

# Análisis de Ciclo de Vida de sistemas innovadores de almacenamiento eléctrico en litio-azufre (Li-S) para vehículos

# Gabriela Benveniste Pérez

**ADVERTIMENT** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del repositori institucional UPCommons (<u>http://upcommons.upc.edu/tesis</u>) i el repositori cooperatiu TDX (<u>http://www.tdx.cat/</u>) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual **únicament per a usos privats** emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei UPCommons o TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a UPCommons (*framing*). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del repositorio institucional UPCommons (<u>http://upcommons.upc.edu/tesis</u>) y el repositorio cooperativo TDR (<u>http://www.tdx.cat/?locale-attribute=es</u>) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual **únicamente para usos privados enmarcados** en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio UPCommons No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a UPCommons (*framing*). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the institutional repository UPCommons (<u>http://upcommons.upc.edu/tesis</u>) and the cooperative repository TDX (<u>http://www.tdx.cat/?locale- attribute=en</u>) has been authorized by the titular of the intellectual property rights **only for private uses** placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading nor availability from a site foreign to the UPCommons service. Introducing its content in a window or frame foreign to the UPCommons service is not authorized (framing). These rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



Programa de Doctorado en Ingeniería Ambiental

# Análisis de Ciclo de Vida de sistemas innovadores de almacenamiento eléctrico en litio-azufre (Li-S) para vehículos

Tesis doctoral realizada por:

Gabriela Benveniste Pérez

Dirigida por:

- Dra. Cristina Corchero García
- Dra. Beatriz Amante García

Departamento de Ingeniería de Proyectos y de la Construcción Barcelona, noviembre 2020

A todas las mujeres, visibles e invisibles

#### Resumen

El crecimiento continuo y previsto de la electrificación en el sector del transporte, la así llamada revolución de la "electromobilidad", es uno de los principales motores de los avances en el almacenamiento de energía destinado para la propulsión de vehículos.

Los vehículos eléctricos (VE) actuales utilizan baterías de ion de litio (Li-ion) debido a su alta densidad energética respecto a otros tipos de baterías. Las actuales baterías de Li-ion recargables para VE son capaces de almacenar alrededor de 180 Wh / kg de densidad de energía a nivel de la celda y 120 Wh / kg a nivel de batería, mientras que el consumo típico de un kg de gasolina produce 3350 Wh de trabajo útil. Todavía hay un factor de 19 entre la energía entregada por un kilo de gasolina y 1 kg de batería (por ejemplo, una autonomía del automóvil con un peso similar que es impulsado por batería es 5-10 veces menor que con gasolina). Por lo tanto, si se quiere alcanzar, o incluso acercar, el objetivo de autonomía de 500 kilómetros con vehículos de baterías en el corto plazo es necesario investigar sobre nuevos materiales y configuraciones de baterías. A tal propósito, las baterías de litio-azufre (Li-S) son la tecnología de batería candidata a satisfacer estas expectativas.

A pesar de que a nivel técnico existan soluciones, o estén en vías de implantación para superar las barreras tecnológicas que el almacenamiento de energía eléctrica presenta para VE, la implantación del VE en nuestras carreteras sigue siendo un reto y está por debajo de las expectativas previstas. Uno de los motivos por los cuales dicha implantación no está siendo satisfactoria es el alto coste de los vehículos eléctricos debido principalmente al alto coste de las baterías.

Las nuevas tecnologías de almacenamiento eléctrico como las baterías de Li-S deben pues tener en cuenta no sólo el factor técnico para su diseño, sino también estrategias para poder ser reutilizadas en una segunda vida con el objetivo de reducir su coste potencial y de esta manera ayudar a la reducción del precio del VE que paga el usuario final. Por otro lado, además de ofrecer una solución tecnológica adecuada y de presentarse como una alternativa económicamente viable, debido al gran volumen de producción que se espera asociado a este sector en los próximos años, es necesario estudiar el impacto sobre el medio ambiente producido a lo largo del ciclo de vida de las baterías de Li-S.

Por este motivo, esta tesis doctoral se centra en el análisis ambiental de todas las etapas del ciclo de vida de dichas baterías, a partir del escalado de celdas botón en Li-S producidas en laboratorio hasta una batería de 50 kWh. La metodología que se ha utilizado para calcular los impactos ambientales de las baterías es el Análisis de Ciclo de Vida (ACV) según las ISO 14040 y 14044:2006, que permite evaluar cuantitativamente el perfil ambiental de las baterías para todas las etapas de su ciclo de vida, haciendo hincapié en aquellos aspectos más críticos y que pueden ser sujetos a mejora. Además, la tesis también aborda los temas relativos a la adecuación de las baterías para su uso en segunda vida, partiendo de la experiencia actual con baterías de Li-ion. Para ello, por un lado, se han llevado a cabo ensayos de envejecimiento sobre las celdas para determinar su comportamiento y su longevidad. Por otro lado, se ha evaluado económicamente las acciones de desmontaje de una batería una vez que termina su primera vida en el vehículo, siendo esta la primera etapa para poder preparar la batería para su segunda vida en un sistema de almacenamiento energético secundario.

Los resultados obtenidos de estos análisis han servido como base para establecer un marco que permita disponer de información con el fin de determinar la viabilidad derivada de la utilización de las baterías de Li-S. Esta viabilidad no debe únicamente centrarse en la primera vida de la batería en el vehículo eléctrico, sino también su segunda vida en aplicación estacionaria y de esta manera poder seguir los principios de la Economía Circular.

### Palabras clave

Baterías, Vehículo Eléctrico, Litio-Azufre, Análisis de Ciclo de Vida, Economía Circular

### Abstract

The continuous and expected increase of electrification in the transport sector, the so-called "electromobility" revolution, is one of the main drivers of progress in energy storage for vehicle propulsion.

Today's electric vehicles (EVs) use lithium-ion (Li-ion) batteries due to their high energy density compared to other types of batteries. Current rechargeable lithium-ion (Li-ion) batteries for EVs are capable to store around 180 Wh/kg of energy density at cell level and 120 Wh/kg at battery level, while the typical consumption of one kg of petrol produces 3350 Wh of useful work. There is still a factor of 19 between the energy delivered by a kilo of petrol and 1 kg of battery (for example, the autonomy of a car with a similar weight that is powered by batteries is 5-10 times less than with petrol). Therefore, if we want to reach, or even approach, the goal of a 500 km of auntonomy with battery powered vehicles in the short term, it is necessary to research new materials and battery configurations. In this respect, lithium-Sulphur (Li-S) batteries are the closest battery technology capable of meeting these expectations.

Despite the fact that solutions exist at a technical level, or are in the process of being implemented, to overcome the technological barriers which electric energy storage presents for EVs, their penetration in the mobility sector remains a challenge and is below the expectations set out. One of the reasons why this implementation is not satisfactory is the high cost of electric vehicles, mainly due to the high cost of batteries.

New electric storage technologies such as Li-S batteries must therefore take into account not only the technical factor for their design, but also strategies to be able to reuse them in a second life in order to reduce their potential cost and thus help reduce the price of the EV paid by the end user. Furthermore, in addition to offering a suitable technological solution and presenting itself as an economically viable alternative, it is necessary to study the impact on the environment produced throughout the life cycle of Li-S batteries. For this reason, this doctoral thesis focuses on the environmental analysis of all the stages of the life cycle of these batteries, from the scaling of Li-S button cells produced in the laboratory to a 50 kWh battery. The methodology used to calculate the environmental impacts of the batteries is the Life Cycle Assessment (LCA) according to ISO 14040 and 14044:2006, which allows a quantitative evaluation of the environmental profile of the batteries for all the stages of their life cycle, emphasizing the most critical aspects that can be improved. In addition, the thesis has also dealt with issues related to the suitability of the batteries for use in second life, based on current experience with Li-ion batteries. To this end, on the one hand, ageing tests have been carried out on the cells to determine their behavior and longevity. On the other hand, an economic evaluation has been made of the actions taken to dismantle a battery once its first life in the vehicle has ended, this being the first stage to prepare the battery for its second life in a secondary energy storage system.

The results obtained from these analyses have served as a basis for establishing a framework for adding more information on the environmental performance of these batteries in Li-S. In addition, information has been provided in order to determine the feasibility of using this type of battery, not only in a first life in the electric vehicle, but also in its second life in a stationary application, and in this way to be able to follow the principles of the Circular Economy.

### **Key Words**

Batteries, Electric Vehicle, Lithium-Sulphur, Life Cycle Assessment, Circular Economy

### Prólogo

Esta tesis doctoral nace de la voluntad de querer aportar mi granito de arena en el camino hacia la sostenibilidad.

Desde que tengo uso de razón, o diría memoria, el anhelo de construir una realidad donde se tuviera más respeto por la naturaleza ha estado presente en mi mente. Recuerdo noches de niña en las que me acostaba pensando en la deforestación del Amazonas y cómo eso me entristecía. Recuerdo aquella maestra en primaria (maestra Tocchetto) que nos hacía leer poesías de Neruda y la historia de Chico Medes, que luchaba por los campesinos sin tierra de Brasil y los derechos de los "*seringueiros*" y como quería ayudar en su batalla. De ahí fue creciendo esa semillita que me haría decantar por estudiar una carrera que me permitiese, en un futuro, poder descubrir la manera de generar energía sin contaminar, de poder preservar el medioambiente, haciendo la humanidad parte de él.

Los años pasaron y estudié ingeniería industrial, especialidad termoenergética, porque era lo que más se parecía al conocimiento que quería adquirir para poder construir aquel "móvil perpetuo" que desafiaba las leyes de la termodinámica.

Sin embargo, no fue hasta que cursé la asignatura de Análisis de Ciclo de Vida, en un máster en Torino, que me di cuenta de que ésta era mi verdadera vocación y mi siguiente orientación profesional: analizar productos y servicios bajo un punto de vista ambiental, desde una perspectiva holística y global y así poder decidir, por fin, cuál era la mejor opción a la hora de desarrollar o elegir un producto.

De esta manera, esta tesis responde a mi deseo de tener siempre datos para poder tomar decisiones que afecten al desarrollo de productos o servicios teniendo en cuenta cómo estos afectan al medio ambiente.

En estos días inciertos donde la pandemia por el SARS-COV-2 ha puesto de arriba abajo aquellos conceptos que determinan el estilo de vida occidental, replantearse una reconstrucción de la

normalidad centrada en aplicar con más intensidad criterios medioambientales es más que nunca una necesidad y un compromiso de la sociedad.

De hecho, hemos visto como la pandemia ha provocado cambios en los paisajes urbanos nunca vistos: calles sin tráfico, vacías, y, sobre todo, sin ruido y sin humos.

No hay que olvidar que actualmente se están presentando estudios científicos que buscan una relación entre las concentraciones de NOx y partículas con la alta propagación del virus, de tal manera que las áreas con altas concentraciones de contaminantes, mayor población y mayores emisiones debido a la movilidad convencional han tenido un número mayor de contagios.

Las medidas de confinamiento y la restricción de la movilidad han derivado en una mejora en la calidad aire en las ciudades de manera muy significativa y de muchos de los habitantes de las grandes urbes hemos constatado que nos gustaría poder vivir con estos valores de los parámetros ambientales siempre.

Por este motivo, la implementación de la movilidad eléctrica en las ciudades y el cambio de paradigma que implican seguramente se ve acelerada tras la primavera de 2020. La ciudadanía reclamará más espacio público, más áreas verdes y peatonales, una racionalización del tráfico y, sobre todo, unas ciudades con una calidad de aire mayor.

