систем аккумулирования электричества (порядка 100 кВт·ч и выше) низкой стоимости, высокой надежности и экологичности. В обзоре рассматриваются все основные системы хранения энергии - от гигантских и требующих больших капитальных затрат гидроаккумулирующих станций, которые по своей идее наиболее пригодны для совместного использования с ВИЭ - до компактных электрохимических систем всех основных типов, включая используемые и перспективные модификации литиевых аккумуляторов, топливные элементы, редокс-аккумуляторы и современные суперконденсаторы.

Проводится также подробный анализ саморазряда во всех основных типах рассмотренных систем запасания энергии с акцентом на саморазряд электрохимических систем аккумулирования электроэнергии с выделением наиболее перспективных из них. Уделяется также внимание современным системам аккумулирования электроэнергии на основе обратимых топливных элементов и прежде всего системам с применением так называемого водородного цикла, включая комбинированные системы «топливный элемент-электролизер», совмещающие необходимые условия для проведения процессов зарядки-разрядки в одном аппарате.

Ключевые слова: аккумулирование энергии, возобновляемые источники энергии, электрохимические системы, аккумуляторы, саморазряд, обратимые топливные элементы.

Основные современные системы аккумулирования электроэнергии

Аккумулирование энергии сегодня является чрезвычайно важной задачей. Связано это в первую очередь с тем, что за последние 25 лет в Западной Европе, США, Австралии, а также других странах начали с достаточно высоким темпом внедряться возобновляемые источники энергии (ВИЭ) и, прежде всего, ветряная и солнечная энергетика. Установленные мощности ветроустановок и полей солнечных батарей

в той же Германии на сегодня составляют многие десятки Гигаватт, но при этом они обладают прерывистой генерацией, с коэффициентом использования установленной мощности (КИУМ) в 4-5 раз ниже, чем у традиционной энергетики (ТЭС, ГЭС, АЭС) [1,2]. Например, для генерирующих объектов солнечной энергетики КИУМ для климатических условий Российской Федерации определяется всего в 0,14 [3]. В

последние годы, когда резервные мощности традиционной энергетики стали кое-где меньше, чем установленные мощности ВИЭ, это привело, как и следовало ожидать, к кризисным явлениям в энергосистемах. Энергетические проблемы, связанные с нерациональным использованием ВИЭ, уже имели место в Калифорнии, Южной Австралии [4 -6].

Всех этих нежелательных явлений можно было бы избежать, если бы имелись адекватные системы аккумулирования энергии, получаемой от ВИЭ. При этом электростанции на ВИЭ стали бы полноценным электростанциями, поставляющими в сеть качественную бесперебойную электроэнергию. На сегодняшний день единственным не лимитированным по энергоемкости способом хранения энергии ВИЭ большой мощности являются гидроаккумулирующие электростанции (ГАЭС), способные аккумулировать в верхнем напорном гидробассейне энергию воды, которая может долгое время «сохранять» Гигаватт-часы электроэнергии, что превосходит в сотни раз любые другие системы аккумулирования энергии, известные на сегодняшний день. Следует упомянуть, что в России имеется всего одна крупная ГЭС - Загорская в Сергиево-Посадском районе Московской области [7], способная аккумулировать до 5 ГВт·часов электроэнергии. Строилась она в советское время и не для ВИЭ, а для покрытия суточных пиковых нагрузок в Московской и Центральной энергосистемах. Вторая ее очередь строилась с 2007 года, а в 2013 году на строительстве произошла крупная авария, и она находится сегодня в замороженном состоянии. Недостатком этих систем является то, что плотность хранения энергии на ГАЭС чрезвычайно низка. Так, на Загорской ГАЭС при напоре в 100 метров она составляет 0,3 Вт·ч/кг, что более чем в 100 раз меньше, чем у свинцовых аккумуляторов. Отсюда и огромные размеры ГАЭС и огромные капитальные затраты на них. Именно это и явилось основной причиной того, что в Западной Европе и США развитие ВИЭ не

сопровождалось адекватным строительством ГАЭС.

В связи с этим возникает необходимость в создании и совершенствовании более компактных и дешевых систем аккумулирования энергии, и, прежде всего, систем аккумулирования электрической энергии, в том числе систем меньшей энергоемкости и мощности. Если речь идет о механических системах хранения энергии, то на сегодня неплохо разработаны супермаховики, способные за счет конструктивных особенностей и прочностных свойств современных материалов хранить в кинетической энергии вращения до 500 Вт·ч (1,8 МДж) на килограмм веса. В России зачинателем создания супермаховиков был инженер Н. В. Гулиа еще в 1964 году [8]. Компания Beacon Power, основанная в США в 1997 году, сделала существенный шаг, разработав серию больших стационарных супермаховиков на высокоэластичных углеродных волокнах для применения в промышленных энергосетях. Супермаховики производства Beacon Power были способны запасать энергию в 6 и 25 кВт·ч в зависимости от модели и имели мощность в 2 и 200 кВт, соответственно [9]. Тем не менее, эти супермаховики из-за своей сложности и дороговизны в том числе, оказались невостребованными, и компания Beacon Power, получившая государственный кредит на 43 млн.\$, уже 30 октября 2011 года заявила о банкротстве.

Ниже приведена сводная таблица плотности аккумулируемой энергии в кВт·ч/кг для некоторых устройств и материалов (**Табл. 1**) [[10-13]].

Из нее видно, что к механическим системам аккумулирования энергии можно также отнести электрогенераторы и резервуары высокого давления для хранения сжатого воздуха. Имея сложную и громоздкую конструкцию, системы на сжатом воздухе обладают достаточно низкой удельной энергетикой, и распространения не получили. Здесь можно еще отметить достаточно экзотические пока системы с накоплением электроэнергии в катушке индуктивности

со свойствами сверхпроводимости, которые до практического применения еще не доведены.

На сегодняшний день, как легко понять из **Табл. 1**, запасенная в углеводо-

родах энергия (нефть, бензин, дизельное топливо) является основным источником (и способом хранения) энергии для нашей цивилизации.

Табл. 1. Плотность аккумулируемой энергии в различных устройствах и материалах*.

Устройство (материал)	Плотность энергии кВт·ч/кг без учета КПД и массы двигателя*	КПД, %	Плотность энергии кВт·ч/кг с учетом КПД
Водород	38.0	50-60	20.0-23.0
Бензин	13.0-14.0	25-30	3.25-4.2
Свинцово-кислотный аккумулятор	0.025-0.04	96-98	0.02-0.039
Гидроемкость	0.0003	64	0.0002
Стальной маховик	0.05	96-98	0.049
Маховик из углеродного волокна	0.215-0.5	96-98	0.21-0.49
Маховик из кварцевого стекла	0.9	96-98	0.88
Кольцевой маховик	1.4-4.17	96-98	1.36-4.0
Сжатый воздух	2 (на 1 м ³)	30-40	0.6-0.8

* вес мотора и генератора, вес баллонов и двигателей не учтен

Однако аккумулирование электрической энергии, производимой системами возобновляемой энергетики, в виде углеводородов пока не реально.

Ниже наше внимание ниже будет сосредоточено на **электрохимических системах запасания электроэнергии**, так как они имеют свои несомненные преимущества для решения упомянутой задачи. Дело в том, что электричество очень универсально в использовании, потому что это высокоупорядоченная форма энергии, которая может быть эффективно преобразована в другие формы. Поэтому удельная плотность энергии в том же бензине (см. **Таблицу 1**) с учетом КПД преобразования тепловой энергии его сгорания в механическую/электрическую энергию составляет только 3.2 – 4,2 кВт·ч/кг, что уже не столь превосходит удельную плотность хранения энергии в лучших электрохимических системах сегодняшнего дня.

Электрохимические системы аккумулирования энергии накапливают

энергию в электрохимической (химической) форме, и это наиболее используемое устройство для хранения энергии из всего их многообразия. По сути, для компактных систем аккумулирования электроэнергии сегодня нет альтернативы. Различают три основных типа химических (электрохимических) источников тока – **первичный гальванический элемент**, который необратимо преобразует химическую энергию в электрическую, **вторичный или перезаряжаемый элемент (аккумулятор)**, и в отдельную категорию выделяют **топливные элементы**. Единичные электрохимические элементы обычно соединяют в батарею с целью увеличения общего напряжения и емкости. Электрохимическая реакция во вторичной батарее обратима. После разрядки ее можно зарядить от внешнего источника. Интерес к аккумуляторным батареям высокой емкости возник в последнее время в связи с разработкой электромобилей. Американская компания Tesla сегодня серийно выпускает

полноценные электромобили с емкостью литий-ионной батареи до 85 кВт·ч, что обеспечивает длину пробега на одной подзарядке на новом аккумуляторе до 430 км. Вес батареи аккумуляторов Tesla Model S - 450 кг, а в сборе с необходимой электронной обвязкой ее вес достигает 540 кг. Но на сегодняшний день производство электромобилей компанией Tesla пока убыточно.

Существуют по крайней мере пять главных типов перезаряжаемых электрохимических аккумуляторов, которые доступны на сегодня:

- свинцово-сернокислотный, $U_{\text{ном эл}} = 2 \text{ В}$;
- никель-кадмийный (NiCd), $U_{\text{ном эл}} = 1.2\text{--}1.3 \text{ В}$;
- никель-металлогидридный (NiMH), $U_{\text{ном эл}} = 1.2\text{--}1.3 \text{ В}$;
- литий-ионный (Li-ion), $U_{\text{ном эл}} = 3.6 \text{ В}$;
- (литий-ионный (Li-ion) с электродом на основе феррофосфата лития, $U_{\text{ном эл}} = 3.3 \text{ В}$);

- литий-полимерный (Li-pol), $U_{\text{ном эл}} = 3.7 \text{ В}$;

На рисунке 1 для этих шести типов электрохимических систем представлены удельная энергия (на единицу массы) и плотность энергии (на единицу объема). Как видно, наиболее популярные литий-ионные и литий-полимерные аккумуляторы заметно превосходят большинство аналогов по этим параметрам. Так, литий-полимерный аккумулятор обладает плотностью энергии до 300 Вт·ч/л и удельной энергией до 200 Вт·ч/кг. Недостатком аккумуляторов этого типа является достаточно большой саморазряд при хранении и существенное падение емкости с уменьшением температуры.

Самые широко используемые аккумуляторы на сегодняшний день - это **свинцово-кислотные** (-) $\text{Pb}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{PbO}_2(+)$.

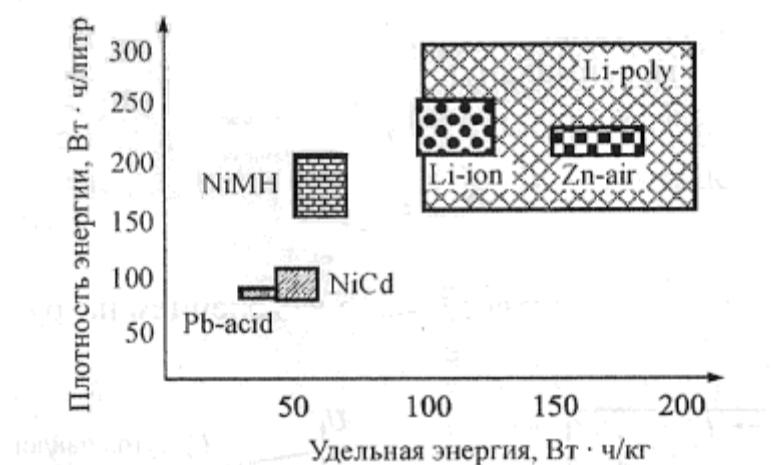
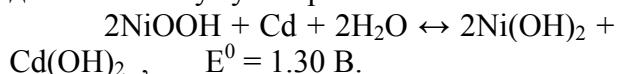


Рис. 1. Удельная энергия и плотность энергии различных электрохимических аккумуляторов [14].