Sin embargo, la implantación de la movilidad eléctrica debe también poder responder a las necesidades de movilidad, así como a los retos ambientales y climáticos a los cuales nos enfrentamos.

Es por lo tanto de gran relevancia poder disponer de la información que nos permite cuantificar los impactos ambientales de un vehículo eléctrico, teniendo en cuenta todo su ciclo de vida e incluyendo todos sus componentes.

En este sentido, las baterías utilizadas por los vehículos eléctricos deben poder cumplir con los requerimientos técnicos y, asimismo, poder ofrecer estas funciones de manera que su impacto

ambiental esté cuantificado y proporcione beneficios respecto a otras alternativas. De ahí, la necesidad de investigar qué tecnología puede ser la más adecuada para dichas baterías, teniendo en cuenta no sólo los requerimientos técnicos si no también los requerimientos ambientales.

Esta tesis doctoral quiere aportar conocimiento sobre el impacto ambiental asociado a la tecnología de litio-azufre para la composición de las baterías, como alternativa a las baterías actuales de ión de litio.

Esta tesis también es fruto de la persistencia, a veces contra viento y marea y de mucha voluntad. Durante todo el proceso, ha habido obstáculos y contratiempos, pero la obstinación y sobre todo la fe han hecho que pueda salir adelante.

Por lo tanto, en primer lugar, mi profundo y sincero agradecimiento a mis directoras de tesis, que siempre han creído en este proyecto y me han empujado a seguir. Su ejemplo, determinación y, sobre todo, empatía en los momentos de decaimiento, han sido claves para poder seguir con la tesis. Gracias.

En segundo lugar, quiero agradecer a Angelo, mi marido, por su amor y su fe incondicional en mis capacidades y por apoyarme en todas las decisiones que he tomado durante el desarrollo de la tesis. Su confianza, su inspiración, sus reflexiones siempre acertadas, su apoyo y su corresponsabilidad familiar han hecho posible que pudiese continuar con la tesis.

Desde un punto de vista profesional, quiero agradecer a mis compañeros y compañeras en IREC, cuyos conocimientos y compañerismo he ido aprendiendo e incorporando en este trabajo y en particular a los que han trabajado en el proyecto europeo HELIS en el cual se enmarca este estudio. Un agradecimiento en particular a Lluís Trilla, Cristina Flox, por su dedicación al proyecto y su ayuda para aquellos conceptos que se escapan de mi campo de investigación. También quiero dar las gracias a Rachel Sadok y a Deidre Wolff, cuyas aportaciones a esta tesis en concreto me han sido de gran ayuda. En especial, también del personal de IREC, quiero agradecer a todo el grupo de Energy Systems Analytics y Electrónica de Potencia, por su apoyo durante la realización de la tesis, por sus aportaciones en este estudio y por su compañerismo.

Desde un punto de vista personal, quiero agradecer a mi familia y en especial a mis padres, por inculcarme desde muy pequeña la cultura del esfuerzo, el espíritu crítico, el afán de superación y por todo el amor a la cultura que me han transmitido. A mi hermana, ejemplo de superación y valentía. Y no por ser las últimas son las menos importantes: agradezco a mis hijas, Claudia y Regina, por ser la razón por las cual cada mañana vale la pena esforzarse para hacer de éste un mundo mejor.

Finalmente, para no dejarme a nadie, quiero extender mis agradecimientos a las personas (escuela, trabajo), que durante todos estos años, no sólo de la tesis, sino de mi vida, me han estado cerca y apoyado ¡Gracias Chicas!

# Índice

Res	umei	n
Pala	bras	s clave4
Abs	tract	t
Key	Wor	rds
Pró	logo	
Índi	ce	
Lista	ado d	de ilustraciones
Lista	ado d	de tablas1
Acro	ónim	nos1e
0.	0	rganización de la tesis
1.	Ir	ntroducción24
1.	.1	Problemática ambiental24
	1.1.	1 La emergencia climática: calentamiento global2
	1.1.	2 Materias primas críticas
1.	.2	La movilidad eléctrica como respuesta a los retos ambientales37
1.	.3	Motivación y objetivo de la tesis32
2.	E	stado del arte34
2	.1	Los sistemas de almacenamiento energético para vehículos eléctricos34
2	.2	Características químicas y físicas de las baterías Li-S comparadas con Li-ion38
2	.3	Desafíos ambientales y económicos de las baterías de Li-S
2	.4	Utilización de baterías en segunda vida57
3.	N	1etodología64
3	.1	Metodología del Análisis de Ciclo de Vida67
	3.1.	1 Definición del objetivo y del alcance69
	3.1.	2 Inventario de ciclo de vida (ICV)76
	3.1.	3 Evaluación del impacto de ciclo de vida (EICV)87
3.	.2	Metodología para los ensayos de envejecimiento de las baterías90
3.	.3	Metodología para los ensayos de viabilidad de la segunda vida de las baterías 9
	3.3.	1 Extracción de la batería del vehículo98
	3.3.	2 Evaluación del estado de la batería100
	3.3.	3 Desmontaje a nivel de módulos102
	3.3.4	4 Desmontaje del módulo hasta las celdas104

4.	Re	esultados de los ensayos de envejecimiento de las celdas de Li-S	.108
4.	.1	Resultados de los ensayos de envejecimiento	.108
5.	Re	esultados del ACV de las baterías de Li-S	.115
5.	.1	Sección 1 resultados del ACV: evaluación de los impactos del ciclo de vida	.115
5.	.2	Interpretación de los resultados	.119
	5.2.1	1 Identificación de los aspectos significativos	.119
	5.2.2	2 Análisis de sensibilidad e incertidumbre	.122
6. segi	Re unda	esultados del análisis de viabilidad para la utilización de baterías de Li-S en vida	.125
6. io	.1 on y e	Resultados de la cuantificación económica del desmontaje de una batería de estimación a Li-S	: Li- .125
6.	.2	Discusión sobre la viabilidad de la segunda vida en baterías de Li-S	.131
	6.2.1	1 Aplicación de afeitado de pico- <i>peak shaving</i>	.135
	6.2.2	2 Almacenamiento de energía para autoconsumo	.136
7.	Co	onclusiones	.139
7.	.1	Conclusiones relativas al análisis de ciclo de vida	.139
7.	.2	Conclusiones relativas a los ensayos de envejecimiento	.140
7.	.3	Conclusiones relativas a la viabilidad de su utilización en segunda vida	.141
7.	.4	Futuras líneas de investigación	.143
	7.4.1	1 Análisis de Ciclo de Vida sobre una batería real	.143
	7.4.2	2 Ensayos de envejecimiento sobre toda la batería	.144
	7.4.3 acon	3 Estudio técnico, ambiental y económico de las operaciones de desmontaje ndicionamiento de baterías de Li-S	∍y .144
8.	Re	eferencias bibliográficas	.147
9.	Di	ifusión de los resultados	.162
10.	M	lodelos para el ACV	.164

# Listado de ilustraciones

Figura 1. Evolución de la concentración de CO2 en la atmósfera desde 1960 (fuente: ("UN
Environment," n.d.)
Figura 2. Evolución de la concentración de CO2 en la atmósfera en los últimos 800000
años (fuente: ("UN Environment," n.d.)
Figura 3. Evolución de la temperatura media del planeta desde 1860 (fuente: ("Gama-
UB," n.d.)
Figura 4. Clasificación de las CRM según su relevancia económica y riesgo de suministro
(fuente: (European Commission, 2018a))
Figura 5. Densidades de energía de diferentes químicos de baterías (Hagen et al., 2015) 37
Figura 6. Funcionamiento de una batería de Li-ion (fuente: (Mártil, n.d.))
Figura 7. Comparación de la energía específica práctica (Wh/kg) del Li-ion y del Li-S 39
Figura 8. Curvas de descarga de las celdas de Li-S y variante de Li-ion
Figura 9. (Izquierda) Principio de funcionamiento de la batería Li-S. (Derecha)
Comportamiento básico del voltaje de la batería Li-S (Propp et al., 2016)44
Figura 10. Comparación del ciclo de vida de los impactos entre el Li-S y los battery packs
de NCM (Deng et al., 2017)53
Figura 11. Concentración de la extracción y el refinamiento de materiales clave para las
baterías de iones de litio. (Fuente: ("International Energy Agency," n.d.)
Figura 12. Análisis desarrollados en la tesis64
Figura 13. Esquema de los flujos de materiales y energía en un sistema circular (Fuente:
(Meloni et al., 2018)65
Figura 14. Estructura de un ACV según la ISO14040-44 :200669
Figura 15. Límites del sistema72
Figura 16 Composición del mix eléctrico medio europeo75
Figura 17 Celdas botón en Li-S fabricadas en IREC77
Figura 18. Diseño del proceso de reciclaje por ACCUREC (Accurec, n.d.)
Figura 19. Materiales recuperados en el proceso de ACCUREC (de arriba abajo, de
izquierda a derecha: acero, aluminio, carbonato de litio, polvo de carbono, hidróxido de
aluminio)
Figura 20. Esquema de los impactos para categorías mid point y end point Fuente: (Jolliet
et al., 2004)
Figura 21. Imagen del equipo experimental91
Figura 22 Perfil de tensión de carga/descarga de una celda en ciclo en C/5 (izquierda) y en
2C (derecha)93
Figura 23: Princiaples características de la batería del Smart ForFour a desmontar96
Figura 24. Esquema de los procesos de desmontaje de una batería para VE incluidos en el
estudio (en verde)
Figura 24.Proceso de extracción y desmontaje de la batería
Figura 26. Medición de la tensión de la batería antes de su desmontaje100
Figura 27. Procesos de evaluación de la batería101
Figura 28. Procesos del desmontaje de la batería a módulos102
Figura 29: Componentes de la batería104
Figura 30: Proceso de desmontaje de los módulos a nivel de celdas104

Figura 31: Extracción de la tapa metálica105
Figura 32: Extracción del cableado y conexiones de los sensores105
Figura 33: a) Aislante entre las placas (tres capas). b) Celda106
Figura 34. Evolución del SoH durante el ciclado108
Figura 35. Evolución de la eficiencia de las celdas en relación al SoH
Figura 36. Resultados de las pruebas de envejecimiento de las celdas
Figura 37. Restulados del ICV para cada indicador ambiental y escenario (de arriba abajo,
de izquierda a derecha: a)Agotatmiento de recursos abióticos, b) Acidificación,
Eutrofización, c) Calentamiento Global, d) Escasez de minerales, e) Formación de Ozono
Fotoquímico, f) Demanda de Energía)118
Figura 38. Escenario S1, contribución de cada etapa de vida para cada categoría de
impacto
Figura 39. Escenario 1, contribución de los componentes a la producción de la batería de
50kWh121
Figura 40. Desglose de los costes de la extracción y desmontaje de la batería del Smart
ForFour
Figura 41. Autonomía de conducción para diferentes modelos de VE132
Figura 42. Aplicaciones de peak shaving y balance de carga (Sabihuddin et al., 2015)135
Figura 43. Aplicación de autoconsumo (Janina Moshövel et al., 2013)137
Figura 44. Modelo general de cálculo165
Figura 45. Modelo de la carcasa de las celdas166
Figura 46. Modelo del la junta de las celdas166
Figura 47. Modelo del cátodo167
Figura 48. Modelo del separador en las celdas167
Figura 49. Modelo del electrolito167
Figura 50. Modelo del ánodo168
Figura 51. Modelo del separador168
Figura 52. Modelo del resorte de las celdas168
Figura 53. Modelo del escalado de las celdas a batería169
Figura 54. Modelo del proceso de reciclaje del sistema de enfriamiento169
Figura 55. Modelo del reciclaje de la carcasa de los módulos de la batería169
Figura 56. Modelo del reciclaje de la carcasa de los módulos170
Figura 57. Detalle del modelo de la producción del electrolito170

### Listado de tablas

Tabla 1. Comparación de las características de las celdas y baterías de Li-ion y Li-S41
Tabla 2. Comparativa cualitativa entre baterías de Li-ion y Li-S (G. Benveniste et al., 2018)
Tabla 3. Calidad de los datos utilizados en el estudio73
Tabla 4. inventario de la celda botón77
Tabla 5. inventario para el escalado a batería de 50kWh79
Tabla 6. inventario para durante la fase de uso de la batería de 50kWh
Tabla 7. Consumos y salidas del tratamiento de fin de vida de la batería
Tabla 8. Pureza y aplicaciones de los materiales recuperados
Tabla 9 Metodologías de impacto utilizadas en el estudio
Tabla 10. Capacidad inicial de las celdas93
Tabla 11. Características iniciales de las celdas109
Tabla 12. Escenarios para los diferentes resultados de los ciclos de la batería113
Tabla 13. Resultados del ICV para cada etapa del ciclo de vida, escenario e indicador
ambiental116
Tabla 14. Análisis de sensibilidad para los indicadores de los elementos GWP y ADP122
Tabla 15. Resultados del análisis de Monte Carlo para los indicadores de los elementos
GWP y ADP123
Tabla 16. Recursos y tiempo para la extracción de la batería del vehículo125
Tabla 17. Recursos y tiempo para la evaluación de la batería126
Tabla 18. Recursos y tiempo para el desmontaje a módulos de la batería126
Tabla 19. Recursos y tiempo para el desmontaje a celdas de los módulos127
Tabla 20. Resumen de los costes y estimación de los mismos para la batería de 50 kWh de
Li-S128

## Acrónimos

Acrónimo	Nombre original	Traducción al castellano
ACV	Análisis de Ciclo de Vida	
ADP elements	Abiotic Depletion Potential	Potencial de Agotamiento de Recursos Abióticos
AP	Acidification Potential	Potencial de Acidificación
BEV	Battery Electric Vehicles	Vehículos Eléctricos de Batería
BJB	Battery Junction Box	Caja de conexiones de la batería
BMS	Battery Management System	Sistema de gestión de la batería
CCC	Capacidad de la Celda	-
CMC	Cell Module Controller	Controlador del módulo de celda
CNT	Nanotubo de carbono	
CRM	Critical Raw Material	Materias primas críticas
DC/DC	Direct Current/Direct Current	Corriente Continua/Corriente Continua
DoD	Depth of Discharge	Profundidad de descarga
DSO	Distribution System Operator	Operador del sistema de distribución
EB	Energía de la batería	
EC	Economia circular	
EEP	European Environment Boureau	
EICV	Evaluación de Ciclo de Vida	
EoL	End of Life	Fin de Vida
EP	Eutrophication Potential	Potencial de Eutrofización
EVI	Electric Vehicles Initiatives	Iniciativas para Vehículos Eléctricos
FDP	Fossil Depletion	Agotamiento de recursos fósiles
FEP	Fresh Water Eutrophication	Eutrofización en agua
FETP	freshwater ecotoxicity	Ecotoxicidad en agua
GED	Gross Energy Demand	Demanda Bruta de Energía
GED	Densidad de energía gravimétrica	
GEI	Gases de Efecto Invernadero	
GWP	Global Warming Potential	Potencial de Calentamiento Global
HELIS	High Energy Litihium Sulphur cells and batteries	Celdas y Baterías de Alta energía en Litio Azufre
HEV	Hybrid Electric Vehicles	Vehículos Eléctricos Híbridos
HTP	Human Toxicity Potencial	Potencial de Toxicidad Humana
HV	High Voltage	Alto Voltaje
ICE	Internal Combustion Engine	Motor de combustión interna
ICV	Inventario de ciclo de vida	
IEA	Intenational Energy Agency	Agencia Internacional de la Energía
IREC	Institut de Recerca en Energia de	e Catalunya
ISO	Internation Standard Organization	Organización Internacional de Estandarización
LCO	Litio óxido de cobalto	
LDV	Light Duaty Vehicle	Vehículo de carga ligero

LED	Lightt Emitting Diode	Diodo de emisión de luz
LFP	litio-ferrofosfato	
Li-ion	Ion de litio	
Li-S	Litio- Azufre	
LMO	Litio óxido de manganeso	
LTO	Titanato de Litio	
MAB	Masa del ánodo de la batería	
MA <sub>CC</sub>	Masa del ánodo de la celda	
MAM	Masa del material activo	
МСВ	Masa del cátodo de la batería	
MC <sub>CC</sub>	Masa del cátodo de la celda	
MD	Mineral Resource Scarcity	Escasez de recursos minerales
MDP	Metal Depletion Potential	Potencial de Agotamiento de Metales
MElB	Masa del electrolito de la batería	0
MElcc	Masa del electrolito de la celda	
MEP	Marine Eutrophication	
METP	Marine Toxicity Potential	
NCA	níquel-cobalto-aluminio	
NMC	Óxido de litio níquel	
1000	manganeso cobalto	Litio Nickel Manganeso
NOAA	National Oceanic and Atmosferic Administration	Administracion Nacional Oceanica y Atmosférica de los Estados Unidos (NOAA)
OCV	voltaje de circuito abierto	()
ODP	Ozone Depletion Potential	Potencial de agotamiento de ozono
OICA	Organización Internacional de F	Fabricantes de Automóviles
PED	Primary energy demand	Demanda de Energía Primaria
PHEV	Plug-in Hybrid Electric Vehicles	Vehículos Eléctricos Enchufables
PMFP	Particulate Matter Formation	Formación de partículas
PP	Polipropileno	Ĩ
РОСР	Photochemical Ozone Creation Potential	Potencial de creación de Ozono Fotoquímico
PTC	Positive Temperature Coefficient	Coeficiente de temperatura positivo
SESS	Stationary Energy Storage Systems	Sistemas de almacenamiento energético estacionarios
SOC	State of Charge	Estado de carga
SOH	State of Health	Estado de salud
TAP	<b>Terrestrial Acidification</b>	Acidificación terrestre
TETP	Terrestrial ecotoxicity	Ecotoxicidad terrestre
ТМСС	Masa de la celda	
UF	Unidad Funcional	
UPS	Storage Systems	Sistema de energía ininterrumpible
VCC	Voltaje de la celda	
VE	Vehículo Eléctrico	

### 0. Organización de la tesis

El aumento de la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera terrestre, debido principalmente a la acción humana, está provocando unos cambios en el clima mundial nunca vistos por su rapidez y consecuencias.

En este contexto, es necesario que la comunidad científica trabaje para ofrecer soluciones que sirvan para revertir, o mitigar, los efectos del cambio climático.

Entre ellas se encuentra la transición hacia una movilidad eléctrica y el cambio de paradigma relativo al uso del vehículo. De la misma manera, es necesario que los vehículos eléctricos puedan ofrecer las comodidades y prestaciones que actualmente ofrecen los vehículos convencionales y eso pasa, sin duda, por su autonomía que depende de la calidad de su batería. Actualmente, los vehículos eléctricos (VE) llevan una batería de iones de litio (Li-ion). Sin embargo, su alto coste y sus limitadas de prestaciones en términos de densidad energética, como se verá más adelante, hace que sea necesario investigar sobre otras químicas que puedan cubrir las necesidades de autonomía, peso y coste requeridas. Además, estas nuevas químicas deben poder ofrecer un perfil ambiental favorable y deben ser diseñadas teniendo en cuenta los principios de la economía circular (EC).

Por este motivo, una de las líneas de investigación en baterías se basa en desarrollar la tecnología basada en el azufre (baterías de Li-S), que presentan, teóricamente, beneficios en términos de coste, peso y ambientales, y demostrar que realmente sí pueden constituir una alternativa a las baterías de Li-ion.

Esta tesis doctoral proporciona información sobre el comportamiento ambiental de una batería de 50 kWh para VE realizada con una tecnología innovadora, en Li-S, aún no disponible en el mercado, a partir del escalado de celdas botón realizadas con un cátodo en Li-S. Además, este trabajo quiere investigar sobre la posibilidad de utilización de este tipo de baterías en segunda vida para aplicaciones estacionarias. Para ello, es necesario realizar una serie de análisis que nos permitan extraer resultados que respondan a las inquietudes planteadas. Por un lado, el comportamiento ambiental se evaluará aplicando la metodología del análisis de ciclo de vida (ACV), que, como se indicará, ha demostrado ser una metodología robusta para tal fin. El ACV considera todas las etapas del ciclo de vida de esta batería, desde la extracción de las materias primas de las cuales están realizados los componentes de la batería, hasta su tratamiento final de vida (reciclaje, valorización energética, depósito en vertedero controlado o reutilización). También se considera la fase de utilización de la batería en su primera vida en el VE. Para determinar su comportamiento en el vehículo, al no disponer de una batería real de 50 kWh, las celdas botón se han sometido a ensayos de envejecimiento en diferentes condiciones de ciclado y ambientales, y de esta manera se ha podido extrapolar el que podría ser su comportamiento y durabilidad en el vehículo e, incluso, fuera de él en una segunda vida. Por lo tanto, los ensayos sobre las celdas han contribuido a poder discutir sobre la posibilidad de utilización de este tipo de baterías en segunda vida.

Además, se ha querido analizar, desde un punto de vista económico, el posible coste de desmontaje de una batería que ya acaba su primera vida en el VE y se dispone a ser preparada para una segunda vida. Para ello, se ha partido de una batería real de VE de ion de Li (Li-ion) y se han discutido los resultados obtenidos estimando las variaciones que podría tener para una batería de Li-S como la estudiada en esta tesis.

De esta manera, a partir de los resultados obtenidos en los análisis planteados se pueden presentar una serie de conclusiones que pretenden aportar información por un lado sobre el comportamiento ambiental de esta tecnología innovadora de baterías de Li-S y, por otro lado, sobre su potencial utilización en segunda vida.

El presente trabajo se estructura en 5 bloques, que se presentan a continuación:

#### **Bloque I: Introducción**

#### **Capítulo 1: Introducción**

En este capítulo se presenta el marco actual que ha servido para encuadrar la tesis doctoral, la problemática ambiental presente y los retos que la movilidad eléctrica espera superar.

#### Capítulo 2: Estado del arte

En este capítulo se presenta el estado del arte relativo a la utilización de baterías de Li-S, su comparación con baterías de Li-ion y los estudios anteriores relativos a análisis ambientales de este tipo de baterías.

#### Bloque II: Metodología

#### Capítulo 3: Metodología

En este capítulo se presenta la metodología empleada en esta tesis doctoral relativa al ACV, ensayos de envejecimiento de las celdas de Li-S y el estudio económico de desmontaje de las baterías. Además, se incluyen los datos empleados para la realización de los análisis y las principales hipótesis de cálculo adoptadas.