Несмотря на свои низкие удельные характеристики (удельная энергия до 40 Вт·ч/кг), свинцово-кислотные аккумуляторы обладают самой низкой стоимостью киловатт·часа запасаемой электроэнергии и потому до сих пор безальтернативно используются в качестве аккумуляторных батарей стартовых генераторов для автотранспорта.

Никель-кадмийевые аккумуляторы имеют более высокую удельную энергоемкость, чем свинцово-кислотные аккумуляторы – до 65 Вт·ч/кг. Никель-кадмийевые аккумуляторы сохраняют работоспособность и при температурах ниже нуля. Ресурс аккумуляторов составляет 100 – 500 циклов, срок службы 8 – 10 лет.

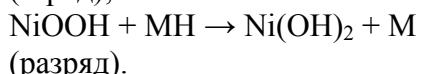
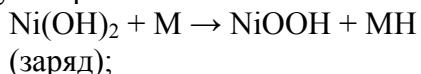
Токообразующая обратимая реакция для таких аккумуляторов:



Катодом является гидрат окиси никеля Ni(OH)_2 с графитовым порошком, электролитом - гидроксид калия (KOH) иногда с добавлением LiOH (для образования никелатов лития и увеличения ёмкости на 21–25 %), анодом - гидрат окиси кадмия Cd(OH)_2 или металлический кадмий Cd (в виде порошка). В настоящее время ведутся исследования по повышению количества циклов зарядки-разрядки и понижению гистерезиса [15,16], однако уровень удельной мощности литиевых аккумуляторов по удельным характеристикам достичь вряд ли не удастся.

Никель-металлогидридный

аккумулятор (Ni-MH) — вторичный химический источник тока, в котором анодом является водородный металлогидридный электрод (обычно гидрид никель-лантана или никель-лития), электролит - гидроксид калия, катод - оксид никеля. Эти аккумуляторы стали разрабатываться еще в 1970 годы как замена никель-кадмииевым аккумуляторам, но вначале не удавалось получить достаточно устойчивые металлогидридные соединения. Такие соединения для применения в аккумуляторах были разработаны к 1980 году. Начиная с конца 1980-х годов, NiMH-аккумуляторы постоянно совершенствовались, главным образом по плотности запасаемой энергии. Они имеют примерно на 20 % большую ёмкость при тех же габаритах, чем никель-кадмевые аккумуляторы, но меньший срок службы - от 200 до 300 циклов заряда/разряда. Саморазряд примерно в 1.5–2 раза выше, чем у никель-кадмевых аккумуляторов. Общая реакция в Ni-MH аккумуляторе:



При зарядке на отрицательном электроде металл превращается в гидрид.

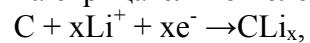
При разрядке происходит обратный процесс. Главным материалом, определяющим характеристики Ni-MH аккумулятора, является водород-абсорбирующий сплав, который может поглощать объем водорода, в 1000 раз превышающий свой собственный объем. Самое большое распространение получили сплавы типа LaNi_5 , в которых часть никеля заменена марганцем, кобальтом и алюминием для увеличения стабильности и активности сплава. Для уменьшения стоимости некоторые фирмы-производители вместо лантана применяют миш-металл, который представляет собой смесь редкоземельных элементов, их соотношение в смеси близко к соотношению в природных рудах, включающих, кроме лантана, также церий, празеодим и неодим [17,18].

Среди самых эффективных аккумуляторов особое место занимают **литий-ионные**. Литий самый активный известный восстановитель. Он обладает огромным ресурсом хранения энергии. 1 кг лития способен хранить 3860 ампер-часов. Литий-ионные (полимерные) аккумуляторы - самый популярный тип аккумуляторов в таких устройствах как сотовые телефоны, ноутбуки, цифровые фотоаппараты, видеокамеры и электромобили. Первый литий-ионный аккумулятор выпустила корпорация Sony в 1991 году. Разрядное напряжение литий-ионных аккумуляторов может достигать 3.7 В. Их удельная энергоёмкость практически максимальная из широко используемых типов аккумуляторов, и лежит в диапазоне 110–250 Вт·ч/кг, что в 6–7 выше, чем у свинцово-кислотных аккумуляторов.

При зарядке литий-ионного аккумулятора происходят реакции: на положительном электроде:



на отрицательном электроде:



где x – степень интеркаляции. То есть, при разряде литий-ионного аккумулятора происходит деинтеркаляция (извлечение) ионов лития из углеродного материала (на отрицательном электроде) и

интеркаляция ионов лития в кобальтат лития (на положительном электроде). При заряде процессы идут в обратном направлении. Следовательно, во всей системе отсутствует металлический (нульвалентный) литий, а процессы заряда и разряда сводятся к переносу ионов лития с одного электрода на другой. Однако, это не полностью решало проблему безопасности аккумуляторов этого типа.

Сейчас, наряду с ранее наиболее распространенными LiCoO_2 и некоторыми другими дорогостоящими электродными материалами, все большее применение находит более дешевый литий-железофосфат (см. ниже), который допускает более высокую скорость зарядки, но напряжение таких аккумуляторов ниже $U_{\text{ном}}=3.3$ В (рис. 2). Любой литий-ионный аккумулятор требует специального контроллера заряда, что приводит к известным неудобствам и увеличению цены литий-ионных аккумуляторов. Это необходимо потому, что такие аккумуляторы очень чувствительны к перезаряду и глубокому разряду, вследствие чего возможен рост дендритов (кристаллитов) лития на электродах, приводящий к замыканию электродов и возможному возгоранию/взрыву литиевого аккумулятора. Так, аккумулятор для автомобиля Tesla Model S на 85 кВт·ч стоит 45000 долларов США - фактически половину стоимости всего автомобиля, в то время как стоимость свинцово-кислотных аккумуляторов на такую же емкость составляет всего 5-6 тыс. долларов США.

До настоящего времени в массовом производстве литий-ионных аккумуляторов, в основном используются кобальтат лития LiCoO_2 и твердые растворы на основе изоструктурного ему никелата лития. Суммарный процесс в аккумуляторе такого типа:



Применение кобальтата лития вызвало многие нарекания, связанные с исследования по замене лития на более доступный натрий и созданий натрий-ионных аккумуляторов [27- 29].

дороговизной и токсичностью кобальта. Также кобальт может отдать при разрядке не более половины интеркалированного лития, после чего начинается восстановление кобальта, который образует дендриты, что, с учетом образования кислорода, при перезарядке может приводить к короткому замыканию и самовоспламенению. Для устранения этого серьезного недостатка сегодня интенсивно ведутся исследования по замене кобальта лития на более доступный и дешевый, и менее токсичный и взрывоопасный материал [19,20].

Весьма перспективным является литий-железо фосфат (LiFePO_4). В 2003 году в Массачусетском Технологическом университете (MIT) стали экспериментировать с уменьшением размеров отдельных частиц LiFePO_4 до 100 нанометров (глубина интеркаляции лития в кристаллическую структуру LiFePO_4 составляет 50 нм). Благодаря возросшей в тысячи раз площади активной поверхности и улучшению электропроводности за счет покрытия LiFePO_4 наночастицами углерода, батареи с катодом из наноструктурированного LiFePO_4 превосходили обычные с катодом из кобальтата лития по токам разряда (рис. 2), причем кристаллическая структура LiFePO_4 при циклировании практически не менялась, поэтому количество рабочих циклов батареи возросло до 5000. При этом они были способны эффективно работать и при пониженных температурах. Электрохимические процессы в таких аккумуляторах приведены ниже:



Исследования по улучшению способов синтеза наноструктурированных материалов катода литий-феррофосфатных аккумуляторов продолжаются [21], в том числе и в России [22-26].

Поскольку литий - дорогой и редкий материал, сегодня активно ведутся

Литий-полимерный аккумулятор - это усовершенствованная конструкция литий-ионного аккумулятора. В качестве электролита используется твердый

полимерный материал с включениями гелеобразного литий-проводящего наполнителя. Не имея жидкого электролита, он может работать при низких температурах до -20°C . Совершенствование полимерных

электролитов для этих батарей ведется в области введения добавок, подавляющих образование дендритов [30] и создания новых полимерных нанокомпозитов с улучшенными характеристиками [31].

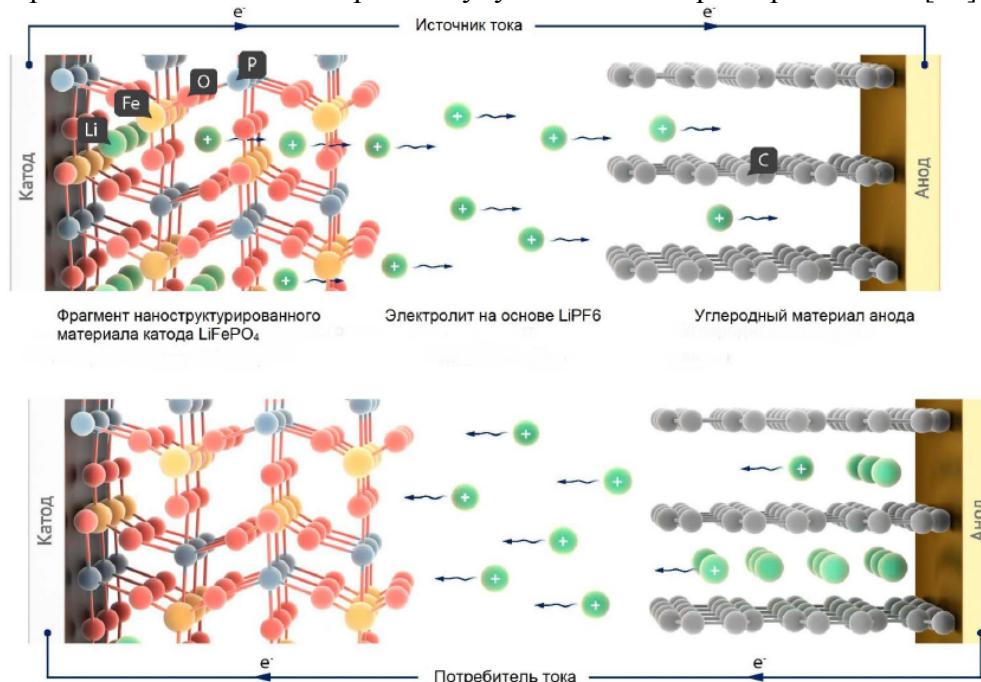


Рис. 2. Принципиальная схема работы литий-железофосфатного аккумулятора с наноструктурированным материалом катода [32].

Перспективные системы аккумулирования

Существует и развивается целый класс химических источников тока – **метало-воздушные элементы**. Единственным внедренным в промышленное производство его представителем являются сейчас **цинково-воздушные гальванические элементы** с расходуемым цинковым анодом, выпускающиеся ограниченными сериями. Эти элементы питания небольшого размера продают компании Duracell, Eveready, Varta, Matsushita, GP, а также отечественное предприятие «Энергия». Остальные метало-воздушные системы – прежде всего алюминий-воздушные, литий-воздушные, натриево-воздушные находятся в состоянии разработок. Ведутся попытки создания перезаряжаемых воздушно-цинковых элементов (аккумуляторов) [33], в которых при подключении внешнего источника тока на аноде будет протекать реакция

восстановления цинка [34]. Такие источники тока, особенно литий-воздушные [35,36] и натрий-воздушные [37], могут иметь в перспективе хорошую стабильность и низкую степень саморазряда при длительном хранении, но имеются существенные проблемы в технологии, среди которых значительная потеря энергии за счёт теплового

рассеивания при зарядке (до 30 %) и относительно быстрая деградация ёмкости.

Редокс-аккумулятор (от англ. Redox - REDuction (восстановление) + OXidation (окисление)) или **проточный аккумулятор** состоит из ёмкостей с электролитами (растворы солей или других химических соединений с разными степенями окисления одного или нескольких элементов), вспомогательных узлов (насосы для прокачки электролита по

контурам анодов и катодов) и обратимых электрохимических ячеек с ионообменными мембранами. Принцип работы аккумулятора (рис. 3) заключается в том, что на одном из электродов протекает обратимая реакция окисления одного из элементов пары с передачей электрона (через внешнюю цепь) и протона (через ионообменную мембрану) на второй электрод, где происходит обратный процесс - восстановление второго элемента, находящегося в растворе. Несомненным плюсом данной системы является то, что энергоемкость и мощность разделены и масштабируются независимо: энергоемкость определяется запасом растворов солей, а мощность - количеством и площадью электрохимических ячеек. Перезарядка системы производится за счет запуска процесса в обратную сторону (с подачей внешнего напряжения на ячейки) или перезаправкой емкостей свежими растворами. Это в принципе позволяет использовать такие системы в качестве мощных накопителей энергии для ВИЭ, которые могут превосходить только гидроаккумулирующие электростанции. Большие системы проточных аккумуляторов суммарной мощностью более 100 кВт были в эксплуатации в Японии уже в 1996 году. Мощность же

современных установок достигает десятков мегаватт, например, в той же Японии существует система для регулирования частоты тока мощностью 60 МВт.

Наибольшее распространение получила система с использованием ванадия [38]. В ванадиевых и других редокс-накопителях используются углеродные нетканые материалы с развитой поверхностью в качестве электродов, углерод-полимерные композитные биполярные пластины и перфторированные протонообменные мембранны типа Nafion (в случае сернокислотного электролита). Катализаторы на электродах отсутствуют, хотя в ряде исследований, направленных на повышение плотностей тока, рассматриваютсяnanostructuredированные системы на основе рутения и палладия. КПД системы составляет 75-80 %. Из недостатков данной системы можно отметить, что предельная концентрация солей ванадия в серной кислоте ограничивает энергоемкость системы до 32 Вт·ч/кг, что сравнимо со свинцово-кислотными аккумуляторами. Кроме того, высока стоимость существующих систем: 3000-4000 \$/кВт, что делает их на сегодняшний день единичными и уникальными.

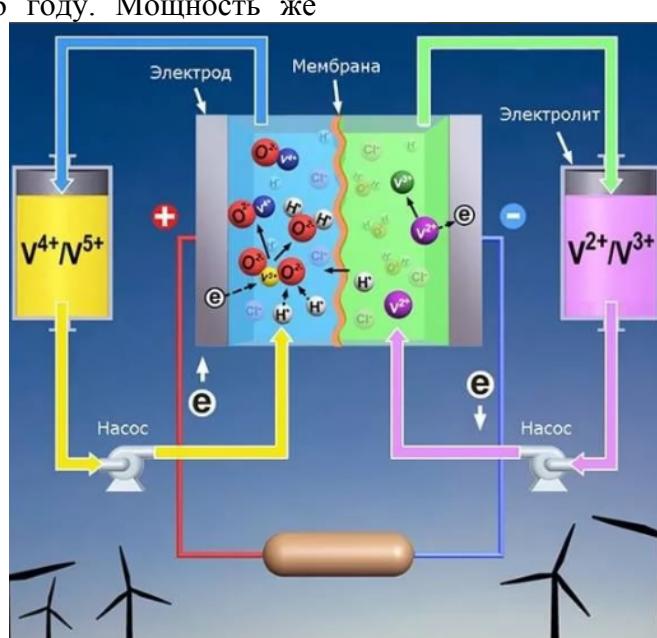
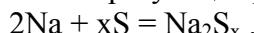


Рис. 3. Принцип работы редокс-аккумулятора [39].

В качестве **высокотемпературных аккумуляторов** следует отметить аккумуляторы на основе электрохимических систем типа натрий-серы, литий-серы, литий-алюминий-сульфид железа, работающие с твёрдым или расплавленным электролитом при температурах 300-450°C. При этих температурах в наиболее распространенных серно-натриевых аккумуляторах сера, натрий и продукты реакции – сульфиды натрия Na_2S_x при $x \geq 3$ находятся в расплавленном состоянии.

Токообразующая реакция:



Процесс восстановления серы обычно проводят до Na_2S_3 . При дальнейшем восстановлении образуются продукты, которые при температурах 300-350°C находятся в твердом состоянии, что осложняет работу аккумулятора. Несмотря на достигнутый прогресс, вопрос о практическом использовании батареи на базе этой системы остается проблематичным. Основными сдерживающими факторами являются малый ресурс сепаратора, дорогостоящие материалы уплотнения и электролита, сложность обеспечения требуемого теплового режима и т.д. Данные по достигнутой удельной энергии таких систем колеблются в пределах 85-150 Вт·ч/кг при удельной мощности 30-40 Вт/кг. На сегодняшний день есть сообщения о реализации Na-S аккумулятора на основе сепаратора из твердого электролита на основе β' окиси алюминия (глинозема) тетра-этилен-гликоль-диметил-эфирного электролита и композитного S/C катода, работающего при комнатных температурах [40].

Еще один перспективный вид систем запасания энергии – так называемые **суперконденсаторы** или **ионисторы**.

Иногда их еще называют двухслойными электрохимическими конденсаторами. Суперконденсатор – это конденсатор с органическим или неорганическим электролитом, «обкладками» в котором служит двойной электрический слой на границе раздела электрода и электролита. По характеристикам занимает промежуточное положение между конденсатором и химическим источником тока. Для достижения максимальной емкости необходимо обеспечить как можно большую поверхность контакта электролита с электронным проводником. Широко используются углеродные нанотрубки и наноструктурированный углерод с высокоизмененной поверхностью пор в качестве материала электродов, т.к. они имеют большую площадь поверхности, смачиваемой электролитом, высокую электронную проводимость, хорошую химическую и электрохимическую стабильность и достаточно низкую цену. Емкость таких устройств на порядки выше емкости современных сухих и электролитических конденсаторов.

Двойнослоиный суперконденсатор (ДСК) состоит из двух пористых электролов из электронпроводящих материалов, разделенных заполненным электролитом сепаратором (рис. 4). Процесс запасания энергии в ДСК осуществляется за счет разделения заряда на двух электродах с достаточно большой разностью потенциалов между ними. Электрический заряд ДСК определяется емкостью двойного электрического слоя. Двойной электрический слой на поверхности каждого электрода представляет собой отдельный конденсатор. Между собой они соединены последовательно через электролит, являющийся проводником с ионной проводимостью.

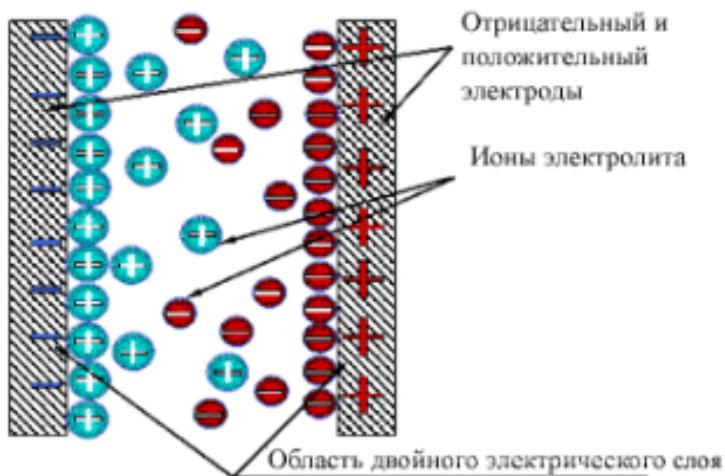


Рис. 4. Схематическое изображение двойнослоиного суперконденсатора

Помимо симметричных суперконденсаторов различают еще асимметричные или гибридные суперконденсаторы. В гибридных конденсаторах используются электроды различных типов. Например, в качестве положительного электрода выступает оксид металла, а отрицательный электрод представляет собой активированный углеродный материал. Принципиально существует два типа гибридных конденсаторов: с водным электролитом и неводным. В них один из электродов (отрицательный) выполнен из активированного угля, а второй — «фарадеевский электрод» из оксидов металлов (например, NiOOH/KOH/C, PbO₂/H₂SO₄/C) или материалов, обратимых в неводных электролитах. Рабочая область потенциалов конденсатора составляет 0.6–2.1 В. Удельная энергия гибридных конденсаторов выше, чем у ДСК, но ниже, чем у аккумуляторов [41].

Суперконденсатор от аккумуляторов различных типов отличается существенно меньшей энергоемкостью (коммерческие

образцы 6–10 Вт·ч/кг или 5–8 Вт·ч/л, новейшие разработки на основе графена [42] в лабораторных условиях до 83 Вт·ч/кг или 60 Вт·ч/л), повышенной удельной мощностью (2–10 кВт/кг), высоким ресурсом по сравнению с аккумуляторами (до 100000 циклов и более) и отсутствием ограничений по глубине разряда. Повышенная удельная мощность позволяет использовать суперконденсаторы в приложениях, где требуется кратковременно резко повышать рабочую мощность, например, в автомобилях на водородных топливных элементах или аккумуляторах, чтобы не делать топливный генератор/аккумулятор избыточно мощным. Так, тридцатикилограммовый суперконденсатор может подавать на электродвигатель мощность в 100 кВт в течение 10 секунд.

Однако для систем аккумулирования энергии крайне важной величиной является и эффективность сохранения накопленной энергии, т.е. низкий саморазряд в случае вышеупомянутых систем.

Саморазряд различных аккумуляторных систем

Любую аккумуляторную систему характеризует способность удерживать накопленную энергию в течение времени. Подобное свойство характеризуется так называемым саморазрядом аккумуляторной системы и является следствием физико-химических процессов, лежащих в основе

ее состава и конструкции. Саморазряд не следует путать со сроком службы аккумулятора, который обычно характеризуется числом циклов заряд–разряда или непосредственно часами службы, прежде чем емкость аккумулирующей системы падает до

неприемлемого значения, каковым обычно считается 80% от первоначальной емкости нового аккумулятора. Очевидно, что самым низким саморазрядом обладают системы, где рабочее вещество, аккумулирующее энергию, находится в отдельной герметичной емкости или резервуаре. То есть по определению гидроаккумулирующие станции и традиционные системы на углеводородном топливе обладают самым низким саморазрядом из возможных. Сюда же следует отнести и регенеративные водородные системы, о которых речь пойдет ниже, где производимый путем электролиза водород накапливается в баллонах высокого давления или металлических/интерметаллических гидридах [43,44] для дальнейшей выработки электричества топливными элементами.