#### Bloque III: Resultados

#### Capítulo 4: Envejecimiento

En este capítulo se presentan los resultados de los ensayos de envejecimiento realizados sobre las celdas de Li-S que servirán para la realización del ACV (fase de uso) así como para determinar el estado de la batería al final de su primera vida en el VE y estudiar la viabilidad de utilización en segunda vida

#### **Capítulo 5: Resultados ACV**

En este capítulo se presentan los resultados del ACV, es decir, el comportamiento ambiental de la batería de 50 kWh de Li-S. En análisis incluye la cuantificación de diferentes indicadores ambientales, así como un estudio de sensibilidad e incertidumbre.

#### Capítulo 6: Viabilidad de la segunda vida

En este capítulo se muestran los resultados de la evaluación económica del desmontaje de una batería de Li-ion para su uso en segunda vida, así como estos resultados se pueden asimilar a baterías de Li-S. Además, este capítulo presenta la evaluación cualitativa de la viabilidad de utilizar baterías de Li-S en segunda vida en aplicaciones estacionarias.

#### **Bloque IV: Conclusiones**

#### Capítulo 7: Conclusiones y futuras investigaciones

Este capítulo presenta las conclusiones de la tesis doctoral, respondiendo a los objetivos planteados y se presentan también las posibles líneas de investigación futuras.

#### Bloque V: Información adicional

#### Capítulo 8: Referencias bibliográficas

En este capítulo se listan las referencias bibliográficas empleadas en la tesis.

#### Capítulo 9: Difusión de resultados

En este capítulo se incluyen las contribuciones a revistas científicas y a congresos realizadas durante la elaboración de la tesis.

### Capítulo 10: Modelos para el ACV

En este capítulo se muestran gráficamente los modelos de cálculo de ACV que se han elaborado con el software GaBi.

# Bloque I: Introducción

### 1. Introducción

Esta tesis doctoral estudia el comportamiento ambiental de una potencial batería de 50 kWh para vehículo eléctrico (VE), realizada con tecnología litio-azufre (Li-S) y aporta información de su envejecimiento para poder ser utilizada en aplicaciones estacionarias en segunda vida. La necesidad de este tipo de estudio, así como el análisis de sistemas de almacenamiento energético alternativos a los actuales en ión de litio (Li-ion), se justifica teniendo en cuenta las circunstancias actuales derivadas de la emergencia climática, la escasez de recursos naturales y el auge del vehículo eléctrico como alternativa a vehículos con motor de combustión interna (G. Benveniste et al., 2018).

En este capítulo de introducción, se presenta el contexto actual en el cual se ha llevado a cabo esta tesis doctoral, abordando los temas relativos a las problemáticas ambientales, la movilidad eléctrica como respuesta al desafío climático y los marcos legales actuales.

El estudio llevado a cabo por esta tesis doctoral se ha realizado en el marco del proyecto HELIS (HELIS, 2016), que recibe financiación de la Unión Europea dentro del programa de investigación e innovación Horizonte 2020 de la Unión bajo el Acuerdo de Subvención No 666221. Parte de los datos aportados en esta tesis salen de medidas desarrolladas y de prototipos realizados en dicho proyecto de investigación novedoso. Por tanto, las baterías de Li-S siguen estando en estos momentos en fase de desarrollo y de mejora y los datos y resultados derivados corresponden al estado del arte de este tipo de baterías en el momento del estudio.

#### 1.1 Problemática ambiental

La humanidad se enfrenta a uno de los mayores retos de los últimos años, que determinará o cambiará la vida en el planeta tal y como la conocemos. La actividad humana (industrial y de movilidad) del último siglo ha sido determinante para desencadenar una serie de fenómenos químicos y físicos en el planeta que han puesto en compromiso el equilibrio del ecosistema. Dos de los fenómenos más evidentes son el calentamiento global y el agotamiento de los recursos, que afectan irremediablemente a la sostenibilidad y equilibrios futuros. En los siguientes

apartados se presentan, de manera resumida, estos dos fenómenos que servirán para encuadrar y servir de motivación para este estudio.

#### 1.1.1 La emergencia climática: calentamiento global

En enero de 2020, el Gobierno de España, debido a los grandes riesgos económicos y sociales que se asocian al cambio climático, declaró el estado de Emergencia Climática, en respuesta al consenso generalizado de la comunidad científica, que reclama acción urgente para salvaguardar el medio ambiente, la salud y la seguridad de la ciudadanía , que se han visto alterados ante la evidencia de las consecuencias provocadas por el cambio climático ("MITECO," n.d.).

El cambio climático, provocado por el incesante calentamiento global, se ha convertido en uno de los mayores retos a los que se enfrenta la humanidad.

Los efectos de este fenómeno son visibles cada día desde todos los puntos del planeta: cambios en las pautas meteorológicas (cambios en la temperatura media, disminución o aumento en las precipitaciones, fenómenos extremos) o cambios en la geografía (disminución del hielo en los polos, principalmente en el Ártico, aumento de las zonas desertificadas). Estos cambios, que tienen lugar en un periodo temporal extremadamente corto, provocan transformaciones que van más allá de lo meramente natural, ya que inciden directamente en la flora y fauna globales así como en la humanidad, afectando a cosechas, pérdida de biodiversidad y, en consecuencia, provocando movimientos de población sin precedentes ("UN Environment," n.d.).

El fenómeno de calentamiento global está provocado por la emisión de gases de efecto invernadero (GEI). Estos gases, que se producen de manera natural, son esenciales para la vida en el Planeta, al impedir que parte del calor del sol se propague hacia el espacio. Sin embargo, después de más de un siglo y medio de industrialización, deforestación y agricultura a gran escala, las cantidades de gases de efecto invernadero en la atmósfera se han incrementado hasta niveles nunca vistos en tres millones de años. A pesar de las restricciones de movilidad y la caída de la actividad industrial derivadas de la aplicación de las medidas para combatir la pandemia de coronavirus, datos recientes de la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica de los Estados Unidos (NOAA) muestran un aumento brusco en los niveles globales de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en la atmósfera. De hecho, en abril de 2020, la concentración promedio de CO<sub>2</sub> en la atmósfera fue de 416,21 partes por millón (ppm), la más alta desde que comenzaron las mediciones en Hawái en 1958 (Figura 1). Además, registros de hielo indican que dichos niveles son los más altos de los últimos 800.000 años ("UN Environment," n.d.) (Figura 2).



Figura 1. Evolución de la concentración de CO2 en la atmósfera desde 1960 (fuente: ("UN Environment," n.d.)

Un análisis a simple vista de los gráficos que muestran la concentración de  $CO_2$  en la atmósfera muestra claramente como su aumento está determinado por la actividad humana de los últimos 60 años. Este fenómeno queda más evidente al ampliar la vista y considerando una escala temporal mayor, desde el inicio de la era industrial, a pesar de las oscilaciones que ha tenido durante los últimos 800000 años (Figura 2).



Tendencias en la concentración atmosférica de Dióxido de Carbono

Figura 2. Evolución de la concentración de CO2 en la atmósfera en los últimos 800000 años (fuente: ("UN Environment," n.d.)



Figura 3. Evolución de la temperatura media del planeta desde 1860 (fuente: ("Gama- UB," n.d.)

Existen tres hechos en que la comunidad científica, en su inmensa mayoría, coincide:

 la concentración de GEI en la atmósfera terrestre está directamente relacionada con la temperatura media de la Tierra (Figura 3);

- esta concentración ha ido aumentando progresivamente desde la Revolución Industrial y, en mayor medida, tras la 2ª Guerra Mundial y, con ella, la temperatura del planeta;
- el GEI más abundante, alrededor de dos tercios de todos los tipos de GEI, es el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) que resulta de la quema de combustibles fósiles.

Es por lo tanto urgente poder llevar a cabo acciones que tengan como objetivo la reducción drástica e inmediata de las emisiones de GEI, pasando por cambios sistémicos transversales que afecten al sistema productivo, al consumo y a la movilidad.

#### 1.1.2 Materias primas críticas

Las Materias Primas Críticas (CRM) son aquellas materias primas que son económica y estratégicamente importantes para la economía global, pero que tienen un alto riesgo asociado a su suministro ("CRM alliance," n.d.). Estas materias primas son ampliamente utilizadas en la electrónica de consumo, motores eléctricos, aviación, industria metalúrgica, en tecnologías relativas a la generación de energía de origen renovable (solar o eólica), en aplicaciones de iluminación con LED (Gabriela Benveniste et al., 2018; Lloberas-Valls et al., 2015) o bien en sistemas de almacenamiento energético, ya sea de apoyo a renovables como para automoción.

Es importante señalar que estos materiales no se clasifican como "críticos" porque se consideren escasos, sino que se clasifican como "críticos" porque:

- Tienen una importancia económica significativa para sectores clave de la economía mundial, en los sectores antes mencionados.
- Tienen un alto riesgo de suministro debido a la muy alta dependencia de las importaciones y al alto nivel de concentración de determinadas materias primas críticas en determinados países.
- Hay una falta de sustitutos (viables), debido a las propiedades muy únicas y fiables de estos materiales para las aplicaciones existentes, así como para las futuras.

En el año 2017, la Comisión Europea publicó una lista con las 27 materias primas consideradas CRM (European Commission, 2017):

Antimonio	Galio	Fósforo
Barita	Germanio	Escandio
Berilio	Hafnio	Silicio metálico
Bismuto	Helio	Tantalio
Borato	Indio	Wolframio
Cobalto	Magnesio	Vanadio
Carbón de coque	Grafito natural	Metales del grupo del platino
Espato flúor	Caucho natural	Tierras raras pesadas
Antimonio	Niobio	Tierras raras ligeras
Barita	Rocas fosfatadas	

La Figura 4 muestra la relevancia económica y su riesgo de suministro.



Figura 4. Clasificación de las CRM según su relevancia económica y riesgo de suministro (fuente: (European Commission, 2018a))

Tal y como se observa en la Figura 4, algunos de los materiales que se utilizan en el sector de la automoción para sus diferentes componentes, como son la bauxita, el cromo, el aluminio, el cobalto se encuentran en zonas o bien de alta importancia económica o bien de riesgo de agotamiento o suministro. La utilización de estas CRM de manera más sostenible, es decir, fomentando su recuperación a través de operaciones de reciclaje, es hoy en día el enfoque que se aplica para poder garantizar su suministro a precios asequibles. Sin embargo, actualmente, la tasa de reciclaje es muy baja dado que las tecnologías de clasificación y reciclaje de muchos CRM no están disponibles todavía debido a su elevado coste; o bien el suministro de muchos CRM está actualmente encerrado en activos de larga vida, lo que implica asincronismo entre la posibilidad de obtener material secundario y su demanda actual, lo cual influye negativamente en las actuales tasas de insumos de reciclaje. Por ejemplo, para materiales como el cobalto, se llega a una tasa de recuperación del 35%, mientras que para el grafito es del 3%. (European

Commission, 2018b). En concreto, estos dos materiales que son utilizados en la composición de baterías para VE, han sido indicados con una relevancia económica y riesgo de suministro destacables, tal y como se puede ver en la Figura 4.

Por lo tanto, la utilización de CRM en aplicaciones como pueden ser las de almacenamiento energético para VE, puede suponer un riesgo para la implementación masiva de esta tecnología. Urge, de consecuencia, poder disponer de tecnologías que, en primer lugar, minimicen su utilización, a partir de su sustitución por materias alternativas, y, por otro lado, se promueva su recuperación para evitar el máximo la extracción de mineral virgen.