Первые из рассмотренных выше электрохимических систем были **свинцово-кислотные аккумуляторы**. Их саморазряд во многом обуславливается протеканием побочной реакции растворения свинца в серной кислоте с выделением водорода.

Выделение водорода имеет место именно при хранении заряженного свинцово-кислотного аккумулятора [45]. Скорость саморазряда зависит от температуры, объема электролита и его концентрации, но более всего от чистоты компонентов. Имеются и другие побочные реакции, приводящие к саморазряду, например самопроизвольная реакция восстановления диоксида свинца на положительном электроде. В процессе эксплуатации саморазряд свинцово-кислотного аккумулятора может увеличиваться и из-за образования дендритных мостиков из металлического свинца или образования больших кристаллов сульфата свинца на

отрицательном электроде [46]. Потери емкости свежеизготовленного аккумулятора за счет саморазряда, как правило, не превышают 2-3 % в месяц. Но при эксплуатации они быстро увеличиваются. При температуре в 20°C средняя потеря емкости в месяц обычно указывается в 5% для герметичного необслуживаемого свинцовокислотного аккумулятора.

Саморазряд **герметичных Ni-Cd аккумуляторов** определяется в первую очередь термодинамической неустойчивостью положительного оксидно-никелевого электрода. Влияние на саморазряд микроутечек между разнополярными электродами сравнительно мало в начале эксплуатации, но возрастает со временем. При отключении аккумулятора от зарядки, высокий потенциал поверхности заряженного оксидно-никелевого электрода постепенно снижается. Уровни заряженности поверхностных и глубинных слоев электрода выравниваются, и скорость саморазряда понижается. Из-за отклонений в рецептуре и технологии скорость саморазряда и уровень стабилизации остаточной емкости у аккумуляторов разных серий даже одного производителя могут существенно различаться. Процесс саморазряда ведет и к общему снижению напряжения (на 30-50 мВ) [47].

Типичный характер изменения потерь емкости Ni-Cd аккумуляторов изображен на Рис. 5. Хранение аккумуляторов при низкой температуре понижает потери: обычно саморазряд при 0°C в 2 раза меньше, чем при 20°C. Из рисунка 5 видно, как понижается со временем скорость саморазряда. В общем, считается, что среднее значение саморазряда - на 15-20 % при 20°C в месяц является достаточно большой величиной.

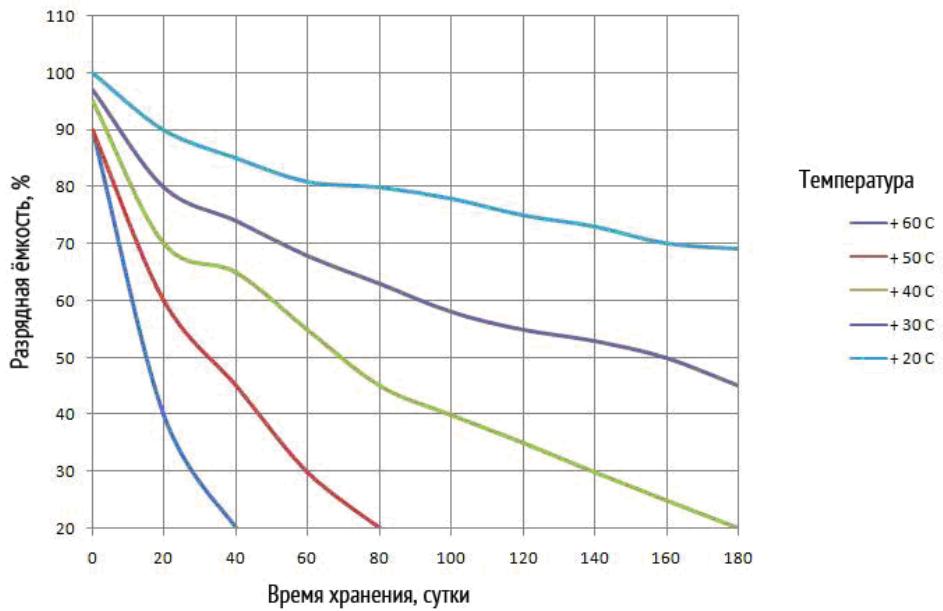


Рис. 5. Саморазряд герметичного никель-кадмийового аккумулятора при различных температурах хранения [48].

Следует отметить, что исходный гидроксид никеля в Ni-Cd аккумуляторе может существовать в различных формах, что в какой-то мере влияет на саморазряд [49].

У никель-металлогидридных аккумуляторов нет "эффекта памяти", свойственного Ni-Cd аккумуляторам, но для них также характерен саморазряд. По прошествии месяца при комнатной температуре потеря емкости составляет до 20-30 %, что является весьма значительной величиной, но при дальнейшем хранении потери уменьшаются до 3-7 % в месяц. Таким образом, через год хранения у традиционного Ni-MH аккумулятора остается обычно менее 10 % от первоначальной емкости. Скорость саморазряда повышается при увеличении температуры. Типичный график саморазряда Ni-MH аккумулятора представлен на рис. 6. Никель-

металлогидридные аккумуляторы с низким саморазрядом (англ. *low self-discharge nickel-metal hydride battery*, LSD NiMH), впервые были представлены в ноябре 2005 года фирмой Sanyo под торговой маркой Eneloop. Позднее многие мировые производители представили свои LSD NiMH-аккумуляторы. Для них между зарядкой и использованием аккумулятора может пройти более трёх недель. Обычные NiMH-аккумуляторы теряют до 10 % емкости заряда в течение первых 24 часов после заряда, затем ток саморазряда стабилизируется на уровне до 0.5 % емкости в день. Для LSD NiMH этот параметр, как правило, находится в диапазоне от 0.04 % до 0.1 % емкости в день. Производители утверждают, что улучшив электролит и электрод, удалось добиться кратных преимуществ LSD NiMH относительно классической технологии [50].

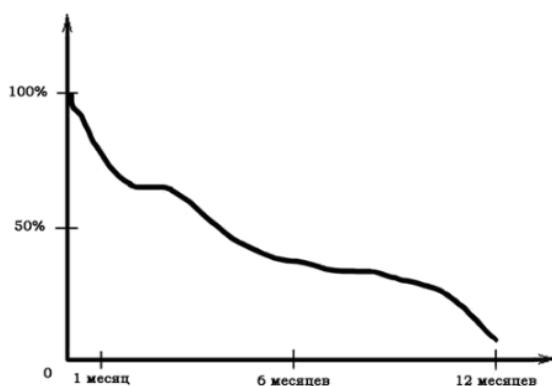


Рис. 6. Типичный график саморазряда Ni-MH аккумулятора [51].

Литий-ионные аккумуляторы, которые имеют рекордную удельную плотность хранения энергии, обладают еще и сравнительно низким саморазрядом. Саморазряд Li-ion аккумуляторов составляет 4-6 % за первый месяц (при 100 % зарядке, при меньшей зарядке, соответственно, и меньший саморазряд), затем саморазряд существенно меньше: за 12 месяцев аккумуляторы теряют 10-20 % запасенной емкости. Потери емкости у Li-ion аккумуляторов в несколько раз меньше, чем у никель-кадмиевых аккумуляторов, как при 20°C, так и при 40°C. Ресурс литий-ионных аккумуляторов: 500-1000 циклов заряд-разряд.

На рисунке 7 представлен график саморазряда литий-ионного аккумулятора на основе кобальтата лития. Максимальная скорость саморазряда наблюдается в первый месяц (у худших вариантов

аккумуляторов до 10 %), а затем скорость саморазряда существенно уменьшается, так что за год хранения современный литий-ионный аккумулятор может сохранить 75-80 % своей первоначальной емкости, если был заряжен на все 100 % [52, 53]. Саморазряд литий-ионного аккумулятора зависит от температуры. Понижая температуру, можно понизить и саморазряд литий-ионного аккумулятора, но с понижением температуры резко снижается и скорость основной токообразующей реакции, что приводит к заметной потере мощности и работоспособности аккумулятора уже при температурах ниже 4°C. Для подавления саморазряда сегодня ведутся исследования специальных добавок в электролит литий-ионных аккумуляторов, например, добавок trimetilborata в карбонатный электролит [54].

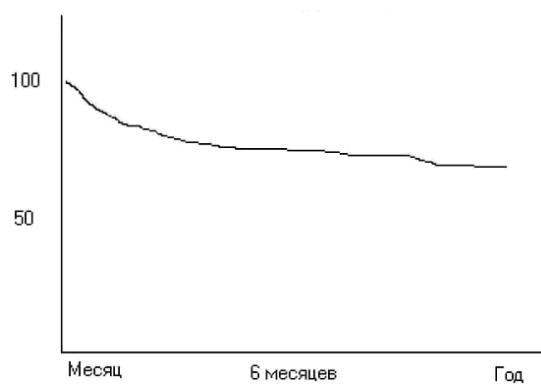


Рис. 7. Типичный график саморазряда современного литий-ионного аккумулятора на основе кобальтата лития (LiCoO₂) при 20 °C [55].

Первичные источники тока сохраняют запасенную энергию лучше всего, например, все литиевые элементы отличаются малыми скоростями саморазряда, т.е. хорошей сохраняемостью. Наилучшую сохраняемость среди первичных источников тока имеют элементы системы литий-йод, у которых потеря емкости за счет саморазряда не превышает 10% за 10 лет хранения [56]. Потеря емкости за счет саморазряда элементов других систем составляет 0.5-3% в год, литий-марганцевые первичные источники тока сохраняют энергию в течение нескольких лет [57, 58]. Для обычновенных бытовых «алкалиновых» (щелочных) батареек

саморазряд составляет всего 3.5 % в год. Сегодня ведутся исследования по изготовлению гибких пленочных перезаряжаемых батарей этой системы [59], хотя практически значимых результатов нет.

В Табл. 2 представлены данные по ожидаемому саморазряду некоторых химических источников тока. Там также приведены данные по саморазряду высокотемпературных литий-серных аккумуляторов, которые в разных источниках достаточно противоречивы: 34 % в течение 80 дней хранения [60], 36% после 360 дней хранения [61], что связано с глубиной заряда аккумулятора и составом используемого электролита [62, 63].

Табл. 2. Ожидаемый саморазряд химических источников тока при хранении (20°C).

Электрохимическая система	Саморазряд
Первичный литиевый элемент	10 % за 5 лет
Первичные щелочные элементы	2–3 % в год
Свинцово-кислотные герметизированные аккумуляторы	5 % в месяц
Никель-металлгидридные и никель-кадмиеевые аккумуляторы	10–15 % за первые 24 ч, затем 10-15 % в месяц
Литий-ионные аккумуляторы	5 % за первые 24 ч, затем 1–2 % в месяц
Литий-серные аккумуляторы	3 – 12 % в месяц

Саморазряд всех источников тока увеличивается при более высокой температуре [57, 63]. Как правило, саморазряд увеличивается в 2 раза при увеличении температуры на 10°C (Рис. 9).

Большое количество циклов также увеличивает саморазряд всех систем. Например, для металлогидридных систем саморазряд увеличивается после 300-400 циклов, тогда как для никель-кадмевых

аккумуляторов повышенный саморазряд наблюдается после 1000 циклов. Для литий-ионных аккумуляторов саморазряд не зависит от количества циклов. Более существенное влияние на саморазряд оказывает температура и хранение в состоянии полного заряда. Саморазряд литий-ионных аккумуляторов увеличивается с увеличением температуры и повышением степени заряженности (Табл. 3).