### 1.2 La movilidad eléctrica como respuesta a los retos ambientales

Durante el último siglo, la industria de la automoción y la industria dedicada a la generación, transporte y distribución de energía eléctrica han revolucionado la sociedad. Ambas industrias son actores claves para hacer frente a los desafíos actuales relativos a la lucha contra el cambio climático. Se estima que ambas industrias son responsables del 27% y 25 % de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) en todo el mundo, respectivamente (Canals Casals et al., 2016), ("GHG emissions by sector," n.d.).

Es una realidad el constante aumento de vehículos eléctricos en el mercado automovilístico durante la última década y se espera que el porcentaje de vehículos eléctricos presentes en el mercado siga en aumento en los próximos años (Canals Casals and Amante García, 2016). Por este motivo, no es de extrañar el crecimiento de la demanda de baterías de Li-ion como sistema de almacenamiento de energía de este tipo de vehículos. En consecuencia, se ha estimado que en 2020 la capacidad de almacenamiento en baterías de Li-ion ya haya superado los 770 GWh (Smip et al., 2020)

Se prevé que la comercialización de vehículos eléctricos que incluyen los vehículos eléctricos a batería, híbridos y eléctricos híbridos enchufables (cuyos acrónimos en inglés corresponden a BEV, HEV, PHEV), aumentará en todo el mundo en los próximos años, teniendo en cuenta que el parque automovilístico total pasará de los 1.000 millones actuales a unos 2.000 millones para 2040 (Sioshansi y Webb, 2019) (Agencia Internacional de la Energía., 2019).

La transición hacia una movilidad eléctrica debe pasar también por un cambio sistémico del uso que se realiza de los vehículos y de sus componentes, así como en generación eléctrica basada, cada vez más, de fuentes renovables (International Energy Agency., 2019). Esta tesis doctoral no abordará los modelos de utilización que se proponen para que el cambio hacia una electrificación de los medios de transporte aporte ventajas ambientales. Sin embargo, se centrará en analizar como el desarrollo de tecnologías alternativas a las actuales para los sistemas de almacenamiento energético en VE pueden contribuir a mejorar las prestaciones ambientales de estos tipos de vehículos. Más concretamente, se realizará el estudio de un sistema de almacenamiento energético en Li-S, cuya composición no utiliza muchos de los materiales listados como CRM, resultando ser una solución atractiva para poder también hacer frente a la falta de disponibilidad de ciertos materiales.

#### 1.3 Motivación y objetivo de la tesis

La presente tesis doctoral está motivada por la necesidad de disponer de información cuantitativa del comportamiento ambiental de la tecnología de Li-S para sistemas de almacenamiento energético para VE. De esta manera, se pondrá a disposición de la comunidad científica una información útil en la toma de decisiones relativa a la elección del sistema de almacenamiento más adecuado, desde un punto de vista ambiental, para VE.

Los objetivos de esta tesis doctoral se centran en la evaluación ambiental de sistemas de innovadores de almacenamiento, más concretamente baterías de Li-S para VE y en la determinación cualitativa de su impacto, analizando la utilización tanto en primera como en segunda vida para aplicaciones estacionarias.

Por lo tanto, esta tesis doctoral identificará los aspectos ambientales más destacados de las baterías de Li-S con el fin de mejorar su diseño. Para alcanzar los objetivos, en primer lugar, se presentarán los resultados del Análisis de Ciclo de Vida (ACV) realizados sobre un modelo de batería de Li-S. En segundo lugar, esta tesis presentará los resultados de las pruebas de envejecimiento realizadas sobre las celdas de Li-S, que determinarán su potencial uso en una segunda vida y la adaptabilidad de dicha batería a la posible segunda vida. Dentro de este análisis, se tendrán en cuenta las operaciones de desmontaje de baterías de Li-ion después de ser extraídas del vehículo, así como el testeo y reacondicionamiento para su adaptación a dicha segunda vida, que pueden ser extrapolables a futuras baterías de Li-S.

Para cumplir con los objetivos principales, la tesis doctoral propone los siguientes objetivos específicos:

- Identificar los aspectos más críticos desde un punto de vista medioambiental debidos a la producción, uso y gestión de su final de vida de las baterías de Li-S en una configuración concreta. Para ello se analizarán los impactos ambientales asociados a dichas baterías para cada etapa de su ciclo de vida, teniendo en cuenta las entradas y salidas a la tecnoesfera de este producto.
- Realizar un estudio de sensibilidad e incertidumbre para identificar la solidez de los resultados presentados y cuáles aspectos son más influyentes en la caracterización ambiental de las baterías.
- 3. Analizar los posibles escenarios de utilización de las baterías de Li-S en la segunda vida e identificar las configuraciones que facilitan la adaptación de las baterías de primera vida en potenciales aplicaciones de segunda vida. Este objetivo se alcanzará mediante el estudio de las necesidades de suministro eléctrico en diferentes aplicaciones estacionarias y las características de la batería de Li-S y escogiendo aquellos que resulten más atractivos desde un punto de vista técnico y medioambiental.

### 2. Estado del arte

En este capítulo se incluye un resumen del estado del arte en referencia a los sistemas de almacenamiento energético para VE. En particular, se describe el estado de la tecnología de las baterías de Li-S. Esto incluye una breve descripción de las características técnicas a partir de estudios realizados por otros autores, el análisis de las diferencias respecto a la tecnología Liion y resultados de estudios anteriores con relación al comportamiento ambiental de las baterías de Li-S. Además, se incluye un apartado donde se describen las tendencias de mercado respecto a la utilización de baterías de VE en segunda vida, como respuesta a retos ambientales y económicos.

# 2.1 Los sistemas de almacenamiento energético para vehículos eléctricos

A finales del siglo XIX, el primer VE fue construido con baterías electroquímicas; sin embargo, los fabricantes de automóviles dedicaron todos sus esfuerzos a favor del Vehículo de Motor de Combustión Interna (ICE) debido a que era una tecnología más eficiente y fiable en ese momento (Schiffer, 2016).

No fue sino hasta finales del siglo XX cuando, se tomó conciencia de los efectos secundarios sobre el medio ambiente derivados de las emisiones de los ICE y comenzaron a preocuparse por su impacto sobre el medio ambiente y las personas. De hecho, los ICE y el transporte terrestre en general, contribuyen aproximadamente al 27% de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) mundiales (Deng et al., 2017). La Organización Internacional de Fabricantes de Automóviles (su acrónimo en inglés es OICA) declaró en 2014 que había más de 1.200 millones de automóviles en el mundo y pronosticó 2.000 millones de vehículos adicionales en 2035, lo que representa un aumento del 60%. Así pues, el impacto ambiental derivado de las emisiones de estos vehículos aumentaría inexorablemente en consecuencia. Para contrarrestar este fenómeno, el Parlamento Europeo (Comisión Europea - Acción por el Clima) aprobó una ley que exige que todos los vehículos fabricados después de 2020 emitiesen menos de 95 g/km de CO<sub>2</sub> a la atmósfera y entre 68-78 g/km en 2025 (EP, 2011). Para cumplir con los requisitos de esta nueva ley, los fabricantes de automóviles han centrado su producción en el desarrollo de

vehículos alternativos menos contaminantes (Hackbarth and Madlener, 2013), poniendo la mayor parte de sus esfuerzos en los VE.

Para poder conseguir cubrir la demanda de almacenamiento eléctrico debido al previsible aumento del parque de vehículos eléctricos, es necesaria una profunda investigación para mejorar prestaciones de las baterías de Li-ion (por ejemplo, mejorar las prestaciones de los materiales), mejorar su capacidad, aumentar su densidad energética, durabilidad al ciclado, mejorar las eficiencias de carga y descarga, etc...(Deng, 2015). Esta alta demanda de baterías de Li-ion y la necesidad de que estas tengan mejores prestaciones en cuanto a densidad energética, peso y precio más restrictivas, hacen que se evidencie la necesidad de investigar tecnologías alternativas de almacenamiento eléctrico para VE utilizando baterías con configuraciones y composiciones químicas diferentes.

Con la introducción de las baterías de Li-ion en los VE, éstos han aumentado considerablemente su autonomía de conducción y cubren a los conductores urbanos comunes sus necesidades cotidianas (Fotouhi et al., 2015). La tecnología de las baterías de iones de litio ha evolucionado considerablemente desde que se produjo la primera unidad comercial para aplicaciones portátiles en 1990 (Zakeri and Syri, 2015). Sin embargo, esta química aún no ha podido reemplazar al vehículo con motor de combustión interna debido a sus limitaciones de alcance y a sus precios elevados (Fang and Peng, 2015). Los VE tienen una distancia promedio de conducción entre 250 y 400 km (Fotouhi et al., 2017a) (Bonges and Lusk, 2016), mientras que los ICE convencionales pueden alcanzar los 1000 km, por recarga o por respostaje respectivamente.

El desarrollo de la tecnología de los VE y su despliegue va de la mano de los avances en los dispositivos portátiles de almacenamiento de energía como es la batería. Este es, de hecho, el componente más importante de los VE ya que determina las prestaciones y el precio del vehículo.

35
Las investigaciones para mejorar las baterías Li-ion son muy activas, pero algunos autores señalan que las baterías de iones de litio están alcanzando su límite práctico de energía específica (200-250 Wh/kg) (Ding et al., 2019), lo que no es suficiente para satisfacer las exigencias del mercado (Bresser et al., 2013). A fin de lograr una autonomía de 500 km y un consumo de 15kWh/100 km, las estimaciones apuntan a que las baterías deberían alcanzar una energía específica práctica de 550 Wh/kg (Warth et al., 2013).

Por esta razón, tanto las industrias como los centros de investigación están mostrando interés en el estudio de sistemas alternativos de almacenamiento de energía electroquímica con mayor densidad de energía.

Ejemplos de baterías con altas capacidades en estudio en la actualidad son las realizadas con litio-aire (Li-O2) o las de Li-S (Deng, 2015).

De hecho, en la actualidad, una de las tecnologías más prometedoras es la de Li-S, no sólo por su mayor densidad energética teórica (unos 2600 Wh/kg) sino también por los materiales relativamente más baratos y de bajo impacto ambiental utilizados en su fabricación, (Tan et al., 2017).

El principio de la tecnología de la batería Li-S se conoce desde hace varias décadas, con una de las obras pioneras en este campo que ha sido publicado por el profesor Emmanuel Peled en 1989 (Peled et al., 1989). En teoría, una batería Li-S puede cumplir todos los requisitos del VE ya que posee un alto peso gravimétrico (bajo peso) así como una alta densidad de energía volumétrica (pequeño tamaño) (Dominko, 2015).

Desde 1992, se han presentado más de 750 familias de patentes en el campo de las baterías Li-S. Entre los solicitantes están instituciones académicas, organizaciones de investigación, productores de baterías y fabricantes de dispositivos electrónicos, siendo los principales actores compañías como Samsung, Sion Power, Polyplus, Bosch y Toyota. La mayoría de las patentes se han presentado en Asia, mientras que Europa representa sólo el 10% de las nuevas invenciones. La composición del cátodo es la información más protegida; más de la mitad de las patentes se han presentado en referencia al desarrollo de carbono poroso y un 30% adicional se refiere al sistema de baterías y a la composición del electrodo positivo. Menos del 20% de las patentes se ocupan del ánodo, el separador o el electrolito.