Табл. 3. Влияние температуры и степени заряженности на саморазряд литий-ионных аккумуляторов в месяц.

Степень заряженности	0°C	25°C	60°C
Полный заряд	6 %	20 %	35 %
40–60 % заряд	2 %	4 %	15 %

На величину саморазряда всех химических источников тока влияет культура их производства. Примеси в электродах и электролите повышают коррозию токоотводов, приводя к увеличению саморазряда.

Суперконденсаторы имеют преимущество перед электрохимическими системами по отдаваемой в единицу времени мощности и с точки зрения совместного использования с другими системами. Если длительные пики и спады генерации могут быть скомпенсированы электрохимическими аккумуляторами, то короткие, но мощные флуктуации в генерации целесообразнее компенсировать как раз суперконденсаторами [64]. Поэтому для тех целей, для которых обычно применяют суперконденсаторы, скорость их саморазряда не имеет существенного значения. Обычно ток саморазряда маломощных ионисторов на органическом электролите (способных держать напряжение до 2.5 В) указывается в 1 мкА. Обычно считается, что хороший суперконденсатор на органическом электролите теряет половину запасенной энергии за месяц. Токи саморазряда

суперконденсаторов на водных растворах кислот или щелочей (напряжение до 1.2 В - до напряжения разложения воды) обычно указываются порядка 10 мкА. В работе [64] приведены графики ресурсных испытаний и саморазряда (рис. 8). Авторами этой работы было проведено 160000 циклов заряда/разряда, и, как видно из рисунка, характеристики суперконденсатора находятся на стабильном уровне и не ухудшаются с течением времени. Из приведенного на рисунке 8 графика также видно, что изучаемый суперконденсатор разрядился с 1000 до 500 мВ за 92 часа.

Таким образом, явления саморазряда наиболее выражены в суперконденсаторах с кислотными электролитами, наиболее дешевыми и простыми в изготовлении. В общем случае причиной саморазряда суперконденсаторов могут являться токи утечки, электрохимическое разложение активных электродных материалов и компонентов электролита, коррозия материала токосъема, а также нежелательные окислительно-восстановительные процессы на поверхности электродов.

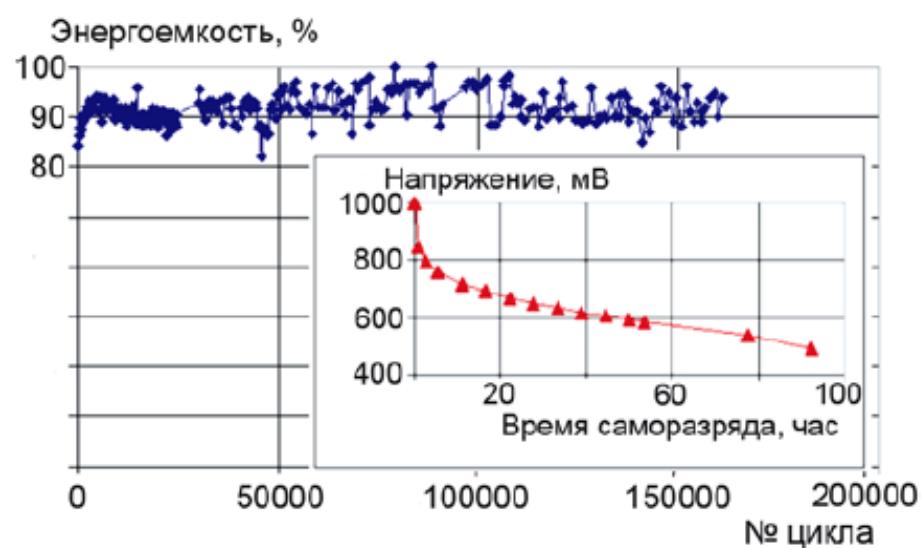


Рис. 8. Ресурсные испытания и саморазряд единичной ячейки суперконденсатора на основе активированного угля из древесины с серной кислотой в качестве электролита [64].

Исследования по механизму саморазряда суперконденсаторов и способам уменьшения саморазряда ведутся во многих странах [65-67]. Многообещающие результаты с точки зрения и увеличения емкости и уменьшения токов

саморазряда дают исследовательские работы по суперконденсаторам с полимерными электролитами с электронной проводимостью (полианилин) [68] и протонной проводимостью (перфторсульфонополимер под торговой маркой Nafion) [69].

Водородные технологии и обратимые топливные элементы

Особое место в ряду перспективных аккумуляторных систем занимают системы, связанные с **водородной энергетикой**. Связано это, прежде всего, с высокой удельной энергоемкостью водорода (**Табл. 1**). При этом применение так называемого водородного цикла, включающего электролизер воды, систему хранения водорода и топливного элемента, позволяет накапливать энергию как на короткие (часы и дни), так и на длительные (дни, месяцы и более) промежутки времени [70]. К основным преимуществам накопителей энергии на основе водородных технологий относятся отсутствие саморазряда, самосбалансированность, большое количество циклов заряда-разряда и возможность накопления очень большого количества энергии в форме водорода. При этом снижение стоимости, массы и габаритов системы на 30-40 % возможно посредством объединения электролизера воды и топливного элемента в бифункциональное электрохимическое устройство - так называемый, **обратимый (регенеративный) топливный элемент** (ОТЭ), работающий попеременно то в режиме электролизера (вырабатывая водород), то в режиме топливного элемента (вырабатывая электрическую энергию и, в случае необходимости, тепло) [70]. Компактными аккумуляторами электро-

энергии могут быть такие системы на основе протонообменной твердо-полимерной мембранны (твердополимерном электролите-ТПЭ) (**рис. 9**). Хороший обзор таких систем сделан в работах [71-73].

Электрохимические системы с ТПЭ характеризуются коротким временем отклика, высокими значениями удельной мощности и электрического КПД (около 50 % для топливных элементов и более 85 % для электролизеров), минимальным временем старта, а также экологической чистотой и безопасностью. Эти достоинства позволяют полагать, что технология на основе ТПЭ является оптимальной для создания низкотемпературных ОТЭ.

Очевидно, что в краткосрочной перспективе аккумуляторные батареи показывают лучшую производительность, т.к. их общий КПД обычно составляет порядка 80 % и более [74]. Однако, в долгосрочной перспективе (особенно при смене сезона), водородные системы оказываются куда более производительными (с учетом высокоэффективных систем хранения [75,76]), чем аккумуляторные батареи, КПД которых может упасть до 0 % за счет саморазряда, например, если батарея не получает заряд в течение нескольких недель [74].

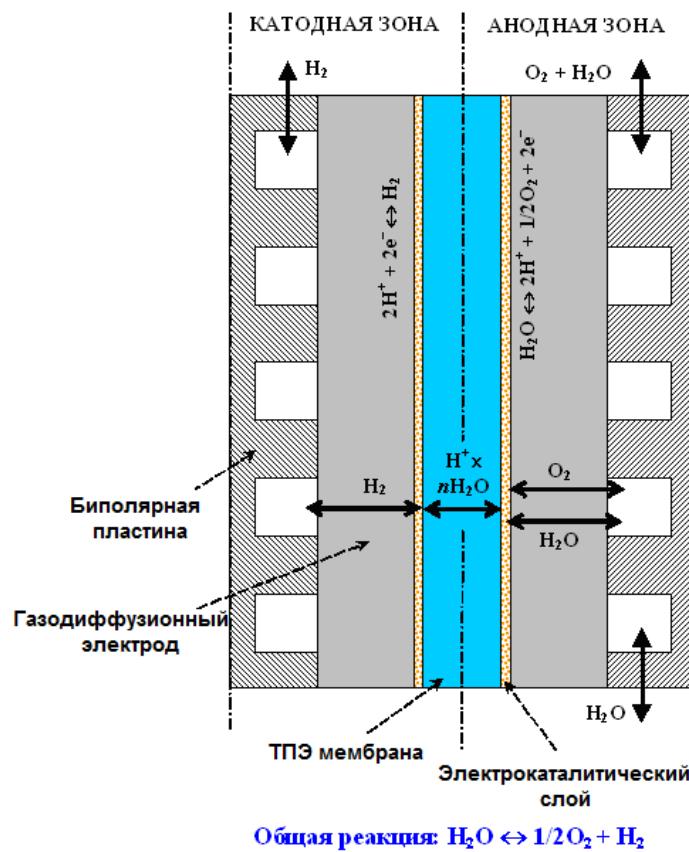


Рис. 9. Схема обратимого топливного элемента с твердополимерным электролитом.

ОТЭ имеют широкий диапазон возможных применений, например, на заправочных станциях для автомобилей, двигательных установках для спутников, а также для накопления электрической энергии в составе различных энергоустановок, работающих совместно с возобновляемыми источниками энергии [77-82]. Для организации работы ОТЭ могут быть использованы как химически обратимые кислородные и водородные электроды, так и электроды, которые не меняют своей окислительной или восстановительной функции при переключении режимов работы ОТЭ (рис. 10).

В первом случае (А) при смене режима работы ОТЭ газы, вырабатываемые или потребляемые в результате электрохимической реакции на данном электроде, остаются прежними. Например, электрод, на котором происходило выделение водорода в режиме электролизера, также используется для окисления водорода в режиме топливного

элемента. Данная схема организации работы ОТЭ имеет преимущество, которое заключается в отсутствии необходимости продувки электродных камер при смене режима работы системы. Однако при использовании такой схемы неизбежно возникают сложности, связанные с коррозией и затоплением кислородного электрода.

Вторая схема (Б) предполагает, что процессы окисления всегда идут на одном электроде, а восстановления – на другом, независимо от режима работы ячейки. Эта схема требует некоторых затрат на продувку электродных камер при смене режима работы элемента, однако допускает применение традиционных для систем с ТПЭ материалов ГДЭ: пористого титана на аноде и углеродной ткани или бумаги на катоде.

Электрокатализаторы и электрокатализитические слои в значительной степени определяют эффективность работы электрохимических систем с ТПЭ [83].

Электрокатализаторы для ОТЭ должны обладать такими свойствами как высокая катализическая активность, долгий срок службы, достаточная электронная

проводимость и, что очень важно, быть коррозионно-стойкими к кислой среде и высоким анодным потенциалам [84-86].

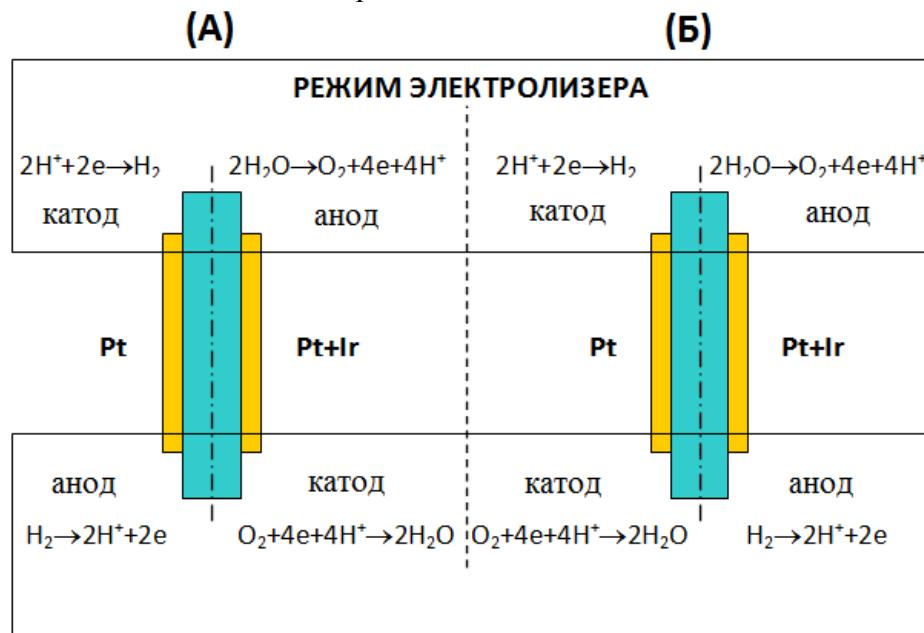


Рис. 10. Схема мембранных-электродного блока ОТЭ для:
А – электрохимически обратимых электродов, Б – электродов, не меняющих своей окислительно-восстановительной функции при переключении режима работы ячейки.

Однако наиболее подходящими для этих целей электрокатализаторами являются драгметаллы и их оксиды, например, Pt, Ir, Ru, IrO₂ и RuO₂ [87-101], что ведет к увеличению стоимости ОТЭ. В целом, рабочие параметры ОТЭ с ТПЭ аналогичны рабочим параметрам дискретных устройств (электролизера и топливного элемента). Например, ОТЭ LLNL, описанные в обзоре [78], имеют активную площадь 46 см² и работают при 40-82°C (рис. 11) и атмосферном давлении в обоих режимах, в режиме топливного элемента газы увлажняются при 75°C. Максимальное рабочее давление бифункционального элемента LLNL составляет 0.55 МПа для водорода и 1.1 МПа для кислорода.

В качестве окислителя в ОТЭ может быть использован как чистый кислород, выработанный в режиме электролиза [102,103], так и кислород атмосферного воздуха [104]. В первом случае вольтамперные характеристики модуля ОТЭ, работающего в режиме топливного элемента, значительно выше (см. для сравнения [105]), однако при этом необходимо наличие системы хранения кислорода.

Следует отметить целесообразность работы ОТЭ в режиме электролиза под давлением, по крайней мере, не ниже 3.0 МПа. В этом случае возможна непосредственная заправка различных систем хранения водорода. Сравнение ОТЭ с различными типами аккумуляторов [106] показывает их определенные преимущества (рис. 12).

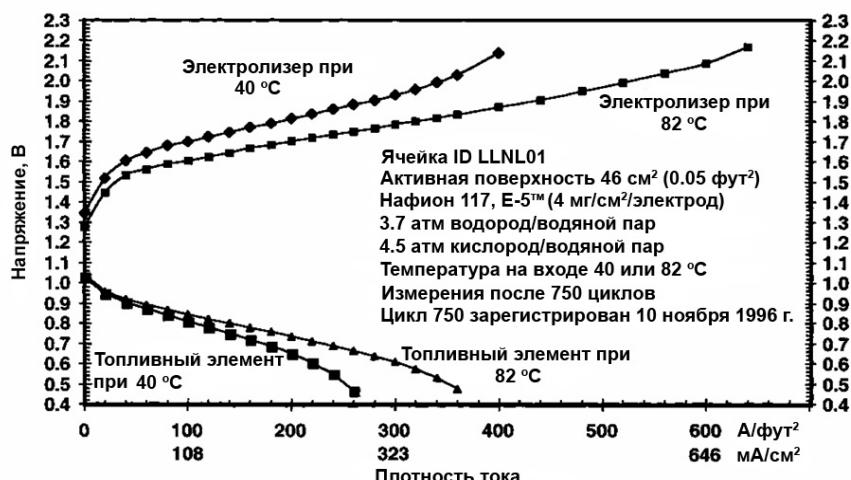


Рис. 11. Вольтамперные характеристики ОТЭ, разработанного LLNL [78].

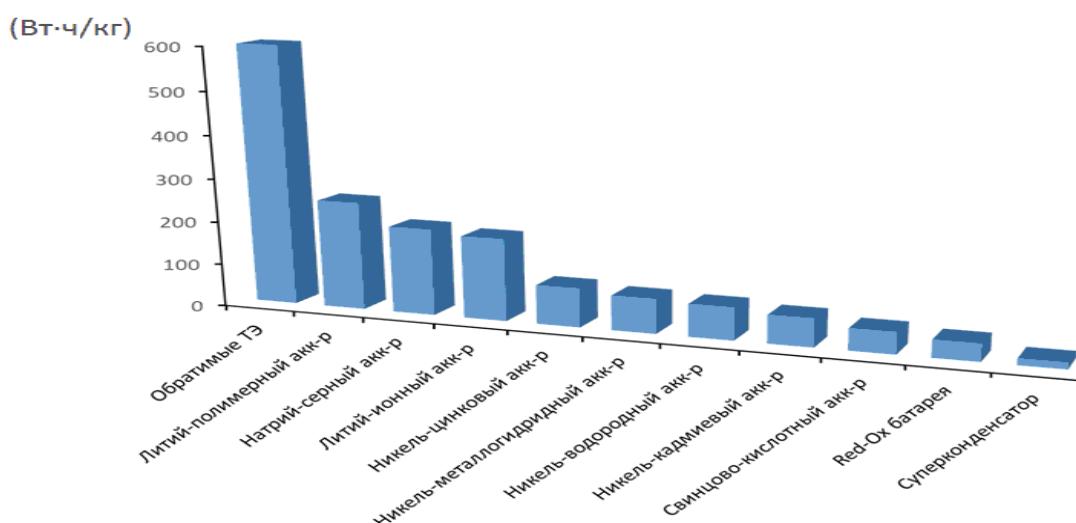


Рис. 12. Сравнение различных типов аккумуляторов и ОТЭ по энергоемкости.

В качестве **гибридной конструкции**, представляющей собой комбинацию классического аккумулятора и обратимого топливного элемента, можно отметить отечественную разработку - **никель-водородный аккумулятор**. Положительный электрод NiH_2 аккумулятора изготавливают из спеченного пористого никелевого диска, который содержит гидроксид никеля. В отрицательном водородном электроде используют связанный фторопластом платиновый катализатор с сепаратором из циркониевых нитей. Электролит – раствор щелочи. При заряде на водородном электроде генерируется водород, который накапливается под давлением в герметичном

корпусе. Давление при этом связано со степенью заряда линейным соотношением.

Твердофазный электрод ведет себя так же, как в никель-кадмииовом аккумуляторе. При разряде водород потребляется на водородном электроде, и при полном разряде давление становится равным исходному, соответствующему началу заряда.

Никель-водородный аккумулятор (NiH_2), как обратимый химический источник тока, состоящий из никелевого и водородного электродов, отличается от никель-металлогидридного аккумулятора использованием водорода в газообразной форме, хранящегося в сжатом состоянии в ячейке при давлении свыше 8.0 МПа. NiH_2

ячейки с использованием 26%-ного раствора гидроксида калия (КОН) в качестве электролита достигают срока эксплуатации в 15 лет и более. Плотность энергии составляет 75 Вт·ч/кг. Напряжение на контактах заряженной ячейки – 1.55 В. Но эти аккумуляторы имеют недостаток – относительно высокий саморазряд, который пропорционален давлению водорода в ячейке.

В сравнении с другими аккумуляторами никель-водородные аккумуляторы обладают хорошими электри-

ческими свойствами, делающими их привлекательными для хранения энергии на космических аппаратах [107,108]. Например, МКС, Messenger, Mars Одиссей и Mars Global Surveyor были оборудованы никель-водородными аккумуляторами. Отечественные NiH₂ батареи успешно работали в составе более 200 космических аппаратов и поставляются в другие страны. Телескоп «Хаббл» в течение 19 лет использовал NiH₂ батарею до ее замены [109].

Данная работа выполнена при финансовой поддержке прикладных научных исследований Министерством образования и науки Российской Федерации (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60417X0171).

ЛИТЕРАТУРА

- 1.<http://www.energoinform.org/pointofview/osadchiy/vozobnovlyaemiy-istochnik-energii.aspx>
2. Filippov S.P. Малая энергетика в России. *Teploenergetika - Thermal Engineering*. 2009, no. 8. pp. 38- 44 (In Russian).
3. Small-scale power generation in Russia. Decree of the Government of the Russian Federation dated May 28, 2013. No.449. <http://base.garant.ru/70388616/#friends>
- 4.<http://voprosik.net/problemy-solnechnoj-energetiki-na-primere-kalifornii/>
5. <http://energosmi.ru/archives/25914>
6. <https://lenta.ru/articles/2015/07/01/coal/>
- 7.<https://tropki.ru/rossiya/moskovskaya-oblast/zagorskaya-gaes>
8. Gulia N. Super flywheel out of super carbon. *Izobretatel' i racionilator*. 2005, no. 12(672). (In Russian).
- 9.<http://www.proatom.ru/modules.php?name=News&file=print&sid=811>.
10. Ristinen, R. A., and Kraushaar, J. J. *Energy and the Environment*. John Wiley & Sons, New York, 1999.
11. M.A. Соколов, В.С. Томасов, R.P. Jastrzebski. A comparative analysis of energy accumulation systems and determination of optimal areas of present-day super flywheels application. *Nauchno-tehnicheskiy-vestnik-informatsionnyh-tehnologiy*. 2014, no. 4, p. 92 (In Russian).
12. Wu S., Cui S., Song L. Optimal design of the rotor of air-core compulsator. Proc. 16th International Symposium on Electromagnetic Launch Technology, EML 2012. Beijing, China, Art. N 6325021, 2012.
13. Roe G. Boeing flywheel energy storage technology. www.uaf.edu/files/acep/BoeingFlywheelOverview_06_20_2012.pdf.
14. Udalov S.N. Renewable energy sources. Novosibirsk, 2007. (In Russian).
15. García-Plaza M., Serrano-Jiménez D., Eloy-García Carrasco J., Alonso-Martínez J. A Ni-Cd battery model considering state of charge and hysteresis effects. *J. Power Sources*. 2015, vol. 275, pp. 595-604.
16. Freitas M.B.J.G., Penha T.R., Sirtoli S. Chemical and electrochemical recycling of the negative electrodes from spent Ni-Cd batteries. *J. Power Sources*. 2007, vol. 163, no. 2, pp. 1114-1119.