Las baterías de Li-S han surgido como una tecnología prometedora para los sistemas de almacenamiento para VE debido a los potenciales beneficios derivados de la sustitución de los metales en el cátodo de las típicas baterías de Li-ion por azufre. Por un lado, el azufre es uno de los elementos más abundantes en la Tierra y también es un valioso subproducto que las industrias del petróleo y el gas recuperan en los procesos de desulfuración (Cheon et al., 2003). El azufre secundario es un material electroquímicamente activo que puede aceptar hasta dos electrones por átomo a 2,1 V frente a Li/Li+. Además, los materiales que componen un cátodo de azufre hacen que éste tenga una capacidad energética teórica alta de 1675 mAh/g. Por consiguiente, las baterías Li-S tienen una densidad de energía teórica de alrededor de 2600 Wh/kg, una magnitud de orden superior a la de las típicas baterías de iones de litio (Manthiram et al., 2013). En la Figura 5 se muestra la densidad de energía de las diferentes químicas de las baterías y cómo las actuales baterías de Li-S alcanzan densidades más altas en comparación con otros tipos.



Figura 5. Densidades de energía de diferentes químicos de baterías (Hagen et al., 2015)

No obstante, la tecnología de Li-S para baterías presenta varias desventajas y desafíos técnicos que deben resolverse para superar el predominio de las baterías de iones de litio en el mercado. Estas desventajas, como la autodescarga, la corta duración del ciclo y una eficiencia coulómbica demasiado baja (Peled et al., 2017) es donde se centran en estos momentos los esfuerzos en investigación con la tecnología Li-S.

## 2.2 Características químicas y físicas de las baterías Li-S comparadas con Li-ion

La tecnología Li-S no es una modificación más de la química del Li-ion. La sustitución de los metales por azufre en el cátodo hace que se comporten de manera diferente. Así, muchos conceptos aprendidos del Li-ion no pueden ser implementados en las baterías de Li-S debido a la diferente cadena de reacciones químicas que tienen lugar en una y en otra.

Las celdas de Li-ion tienen una sola reacción química: los iones de litio se insertan en la estructura molecular del electrodo de grafito (intercalación) durante todo el proceso de descarga. Por el contrario, en las celdas de Li-S, el azufre reacciona con los iones de litio cuando se reduce del estado elemental S<sub>8</sub>, a través de los intermediarios Li<sub>2</sub>S<sub>8</sub>, Li<sub>2</sub>S4, Li<sub>2</sub>S2, a sulfuro de litio Li<sub>2</sub>S dependiendo del Estado de Carga (SOC) (Fotouhi et al., 2016). La Figura 6 muestra esquemáticamente el funcionamiento de una batería de Li-ion.



Figura 6. Funcionamiento de una batería de Li-ion (fuente: (Mártil, n.d.))

Hoy en día, se considera que la densidad de energía práctica de las baterías de Li-S se encuentra entre 200 y 500 Wh/kg (Figura 7 y

Tabla 1) cuyo límite inferior está dentro de los valores actuales obtenidos para baterías de Liion (Song et al., 2013) (Manthiram et al., 2013) (Amarakoon et al., 2013) (Buchmann, 2016) (Väyrynen and Salminen, 2012)(Yan et al., 2014) (Fotouhi et al., 2017a).



Figura 7. Comparación de la energía específica práctica (Wh/kg) del Li-ion y del Li-S.

En las baterías de tecnología Li-ion, la correlación entre la densidad de energía teórica y la capacidad práctica es de tres a uno (Bruce et al., 2011), (Pope and Aksay, 2015), (Wadia et al., 2011), (Thackeray et al., 2012). Por otra parte, la capacidad teórica de la batería de Li-S es de 1675 mAh/g, lo que hace que su densidad de energía gravimétrica teórica sea de 2600 Wh/kg (Kang et al., 2016), (Abruña, 2014), por lo que la correlación real para el Li-S entre la densidad de energía teórica y práctica es alrededor de 1 a 10, como se muestra en la

Tabla 1. Suponiendo que la relación entre la densidad de energía teórica y la máxima práctica casi nunca supera el 1/3 (Wadia et al., 2011) se puede confirmar que las baterías de Li-ion están alcanzando efectivamente su límite de densidad de energía práctica, mientras que el Li-S, con un estado actual de 200 - 500 Wh/kg tiene todavía un amplio margen para mejorar su capacidad práctica, concluyendo que la energía específica práctica del Li-S podría alcanzar en un futuro próximo casi 900 Wh/kg, lo que es más de cuatro veces el valor real de las baterías de Li-ion.

Además, aparte de la mejor capacidad que tienen las celdas de Li-S, éstas son capaces de trabajar en todas las ventanas de SOC desde 0% a 100%.(Fotouhi et al., 2017c). Esta es una oportunidad significativa para explotar toda la capacidad, en cambio, las celdas de Li-ion tienen que dejar un margen de seguridad reduciendo el trabajo de la ventana en aproximadamente entre un 10 y un 20% de SOC (Fotouhi et al., 2017a).

7	Га	b	la	1.	C	on	ıр	ar	ac	ci	óп	d	е.	las	6	ca.	ra	ct	er	íst	ic	as	de	1	<i>as</i>	ce	ld	as	V	ba	te	ría	S (	de	L	i-1	ion	V	L	<i>i-</i> .	5
							1																						2									2			

**Comparación entre características entre celdas de Li-ion y Li-S** (Song et al., 2013)(Manthiram et al., 2013)(Amarakoon et al., 2013)(Buchmann, 2016)(Väyrynen and Salminen, 2012) (Yan et al., 2014)(Fotouhi et al., 2017a)

		T: C			
	NMC	NCA	LCO	LFP	LI-5
Voltaje de la celda	3,70	3,60	3,65	3,20	2,15
Energía específica teórica (Wh/kg)	400-600	400-600	400-600	300-400	2600
Energía específica práctica (Wh/kg)	220	260	240	120	200 - 550
Correlación práctica/teórica	≈ 1/2,5	≈ 1/2,5	≈ 1/2,5	≈ <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	≈ 1/10
Densidad de potencia (W/L)	320	270	450	200	100-200
Vida útil (ciclos)	1000 - 2000	500	≈ 700	1000 - 2000	≈ 50
Ratio de auto-descarga (mes)	1%	1%	1%	1%	8-15%
Calentamiento (°C)	210	150	150	270	120
Rango de trabajo (SOC)	15 - 95 %	15 - 95 %	15 - 95 %	15 - 95 %	0 - 100 %
Efecto memoria	No	Yes			
Propiedades	Alto voltaje, buena capacidad específica, alto riesgo de seguridad, buena vida útil	Alta energía, alta densidad, costesa	Riesgo alto de seguridad, buena durabilidad	Alta durabilidad, alta estabilidad, bajo coste	Alta densidad de energía, barata, bajo impacto ambiental, bajo riesgo de seguridad
Aplicaciones en automoción	EV, HEV, PHEV	EV, HEV, PHEV	EV, HEV	EV, HEV, PHEV	EV



Figura 8. Curvas de descarga de las celdas de Li-S y variante de Li-ion

En la Tabla 1 y en la Figura 8 se muestra que, la tecnología del Li-S tiene mejor energía específica teórica que Li-ion y también un muy buen margen para mejorar su energía específica práctica, aunque hay algunos otros factores que están lejos de superar las propiedades químicas del Liion, como es la vida útil. Mientras que en las baterías de Li-ion los materiales catódicos varían desde el Óxido de Cobalto Litio (LCO), el Óxido de Manganeso Litio (LMO) o el Óxido de Cobalto Níquel Manganeso (NMC), entre otros (Buchmann, 2016), el azufre elemental es el principal material catódico en el Li-S y esto está estrechamente relacionado con su estructura y propiedades electroquímicas (Kang et al., 2016). Las baterías de Li-S, así como las de Li-ion, utilizan el Litio en el ánodo debido a su altísima capacidad específica teórica de 3860 mAh/g y el menor potencial electroquímico negativo de -3.040 V (Peng et al., 2017). Aunque la batería de Li-S presenta muchas ventajas que la convierten en un candidato adecuado para las aplicaciones de los VE, éstas presentan aún algunos inconvenientes. Por ejemplo, la baja conductividad del azufre (5 × 10-30 S/cm a 25 °C) (Chen et al, 2014) y la expansión del cátodo sobre la litografía y la solubilidad del azufre y de los polisulfuros de litio en los electrolitos causan muchos efectos como la autodescarga, la corta duración del ciclo y una eficiencia coulómbica demasiado baja (Peng et al., 2017) (Peled et al., 2017) que afectan negativamente al rendimiento de la batería. La expansión del cátodo se produce debido a los diferentes volúmenes molares de sulfuro de litio y polisulfuros en comparación con el azufre (80% mayor). La disolución parcial de los polisulfuros causa la corrosión del ánodo y conduce a la formación de compuestos de polisulfuro más cortos. Los polisulfuros cortos, a su vez, se difunden y migran al cátodo, donde se reoxidan o reaccionan con el azufre sólido del cátodo para formar polisulfuros más largos, iniciando un mecanismo de desplazamiento (shuttle), que conduce a una baja eficiencia de conversión de la energía (Peled et al., 2017). En el caso de las baterías Li-S de alta carga, el efecto shuttle será más grave al multiplicarse el cruce de polisulfuro (Hofmann et al., 2014). De hecho, el efecto shuttle se produce más a tasas de corriente de carga bajas y uniformes (Hofmann et al., 2014).

Para mitigar el efecto de la baja conductividad del azufre, algunas investigaciones proponen reducir el tamaño del azufre a partículas de tamaño nanométrico y añadir una gran cantidad de carbono. Sin embargo, este método, lamentablemente, sacrifica la densidad energética de las celdas de Li-S debido a que las altas fracciones de materiales ligeros de carbono, como el carbono poroso o el nanotubo de carbono (CNT), reducen considerablemente la densidad energética volumétrica. Por ejemplo, si el contenido de carbono alcanza alrededor del 30% del peso total del cátodo, la densidad energética de la celda puede disminuir c.a. un 25% (Abruña, 2014). Este es un inconveniente importante a la hora de diseñar sistemas de almacenamiento de energía para aplicaciones como los VE (Lv et al., 2015).

Además, para reducir el efecto de la expansión del cátodo se ha propuesto ensamblar una batería de azufre en estado totalmente litiado utilizando Li2S como material catódico activo, ya que permite combinar ánodos más seguros y, sin metal de litio, se elimina la expansión y la ruptura del cátodo en la litiación (Peled et al., 2018).

Paralelamente, se han realizado varios estudios de investigación para mitigar el efecto negativo del desplazamiento de polisulfuro. Gran parte de esta labor se ha centrado en la protección del ánodo de litio o en la restricción de la movilidad iónica de los aniones de polisulfuro. Sin embargo, como la protección del ánodo de litio provoca una lenta velocidad de reacción en el ánodo durante el ciclo de descarga debido a la pasivación del mismo, esto conduce a una pérdida de densidad de energía en la batería. Se ha informado que los electrolitos en gel y los electrolitos sólidos son un medio de ralentizar el transporte de polisulfuro reduciendo la movilidad iónica de los electrolitos (Barghamadi et al., 2013). Otra solución propuesta es utilizar LiNO<sub>3</sub> en el ánodo para promover la formación de una película de pasivación estable, que se sabe que suprime significativamente el desplazamiento redox del polisulfuro de litio. LiNO<sub>3</sub> es beneficioso para la batería Li-S sólo cuando se evita su reducción irreversible en el cátodo, lo que puede lograrse fácilmente elevando el voltaje de corte de descarga (Zhang, 2012) (Diao et al., 2012) (Xiong et al., 2014) (Adams et al., 2017).