17. Dixini P.V.M., Celante V.G., Lelis M.F.F., Freitas M.B.J.G. Recycling of the anode from spent Ni-MH batteries for synthesis of the lanthanide oxysulfide/ oxysulfate compounds used in an oxygen storage and release system. *J. Power Sources.* 2014, vol. 260, pp. 163-168.
18. Young K., Yasuoka S., Shen H., Bendersky L.A. Mn in misch-metal based superlattice metal hydride alloy – Part 2 Ni/MH battery performance and failure mechanism. *J. Power Sources.* 2015, vol. 277, pp. 433-442.
19. Hiroaki Kobayashi, Mitsuhiro Hibino Tetsuya, Makimoto Yoshiyuki Ogasawara etc... Synthesis of Cu-doped Li₂O and its cathode properties for lithium-ion batteries based on oxide/peroxide redox reactions. *J. Power Sources.* 2017, vol. 340, pp. 365-372.
20. Kazuki Chiba, Noboru Taguchi, Masahiro Shikano, Hikari Sakaebe. Na_xLi_{0.7-x}Ni_{1-y}Mn_yO₂ as a new positive electrode material for lithium-ion batteries. *J. Power Sources.* 2016, vol. 311, pp. 103-110.
21. Hassan Karami, Foroozandeh Taala. Synthesis, characterization and application of Li₃Fe₂(PO₄)₃ nanoparticles as cathode of lithium-ion rechargeable batteries. *J. Power Sources.* 2011, vol. 196, no. 15, pp. 6400-6411.
22. Kapaev R., Novikova S., Kulova T., Skundin A., Yaroslavtsev A. Conductivity and electrochemical behavior of Li_{1-x}Fe_{1-2x}(MIMIII)_xPO₄ with olivine structure. *Journal of Solid State Electrochemistry.* 2015, vol. 19, no. 9, pp. 2793-2801.
23. Gryzlov D., Novikova S., Kulova T., Skundin A., Yaroslavtsev A. Behavior of LiFePO₄/CPVDF/Ag-based cathode materials obtained using polyvinylidene fluoride as the carbon source. *Materials and Design.* 2016, vol. 104, pp. 95–101.
24. Chekannikov A.A., Kapaev R.R., Novikova S.A., Kulova T.L., Skundin A.M., Yaroslavtsev A.B. Research of Lithium Iron Phosphate as Material of Positive Electrode of Lithium-Ion Battery. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2016, vol. 11, pp. 2219 – 2229.
25. Sharikov F.Yu, Drozhzhin O.A., Sumanov V.D., Baranov A.N., Abakumov A.M., Antipov E.V. Exploring the Peculiarities of LiFePO₄ Hydrothermal Synthesis Using In Situ Calvet Calorimetry. *Crystal Growth and Design.* 2018, vol. 18, pp. 879-882.
26. Churikov A.V., Ivanishchev A.V., Ushakov A.V., Gamayunova I.M., Leenson I.A. Thermodynamics of LiFePO₄ solid-phase synthesis using iron(II) oxalate and ammonium dihydrophosphate as precursors. *Journal of Chemical and Engineering Data.* 2013, vol. 58, pp. 1747-1759.
27. Weixin Song, Xiaobo Ji, Zhengping Wu, Yingchang Yang, Zhou Zhou, Fangqian Li, Qiyuan Chen. Exploration of ion migration mechanism and diffusion capability for Na₃V₂(PO₄)₂F₃ cathode utilized in rechargeable sodium-ion batteries. *J. Power Sources.* 2014, vol. 256, pp. 258-263.
28. Kulova T.L. and Skundin A.M. From lithium-ion to sodium-ion battery. *Russ. Chem. Bull.*, Int. Ed., 2017, vol. 66, pp. 1329-1335.
29. Kapaev R., Chekannikov A, Novikova S., Yaroslavtsev S., Kulova T., Rusakov V., Skundin A., Yaroslavtsev A. Mechanochemical treatment of maricite-type NaFePO₄ for achieving high electrochemical performance. *Journal of Solid State Electrochemistry.* 2017, vol. 21, no. 8, pp. 2373–2380.
30. Liu S., Imanishi N., Zhang T., Hirano A., Takeda Y., Yamamoto O., Yang J. Effect of nano-silica filler in polymer electrolyte on Li dendrite formation in Li/poly(ethylene oxide)-Li(CF₃SO₂)₂N/Li. *J. Power Sources.* 2010, vol. 195, no. 19, pp. 6847-6853.
31. Deka M., Kumar A. Electrical and electrochemical studies of poly(vinylidene fluoride)-clay nanocomposite gel polymer electrolytes for Li-ion batteries. *J. Power Sources.* 2011, vol. 196, no. 3, pp. 1358-1364.
32. <http://www.liotech.ru/principles>.
33. Li-Yuan Zhang, Meng-Ran Wang, Yan-Qing Lai, Xiao-Yan Li. Nitrogen-doped microporous carbon: An efficient oxygen reduction catalyst for Zn-air batteries. *J. Power Sources.* 2017, vol. 357, pp.71-79.

34. Xu M., Ivey D.G., Xie Z., Qu W. Rechargeable Zn-air batteries: Progress in electrolyte development and cell configuration advancement. *J. Power Sources*. 2015, vol. 283, pp.358-371.
35. Doretta Capsoni, Marcella Bini, Stefania Ferrari, Eliana Quartarone, Piercarlo Mustarelli. Recent advances in the development of Li-air batteries. *J. Power Sources*. 2012, vol. 220, pp. 253-263.
36. Xianglin Li, Jing Huang, Amir Faghri. A critical review of macroscopic modeling studies on Li O₂ and Li-air batteries using organic electrolyte: Challenges and opportunities. *J. Power Sources*. 2016, vol. 332, pp. 420-446.
37. Zelang Jian, Yong Chen, Fujun Li, Tao Zhang, Chang Liu, Haoshen Zhou. High capacity Na-O₂ batteries with carbon nanotube paper as binder-free air cathode. *J. Power Sources*. 2014, vol. 251, pp. 466-469.
38. Simon Ressel, Armin Laube, Simon Fischer, Antonio Chica, Thomas Flower, Thorsten Struckmann. Performance of a vanadium redox flow battery with tubular cell design. *J. Power Sources*. 2017, vol. 355, pp. 199-205.
39. [http://abc.in.ua/vanadievye-batarei-sprovo ciruyut-yene](http://abc.in.ua/vanadievye-batarei-sprovo_ciruyut-yene).
40. Icpsyo Kim, Jin-Young Park, Chang Hyeon Kim etc. A room temperature Na/S battery using a β" alumina solid electrolyte separator, tetraethylene glycol dimethyl ether electrolyte, and a S/C composite cathode. *J. Power Sources*. 2016, vol. 301, pp. 332-337.
41. Beliakov A.I., Brintsev A.M. Development and Application of Combined Capacitors: Double Layer Pseudocapacity. Proc. 7 th . Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices. Deerfield Beach, Florida. 1997, vol. 7, p.120.
42. Ji-Shi Wei, Jie Chen, Hui Ding, Peng Zhang, Yong-Gang Wang, Huan-Ming Xiong. High volumetric supercapacitor with a long life span based on polymer dots and graphene sheets. *J. Power Sources*. 2017, vol. 364, pp. 465-472.
43. Jong-Sang Youn, Duy-Thach Phanm, Cheol-Min Parkm, Ki-Joon Jeon. Enhancement of hydrogen sorption properties of MgH₂ with a MgF₂ catalyst. *J. Hydrogen Energy*. 2017, vol. 42, no. 31, pp. 20120-20124.
44. Kunce I., Polański M., Czujko T. Microstructures and hydrogen storage properties of La-Ni-Fe-V-Mn alloys. *J. Hydrogen Energy*. 2017, vol. 42, no. 44, pp. 27154-27164.
45. Dietz H., Radwan M., Döring H., Wiesener K.. On the hydrogen balance in sealed lead/acid batteries and its effect on battery performance. *J. Power Sources*. 1993, vol. 42, no. 1-2, pp. 89-101.
46. Yonglang Guo, Junmei Hu, Mingxiang Huang. Investigations on self-discharge of gel valve-regulated lead-acid batteries. *J. Power Sources*. 2006, vol. 158, no. 2, pp. 991-996.
47. García-Plaza M. Serrano-Jiménez D., Eloy-García Carrasco J., Alonso-Martínez J. A Ni-Cd battery model considering state of charge and hysteresis effects. *J. Power Sources*. 2015, vol. 275, pp. 596-604.
48. <http://akbinfo.ru/shhelochnye/nikel-kad-mievyye-akkumuljatory.html>.
49. Bardé F., Beaudoin B., Christian P.A., Tarascon J.-M. Cationic substitution in γ-type nickel (oxi)hydroxides as a means to prevent self-discharge in Ni/Zn primary batteries. *J. Power Sources*. 2006, vol. 160, no. 1, pp. 733-743.
50. L. Kong, B. Chen, K. Young, J. Koch, A. Chan, W. Li. Effects of Al- and Mn-contents in the negative MH alloy on the self-discharge and long-term storage properties of Ni/MH battery. *J. Power Sources*, Vol. 213, p.128-139, 2012.
51. <http://akbinfo.ru/shhelochnye/ni-mh-akku-muljatory.html>.
52. Lithium Batteries. Science and Technology. Edited by G.A. Nazri. Kluwer Academic Publishers. USA. 2004. p. 708.
53. Jaephil Cho, Sookyung Jeong, Youngsik Kim. Commercial and research battery technologies for electrical energy storage applications. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2015, vol. 48, pp. 84-101.

54. Jianhui Li, Lidan Xing, Liping Zhang etc. Insight into self-discharge of layered lithium-rich oxide cathode in carbonate-based electrolytes with and without additive. *J. Power Sources*. 2016, vol. 324, pp.17-25.
55. <https://www.arrows.ru/informations/articles/92/>.
56. Nimon E.S., Shirokov A.V., Kovynov N.P., Lvov A.L., Pridatko I.A. Transport properties of solid-electrolyte layers in lithium iodine batteries. *J. Power Sources*. 1995, vol. 55, no. 2, pp. 177-182.
57. Chemical sources of current. Handbook. Edited by Korovin N.V., Skundin A.M. Moscow, 2003, p. 740.
58. Wenzl H. Batteries/ Self-Discharge. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. 2009, pp. 407-412.
59. Fang-Chao Liu, Zulipiya Shadike, Fei Ding, Lin Sang, Zheng-WenFu. Preferential orientation of I_2 -LiI(HPN)₂ film for a flexible all-solid-state rechargeable lithium–iodine paper battery. *J. Power Sources*. 2015, vol. 274, pp. 280-285.
60. Ryu H.S. et al. Self-Discharge Characteristics of Lithium/sulfur Batteries Using TEGDME Liquid Electrolyte. *Electrochim. Acta*. 2006, 52, pp. 1563–1566.
61. Kazazi M., Vaezi M. R. and a. Kazemzadeh, Improving the self-discharge behavior of sulfur-polypyrrole cathode material by LiNO₃ electrolyte additive, *Ionics* (Kiel). 2014, pp. 1–10.
62. Vaclav Knap, Daniel-IoanStroe, Maciej Swierczynski , Rajlakshmi Purkayastha, Karsten Propp, Remus Teodorescu, Erik Schaltz. A self-discharge model of Lithium-Sulfur batteries based on direct shuttle current measurement. *J. Power Sources*. 2016, vol. 336, pp. 325–331.
63. Vaclav Knap, Daniel Ioan Stroe, Maciej Swierczynski, Remus Teodorescu and Erik Schaltz. Study on Self-Discharge Behavior of Lithium-Sulfur Batteries. *ECS Trans.* 2015, vol. 70, no. 1, pp. 95–103.
64. Atamanyuk I.N., Vervikishko D.E., Sametov A.A., Tarasenko A.B., Shkolnikov E.J., Yanilkin V. Investigation of novel super capacitor electrode materials for renewable energy systems application. *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*. 2013, no. 11 (133), pp. 92-98.
65. Stahanova S.V., Astahov M.V., Klimont A.A., Krechtov I.S. Influence of oxygen-containing surface functional groups of carbonic electrodes on self-discharge of super-condensers. *Butlerov communications*. 2015, vol. 41, no.1, pp. 67-73.
66. Tete Tevi, Arash Takshi. Modeling and simulation study of the self-discharge in supercapacitors in presence of a blocking layer. *J. Power Sources*. 2015, vol. 273, pp. 857-862.
67. Ricketts B.W., Ton-That C. Self-discharge of carbon-based supercapacitors with organic electrolytes. *J. Power Sources*. 2000, vol. 89, no. 1, pp. 64-69.
68. Ali Eftekhari, Lei Li, YangYang. Polyaniline supercapacitors. *J. Power Sources*. 2017, vol. 347, pp. 86-107.
69. Lufrano F., Staiti P., Minutoli M. Evaluation of nafion based double layer capacitors by electrochemical impedance spectroscopy. *J. Power Source*. 2003, vol. 124, no. 1, pp. 314-320.
70. Grigor'ev S.A., Grigor'ev A.S., Kuleshov N.V., Fateev V.N. and Kuleshov V.N. *Thermal Engineering*. 2015, vol. 62, p. 81.
71. Pettersson J., Ramsey B., Harrison D. A review of the latest developments in electrodes for unitised regenerative polymer electrolyte fuel cells. *J. Power Sources*. 2006, vol. 157, no. 6, pp. 28-34.
72. Mohamed Gabbasa, Kamaruzzaman Sopian, Ahmad Fudholi, NilofarAsim. A review of unitized regenerative fuel cell stack: Material, design and research achievements. *J. Hydrogen Energy*. 2014, vol. 39, no. 31, pp. 17765-17778.
73. Yifei Wang, Dennis Y.C.Leung, Jin Xuan, Huizhi Wang. A review on unitized regenerative fuel cell technologies, part-A: Unitized regenerative proton exchange membrane fuel cells. *Renewable and sustainable Energy Reviews*. 2016, vol. 65, pp. 961-977.

74. Maclay JD, Brouwer J, Scott Samuelsen G. Dynamic analyses of regenerative fuel cell power for potential use in renewable residential applications. *J. Hydrogen Energy*. 2006, vol. 31, no. 8, pp. 994-1009.
75. Barbir F. PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. *Sol. Energy*. 2005, vol. 78, no. 5, pp. 661-669.
76. Shapiro D., Duffy J., Kimble M., Pien M. Solar-powered regenerative PEM electrolyser/fuel cell system. *Sol. Energy*. 2005, vol. 79, no. 5, pp. 544-550.
77. James D. Maclay, Jacob Brouwer, G. Scott Samuelsen. Dynamic analyses of regenerative fuel cell power for potential use in renewable residential applications. *J. Hydrogen Energy*. 2006, vol. 31, pp. 994–1009.
78. Mitlitsky F., Myers B., Weisberg AH. Regenerative fuel cell systems. *Energ. Fuels*. 1998, vol. 12, no. 1, pp. 56–71.
79. Barbir F. PEM fuel cells: theory and practice. Elsevier Academic Press, 2005, pp. 382-391.
80. Maclay J.D., Brouwer J., Samuelsen G.S. Dynamic modeling of hybrid energy storage systems coupled to photovoltaic generation in residential applications. *J. Power Sources*. 2007, vol. 163, no. 2, pp. 916-925.
81. Korpaasa M., Holena A.T., Hildrum R. Operation and sizing of energy storage for wind power plants in a market system. *Electrical Power and Energy Systems*. 2003, vol. 25, pp. 599–606.
82. Lipták B. Fuel Cell of the Future. <http://www.controlglobal.com/articles/2008/223.html?page=2>.
83. Ralph T.R., Hogarth M.P. Catalysis for low temperature fuel cells. *Platinum Metals Review*. 2002, vol. 46, No 1, pp. 3-14.
84. Yao WL., Yang J., Wang JL, Nuli Y. Chemical deposition of platinum nanoparticles on iridium oxide for oxygen electrode of unitized regenerative fuel cell. *Electrochemistry Communications*. 2007, vol. 9, pp. 1029-1034.
85. Yining Zhang, Huamin Zhang, Yuanwei Ma, Jinbin Cheng, et al. A novel bifunctional electrocatalyst for unitized regenerative fuel cell. *J Power Sources*. 2010, vol. 195, pp. 142-145.
86. Shao Zhigang, Yi Baolian, Han Ming. Bifunctional electrodes with a thin catalyst layer for ‘unitized’ proton exchange membrane regenerative fuel cell. *J. Power Sources*. 1999, vol. 79, pp. 82-55.
87. Jung HY. & Choi, JH. The effect of a modified Nafion binder on the performance of a unitized regenerative fuel cell (URFC). *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2012, vol. 16, no. 4, pp. 1571–1576.
88. Xu Wu, Jyoti Tayal, Sudhhasatwa Basu, Keith Scott. Nano-crystalline $Ru_xSn_{1-x}O_2$ powder catalysts for oxygen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolyzers. *J. Hydrogen Energy*. 2011, vol. 36, no. 22, pp. 14796-14804.
89. Hu JM, Zhang JQ, Cao CN. Oxygen evolution reaction on IrO₂-based DSA type electrodes: kinetics analysis of Tafel lines and EIS. *J. Hydrogen Energy*. 2004, vol. 29, pp. 791-797.
90. Siracusano S., Baglio V., D'Urso C., Antonucci V., Arico AS. Preparation and characterization of titanium suboxides as conductive supports of IrO₂ electrocatalysts for application in SPE electrolyzers. *Electrochim Acta*. 2009, vol. 54, pp. 6292-6299.
91. Yoshinaga N., Sugimoto W., Takasu Y. Oxygen reduction behavior of rutile-type iridium oxide in sulfuric acid solution. *Electrochim Acta*. 2008, vol. 54, pp. 566-573.
92. Chen GY, Bare SR, Mallouk TE. Development of supported bifunctional electrocatalysts for unitized regenerative fuel cells. *J. Electrochem. Soc.* 2002, vol. 149:A, pp. 1092-1099.
93. Zhang S., Shao YY., Yin GP., Lin YH. Carbon nanotubes decorated with Pt nanoparticles via electrostatic selfassembly: a highly active oxygen reduction electrocatalyst. *J Mater Chem*. 2010, vol. 20, pp. 2826-2830.

94. Takasu Y., Yoshinaga N., Sugimoto W. Oxygen reduction behavior of RuO₂/Ti, IrO₂/Ti and IrM (M: Ru, Mo, W, V) Ox/Ti binary oxide electrodes in a sulfuric acid solution. *Electrochemistry Communications*. 2008, vol. 10, pp. 668-672.
95. Jung HY, Park S, Popov BN. Electrochemical studies of an unsupported PtIr electrocatalyst as a bifunctional oxygen electrode in a unitized regenerative fuel cell. *J Power Sources*. 2009, vol. 191, pp. 357-361.
96. Chen GY., Delafuente David A., Sarangapani S., Zallouk Thomas E. Combinatorial discovery of bifunctional oxygen reduction - water oxidation electrocatalysts for regenerative fuel cells. *Catal. Today*. 2001, vol. 67, pp. 341-355.
97. Pettersson J., Ramsey B., Harrison D. A review of the latest developments in electrodes for unitised regenerative polymer electrolyte fuel cells. *J. Power Sources*. 2006, vol. 157, no. 6, pp. 28-34.
98. SD. Yim, WY. Lee, YG. Yoon, YJ. Sohn, GG. Park, TH. Yang, CS. Kim. Optimization of bifunctional electrocatalyst for PEM unitized regenerative fuel cell. *Electrochimica Acta*. V. 50, p. 713–718, 2004.
99. Yim SD., Park GG., Sohn YJ., Lee WY., Yoon YG., Yang TH., Um S., Yu SP., Kim CS. Optimization of PtIr electrocatalyst for PEM URFC. *J. Hydrogen Energy*. 2005, vol. 30, pp. 1345–1350.
100. Ioroi T., Kitazawa N., Yasuda K., Yamamoto Y. and Takenaka H. IrO₂-deposited Pt electrocatalysts for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells. *J. Applied Electrochemistry*. 2001, vol. 31, No. 11, pp. 1179-1183.
101. Yao W., Yang J., Wang J., Nuli Y. Chemical deposition of platinum nanoparticles on iridium oxide for oxygen electrode of unitized regenerative fuel cell. *Electrochemistry Communications*. 2007, vol. 9, pp. 1029–1034.
102. Suppes G.J. Plug-in hybrid with fuel cell battery charger. *J. Hydrogen Energy*. 2005, vol. 30, pp. 113-121.
103. Ioroi T., Oku T., Yasuda K., Kumagai N., Miyazaki Y. Influence of PTFE coating on gas diffusion backing for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells. *J. Power Sources*. 2003, vol. 124, no. 2, pp. 385-389.
104. Ioroi T., Yasuda K., Siroma Z., Fujiwara N., Miyazaki Y. Thin film electrocatalyst layer for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells. *J. Power Sources*. 2002, vol. 112, pp. 583–587.
105. Grigoriev S.A., Lyutikova E.K., Martemianov S. and Fateev V.N. On the possibility of replacement of Pt by Pd on a hydrogen electrode of PEM fuel cells. *J. Hydrogen Energy*. 2007, vol. 32, no. 17, pp. 4438-4442.
106. Mukrimin Sevket Guney, Yalcin Tepe. Classification and assessment of energy storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, V. 75, p. 1187–1197, 2017.
107. Coates D.K., Fox C.L., Miller L.E. Hydrogen-based rechargeable battery systems: Military, aerospace, and terrestrial applications—I. Nickel-hydrogen batteries. *J. Hydrogen Energy*. 1994, vol. 19, no. 9, pp.743-750.
108. Lawrence H., Thaller and Albert H. Zimmerman. Overview of the design, development and application of Nickel-Hydrogen Battaries, NASA/TP-2003-2011905.
109. Hollandsworth R.P., Armantrout J.D., Rao G.M. NiH₂ reliability impact upon Hubble Space Telescope battery replacement. Energy Conversion Engineering Conference, 2002. IECEC'02. 2002 7th Intersociety.

ELECTROCHEMICAL SYSTEMS OF ENERGY ACCUMULATION**T.L. Kulova*, I.I. Nikolaev*, V.N. Fateev*, A.Sh. Aliyev*******«Kurchatov Institute» National Research Center******Acad. M. Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry
H. Javid Ave., 113, AZ1143 Baku, Azerbaijan, e-mail: kataliz80@mail.ru**

The review deals with the modern systems of energy accumulation, including all basic systems of the kind and perspective systems as well. The importance of the development of modern systems of energy accumulation and, first of all, large-scale systems of electric power accumulation is attributed to the wide introduction of renewable energy sources (RES) worldwide over the past few decades as well as serious problems in the western countries due to the provision of high-quality, continuous and break-even generation of electric power from the sources above. A desirable transition to environmentally clean electric transport in the future also provides for the compact, capacious and powerful systems of electricity accumulation (about 100 kW·h and above) of lower costs, high reliability and ecological compatibility. All basic systems of energy storage are examined in the review - from the giant hydro-accumulating power stations requiring heavy capital investments which in principle are the most suitable for cooperation with RES - to the compact electrochemical systems of all basic types, including in-use and perspective modifications of lithium accumulators, fuel cells, redox-cells, and modern super capacitors. A detailed analysis of self-discharge is also carried out in all basic types of the reviewed systems of energy accumulators with a special emphasis on self-discharge of electrochemical systems of electric power accumulation with the selection of the most perspective ones. An emphasis has also been laid on the modern systems of electric power accumulation based on reversible fuel cells and, first of all, the systems of the so-called hydrogen cycle, including combined systems «fuel cell-electrolyzer» to generate charging/discharging processes in a single unit.

Keywords: energy accumulation, renewable energy sources, electrochemical systems, accumulators, self-discharge, reversible fuel cells.