Además de las propiedades químicas y las compensaciones inherentes, las baterías Li-S presentan un mecanismo único de carga y descarga, que por el momento no ha sido totalmente caracterizado (Peng et al., 2017), aunque Abbas Fotouhi et al. explican los principios de funcionamiento de la batería Li-S (Fotouhi et al., 2017c). En la fase de descarga, el azufre sólido del cátodo se disuelve en el electrolito, formando S<sub>8</sub>. Entonces, se producen reacciones redox.

Los productos intermedios se forman en el cátodo a través de una reducción, llamada especie de polisulfuro de litio ( $Li_2S_x$ ). En su lugar, en el ánodo se produce una oxidación del metal Li a iones Li+. Al final de la descarga, S<sub>8</sub> se reduce totalmente a S2- ( $Li_2S$ ) y el ánodo se despoja totalmente del metal Li. Por otro lado, en la fase de carga, las reacciones tienen lugar en la dirección opuesta, con los iones Li+ depositándose en el ánodo como metal Li y los polisulfuros de bajo orden oxidándose desde S2- hasta S\_8^(2-) y eventualmente S<sub>8</sub>(s) (Fotouhi et al., 2017b). Este proceso se ilustra esquemáticamente en la Figura 9.



Figura 9. (Izquierda) Principio de funcionamiento de la batería Li-S. (Derecha) Comportamiento básico del voltaje de la batería Li-S (Propp et al., 2016).

De hecho, la Figura 9 presenta las diferencias del Li-ion y el Li-S en relación con la curva de descarga. Mientras que el Li-ion tiene una disminución casi continua del voltaje en función del SOC, el Li-S tiene una alta meseta a unos 2,35 V (Voltaje de Circuito Abierto-OCV en inglés-), con una mayoría de polisulfuros de alto orden en solución (Li<sub>2</sub>S<sub>8</sub>, Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>) y una baja meseta a unos 2,1 V para el OCV, con una mayoría de polisulfuros de bajo orden en solución (Li<sub>2</sub>S<sub>8</sub>, Li<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>S) (Vaclav Knap et al., 2016). Estos descensos y subidas en la curva de descarga podrían causar problemas en el cálculo del estado de carga (Bugga et al., 2017). Estas dificultades de estimación del SOC se evaluarán en la sección 3.2 cuando se estudien los modelos de baterías.

Las limitaciones de potencia de las baterías de Li-ion se rigen por la difusión de los iones en los electrodos, que se define principalmente por el diseño de la batería y, por lo tanto, no se considera que varíe rápidamente con el uso normal. Por otra parte, en el caso de las baterías de

Li-S, la potencia muestra una alta sensibilidad a los parámetros de los ciclos, como el perfil de corriente o las temperaturas, debido a la lenta difusión de las especies a través del electrolito,). La cinética de los polisulfuros en la región de la alta meseta es rápida, lo que da lugar a una buena capacidad de tasa y una baja resistencia de las celdas, pero la alta meseta suele representar sólo el 10%-30% de la capacidad de una celda cilíndrica.

Además, la cinética de los polisulfuros está directamente relacionada con el voltaje de la celda. La Figura 9 representa el voltaje de circuito abierto (OCV del inglés *Open Circuit Voltage*) contra el SOC. En el Li-S, el voltaje oscila entre 2,7 V cuando está totalmente cargado y 1,5 V cuando está agotado. Estos valores son casi la mitad de los del Li-ion, afectando directamente a las tasas de potencia. Por lo tanto, aunque el Li-S tiene una mayor densidad de energía, tiene una menor densidad de potencia que el Li-ion, lo cual es una preocupación principal para los fabricantes de automóviles (Song et al., 2013) (Nitta et al., 2015). Con respecto a las tasas actuales, estudios recientes (HELIS, 2016) han demostrado que las celdas de Li-S presentan valores bajos en comparación con las de Li-ion. De hecho, mientras que las celdas de Li-ion pueden alcanzar 20-50 Ah/celda, los valores de Li-S son unas 10 veces más bajos. Esta característica es un problema importante cuando se configura un *battery pack* aplicación de VE. Por ejemplo, para la tecnología de Li-ion, se puede obtener una batería de 90kW conectando unas 100 celdas a 3,8 V, mientras que no está claro cómo lograr estos valores, con celdas de Li-S sin lograr altas tasas de C.

Por lo tanto, las celdas de Li-S de baja potencia y alta capacidad, como se muestra en la

Tabla 1, hacen que esta química sea más adecuada para los VE que para los PHEV (Poullikkas, 2015).

Otro aspecto importante que el Li-S debería mejorar es el número de ciclos que pueden realizar. Este valor es esencial para los fabricantes de automóviles, ya que las garantías de las baterías aseguran de ocho a diez años o de 100.000 a 150.000 km (Canals Casals et al., 2016). Estudios recientes han hallado que las baterías de Li-S tienen una disminución extremadamente rápida de su capacidad, que dura menos de 50 ciclos (Wagner et al., 2016), (Kolosnitsyn and Karaseva, 2008), lo que es entre 10 y 40 veces menos de lo que ofrecen las baterías comerciales de iones de litio. Sin embargo, los resultados obtenidos en el proyecto HELIS (HELIS, 2016), reportados en el capítulo 4 y que han servido para la realización de esta tesis, muestran como las celdas de Li-S pueden resistir entre 400 y 600 ciclos antes de alcanzar el 80% de capacidad o estado de salud (SoH).

Además, las baterías de Li-S tienen una tasa de autodescarga del 8 al 15% mensual (Kolosnitsyn and Karaseva, 2008) (V. Knap et al., 2016) debido al desplazamiento del polisulfuro (Mikhaylik and Akridge, 2004) y a la corrosión del colector (V. Knap et al., 2016), (Marinescu et al., 2015), que es entre 10 y 15 veces mayor que la autodescarga de las baterías de Li-ion. Yousif et al. realizaron pruebas en diferentes condiciones en una celda de Li-S de 21 Ah, que mostraron que la autodescarga es más significativa a medida que aumenta la SOC (Yousif et al., 2018). Por lo tanto, es recomendable almacenar las baterías de Li-S a un nivel bajo de SOC.

Como se ha explicado anteriormente, el efecto *shuttle* tiene varias consecuencias no deseadas en las baterías de Li-S, Vaclav Knap y otros aprovechan este efecto para introducir un nuevo tipo de método de equilibrado disipativo pasivo, basado en la electroquímica, que permite aprovechar mejor la capacidad total. Este fenómeno intrínseco de autodescarga de las baterías de Li-S puede utilizarse para disipar la energía de las celdas desequilibradas con mayor carga (Knap et al., 2017).

Como se ha explicado, las diferencias inherentes al Li-S en comparación con el Li-ion dan lugar a importantes divergencias de rendimiento. El efecto *shuttle* conduce a una baja eficiencia coulómbica y a una corta vida útil. Por lo tanto, uno de los principales problemas es el relacionado con las bajas corrientes y las tasas C que puede alcanzar el Li-S, a pesar de los altos voltajes de energía, en comparación con el Li-ion, que representan un desafío para las aplicaciones de los vehículos eléctricos.

A continuación, se presenta una tabla resumen comparando las diferentes tipologías de baterías de Li-ion con las de Li-S (Tabla 2).

		T: C			
	NMC	NCA	LCO	LFP	LI-5
Densidad energética	+	+	+	+	+ + +
Densidad de potencia	+ +	+ +	+ +	+	+ -
Vida útil	+ +	+ -	+	+ +	
Autodescarga	+ +	+ +	+ +	+ +	
Seguridad	+	-	-	+	+
Coste	_	+ -	+ -	+	+++

Tabla 2. Comparativa cualitativa entre baterías de Li-ion y Li-S (G. Benveniste et al., 2018)

Aunque ambas tecnologías (Li-S y Li-ion) todavía pueden mejorar su rendimiento, las baterías de Li-ion están actualmente más cerca de su límite teórico de densidad de energía que el Li-S. Esta característica da al Li-S buenas perspectivas y posibilidades de ser implementadas en los VE en un futuro cercano. Además, las baterías de Li-S están mejor calificadas que las de Li-ion en cuanto a seguridad (mejor), precio (menor) e impacto ambiental (menor).

En resumen, la comercialización a gran escala de las baterías de Li-S podría tener lugar una vez que los siguientes puntos claves se consiguieran solventar:

- Resolver el efecto shuttle que conduce a una baja eficiencia coulómbica
- Aumentar de la densidad de potencia a nivel de celdas
- Reducir la autodescarga de las celdas
- Aumento de la vida útil de las celdas

#### 2.3 Desafíos ambientales y económicos de las baterías de Li-S

Además de los desafíos técnicos que presentan las baterías de Li-S es necesario abordar la viabilidad económica y ambiental de la producción a gran escala de este tipo de baterías (G. Benveniste et al., 2018).

Las baterías han sido tradicionalmente consideradas como peligros ambientales debido a su contenido en materiales tóxicos y su disponibilidad a nivel terrestre que hacen necesaria su recuperación a través del reciclaje. Hasta la fecha, sólo unos pocos procesos de reciclaje industrial para baterías de Li-ion están disponibles. Además, estos no se pueden aplicar directamente a las baterías de Li-S, debido principalmente a la baja recuperación de materiales

dado el alto porcentaje de componentes orgánicos (plástico, electrolito, separadores, etc.) y el desempeño económico insatisfactorio dado el bajo número, grado y valor de los productos recuperados (Chen et al., 2015) (Deng et al., 2017). Por lo tanto, la masa total de los materiales recuperados, aparte de los materiales del electrodo, debe ser aumentada para hacer rentable el proceso de reciclaje. Esto puede realizarse a través de la destilación suave de sales de litio y disolventes orgánicos, que son componentes de alta energía y productos químicos consumidos en la etapa de producción, contribuyendo a una parte importante de aproximadamente el 15% al 25% de los costes totales de la fabricación de las celdas. El innovador proceso de destilación térmica de vacío suave para estos dos componentes puede aumentar significativamente los ingresos de los materiales recuperados. En consecuencia, se requiere un estudio sobre los disolventes y sales usados en las celdas Li-S, particularmente en prototipos, para mejorar la eficiencia del reciclaje. Estos estudios se centran en simulaciones termoquímicas de los procesos de destilación y diseño de la extracción de líquidos y de las instalaciones de destilación de vacío fraccionado. Proporcionar una segunda vida y los procesos de reciclaje avanzados, como enfoques a tener en cuenta, puede ayudar a mejorar la sostenibilidad de las baterías Li-S. Actualmente, la industria automotriz tiene que considerar la acumulación de coste de aproximadamente el 10% del coste total de la batería sólo para la eliminación final de final de vida (> 3 € / kg). Con la implementación de la segunda vida y la recuperación de materiales, esto puede convertirse en un valor de mercado positivo.

Se considera teóricamente que las baterías de Li-S tienen un menor impacto ambiental debido al uso del azufre, que es un elemento relativamente abundante en la Tierra, así como un residuo en muchos procesos industriales, lo que hace de él un material, que además de no presentar un destacado impacto ambiental ni toxicidad, es relativamente barato (Peled et al., 2017b). No obstante, esta ventaja potencial no se evalúa plenamente en la mayor parte de la bibliografía disponible sobre esta tecnología. Aunque hay un gran número de artículos que analizan las baterías de Li-ion desde una perspectiva ambiental, difícilmente se encuentra el mismo tipo de información para el Li-S. Cabe señalar que en todas las referencias bibliográficas aquí expuestas se ha aplicado la metodología de análisis del ciclo de vida (ACV), ya que permite una caracterización holística del rendimiento ambiental de las baterías. Para una evaluación ambiental coherente, el ACV debería definir condiciones límites claras para delimitar el alcance del análisis y luego considerar todos los pasos dentro de él, como la adquisición de materias primas, el consumo de energía para producir piezas, el transporte, etc.(ISO 14040:2006, 2006). Los estudios de ACV pueden entonces cubrir las etapas del ciclo de vida hasta la producción de la batería (estudios de principio a puerta de fábrica) o su ciclo de vida completo, incluyendo la fase de uso y el final de la vida (principio a fin).

Se considera que los estudios de evaluación del ciclo de vida aportan gran valor al analizar el posible impacto de avanzar hacia una infraestructura de transporte electrificada (Comisión, s.f.). La metodología de ACV ha sido designada como el enfoque más adecuado para comprender en detalle el desempeño ambiental de los servicios y productos y es la base para proporcionar productos diseñados ecológicamente (Manhart y Graulich, 2017).

Los estudios de ACV de los VE se han centrado en categorías de impacto, como el cambio climático y la demanda de energía. Esto se debe a que la composición del mix eléctrico presente en la red eléctrica tiene una gran influencia en el resultado general del VE, por lo que la descarbonización de la mezcla de la red conducirá a nuevas mejoras en el impacto ambiental del VE. En la misma línea, las mejoras en la autonomía de conducción y la eficiencia de la batería también llevarán a un menor impacto ambiental. A pesar de que muchos esfuerzos se han centrado en el análisis de la fase de utilización del VE, los componentes, como sus baterías, que generalmente utilizan materiales escasos y preciosos, presentan preocupaciones ambientales que también deben evaluarse. Por lo tanto, el uso de un enfoque de ACV contribuye a dar una visión más completa de las cargas ambientales causadas por los VE y, más específicamente, por sus baterías y sistemas asociados.

Además, cuando se trata de los impactos de los VE, es un hecho que las baterías desempeñan un papel relevante en el impacto ambiental de los vehículos. Por consiguiente, su uso en el vehículo

y sus posibles usos después de su "primera" vida es un desafío (y una oportunidad) que los fabricantes de automóviles deben afrontar para cumplir con los principios de la economía circular y las directivas europeas relativas a la economía circular (Comisión Europea, 2019).

Se ha visto que el impacto ambiental de las baterías de Li-ion reales es responsable de casi la mitad del impacto ambiental total de la fabricación de los VE. Entonces, durante la fase de uso, el impacto ambiental del VE depende fuertemente del mix eléctrico del país donde se utilizan las baterías (Zackrisson et al., 2010),(Canals Casals et al., 2017b) y de la vida útil de la batería.

En relación a estudios que analizan el comportamiento ambiental de las baterías, la literatura muestra un gran número de estudios, entre ellos algunos que se centran en la fase de de fabricación de los materiales utilizados para sus diferentes componentes. En particular, para producir materiales para el cátodo para las baterías de Li-ion, Dunn et al. indicaron que el consumo de energía era considerablemente diferente en función de la tecnología de las baterías de Li-ion. En su estudio, los cátodos de LCO eran los que tenían un mayor consumo de energía durante la fase de fabricación, seguidos por los cátodos de LFP que consumían la mitad de la energía necesaria para la producción de cátodos de NMC. (Dunn et al., 2014). Análogamente, el organismo de protección del medio ambiente de los Estados Unidos (Amarakoon et al., 2013) estudió el impacto ambiental de las baterías de vehículos eléctricos LCO, LFP y NMC declarando que los materiales de los cátodos NMC requerían un consumo de energía primaria entre 1,4 y 1,5 veces mayor que las otras dos tecnologías. Sin embargo, en contraste con el análisis de Dunn y otros, este estudio no sólo estudió la cantidad de energía necesaria para construir estos cátodos, sino que también analizó las etapas de extracción, procesamiento y fabricación de los materiales, indicando que las baterías de NMC utilizan metales raros como el cobalto y el níquel que conllevan un alto impacto de toxicidad para el ser humano en comparación con las otras dos químicas que utilizan manganeso y hierro (Kang et al., 2013).

Aunque era común analizar el impacto ambiental sólo en relación con las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) tomando como indicador clave los kg de CO<sub>2</sub> equivalente emitidos, hoy en día, la mayoría de los estudios ambientales consideran categorías de impacto adicionales,

como el potencial de agotamiento de los materiales, la toxicidad y el agotamiento de los recursos fósiles, entre otros.

Dentro de estos enfoques recientes la literatura coincide en que las baterías de LFP y NMC tienen un impacto ambiental menor que otras tecnologías de Li-ion. De hecho, las NMC se desempeñan mejor en algunas de las categorías de impacto ambiental mientras que la LFP lo hace en otras, teniendo un impacto total general similar (Messagie et al., 2015), salvo por el estudio de Hawkins et al. que consideró que el impacto de las baterías de LFP y NMC era similar (Hawkins et al., 2013).

Por lo tanto, las baterías de Li-ion NMC podrían considerarse como la tecnología de Li-ion menos contaminante (Hawkins et al., 2012) (Hawkins et al., 2013) y que se utiliza generalmente en la mayoría de los modelos de VE. Por lo tanto, en dicho estudio se considera que la tecnología de NMC para el análisis ambiental es una buena opción representativa (y conservadora) de las baterías de Li-ion al compararla con la tecnología de Li-S dentro de una perspectiva de VE.

Esto es exactamente lo que Deng et al. hicieron en su estudio: compararon el Li-S contra las baterías de Li-ion de NMC (Deng et al., 2017).

En este trabajo, se desarrolló un modelo integral utilizando la metodología del ACV para comprender los impactos ambientales a lo largo de todas las etapas del ciclo de vida de las baterías Li-S para VE, con una capacidad de 61,3 kWh, unos 279 kg de peso y capaz de alimentar un VE de tamaño medio durante 320 km y de esta manera igualar o superar las prestaciones actuales de las baterías de Li-ion. Del estudio de ACV se extraen las siguientes conclusiones: los impactos ambientales relativos al consumo de recursos son debidos principalmente a la construcción del *battery pack*.

Materiales como el tiosulfato de sodio y el cloruro de hidrógeno son los consumos materiales más significativos. Desde un punto de vista de consumo de energía primaria, la fase de uso, como es de esperar, el consumo de electricidad para alimentar la batería representa el 71% de la energía consumida, seguido por la fabricación de la batería (22%) y de la elaboración de los materiales de la batería (7%). El consumo intensivo de energía durante la fabricación de la batería se encuentra principalmente en el proceso de secado de electrodos por evaporación y en el acondicionamiento de la sala seca para la fabricación de las diferentes celdas. Los resultados muestran claramente que la batería Li-S es una tecnología más respetuosa con el medio ambiente que, por ejemplo, una batería NCM-Graphite convencional con un 9% y un 90% menos impactos en la mayoría de las categorías de impacto. En concreto para la batería de Li-S se emiten 158 g CO<sub>2</sub> eq /km mientras que en la batería de NCM este valor es de 174 g CO<sub>2</sub> eq/km. Cabe destacar que estos valores son los obtenidos utilizando un mix eléctrico especialmente desfavorable como es el mix eléctrico chino. De hecho, estos valores serían claramente inferiores si se considerase un mix eléctrico medio europeo, donde la prevalencia de energías renovables es mayor. Por este motivo, el estudio debe ser contrastado por un análisis de incertidumbre y sensibilidad que en dicho estudio no incluye la variación debida a la utilización de diferentes mix eléctricos que se podrían dar en el caso en el que las baterías, o componentes de las mismas, se fabricasen en países con mix eléctricos más favorables desde un punto de vista ambiental. En la Figura 10 se presentan sus resultados de fabricación de baterías por categoría, tomando el mismo orden de magnitud, incluyendo el método ReCiPe para la caracterización de las categorías de impacto, según el estudio realizado por Deng (Deng et al., 2017) (Goedkoop and Huijbregts, 2013).



Figura 10. Comparación del ciclo de vida de los impactos entre el Li-S y los battery packs de NCM (Deng et al., 2017).

La Figura 10 muestra los resultados de la comparación de las baterías de iones de litio Li-S y NMC. Las diferencias más relevantes se encuentran en la categoría de impacto del Potencial de Toxicidad Humana (HTP), en la que las baterías de Li-S obtienen un valor 85% menor, seguida de la categoría del Potencial de Escasez de Minerales (MDP), con una reducción del 74%. El Potencial de Calentamiento Global (GWP) y el Potencial de Agotamiento de los Recursos Fósiles (FDP) tienen una disminución de impacto menor alrededor del 20%.

De este estudio se puede deducir que las baterías de Li-S tienen un menor impacto ambiental en comparación con las de NMC. En primer lugar, las baterías de Li-S presentan un menor GWP en un 20% en comparación con las baterías de Li-ion de NMC, pero sus principales contribuciones se encuentran en las enormes reducciones del agotamiento de los recursos y la toxicidad para los seres humanos. Aunque los resultados podrían ser menos favorables si se compararan las baterías de Li-S con las de LFP o NMC, esta reducción extrema las coloca en una posición más favorable. Además, hay que tener en cuenta que las baterías de Li-S se encuentran todavía en fase de prototipo y ensayo, lo que implica que todavía no hay procesos de fabricación industrializados y, en consecuencia, la incertidumbre del análisis ambiental para el Li-S es bastante mayor que la de las baterías de iones de litio.

Otro aspecto que debe destacarse con respecto a las baterías de Li-S es la posible formación de gases de H<sub>2</sub>S y SO<sub>2</sub> en determinadas condiciones de funcionamiento, lo que es altamente venenoso y provoca graves complicaciones para la salud y eventualmente la muerte en concentraciones superiores a 1000 ppm. Este gas podría generarse cuando las celdas de Li-S alcanzan una temperatura superior a los 230 °C (fuga térmica). Donghai Liu y otros han desarrollado una nueva solución para transformar los gases H<sub>2</sub>S y SO<sub>2</sub> en nanopartículas de azufre dispersas en el agua, que no son contaminantes. Tanto el H<sub>2</sub>S como el SO<sub>2</sub> tienen un alto contenido de azufre (94% en peso para el H<sub>2</sub>S y 50% en peso para el SO<sub>2</sub>). Estos dos gases, con un método apropiado, pueden convertirse en materiales útiles para una batería de Li-S de alta eficiencia (Liu et al., 2017). A pesar de los alentadores resultados de esta investigación, todavía no está claro si esto puede aplicarse en las baterías de Li-S para VE. Por esta razón, aunque la formación de este gas es muy improbable, la carcasa de las baterías de Li-S debería ser capaz de asegurar las condiciones de sellado adecuadas para evitar que este gas se filtre durante las pruebas o en las fases de funcionamiento.

A pesar de las lagunas que el estudio mencionado puede tener, se trata de un análisis muy valioso para poder tener una primera impresión de los beneficios ambientales que pueden representar la introducción de las baterías de Li-S. Sin embargo, es necesario realizar un número mayor de estudios, focalizado en una producción a nivel europeo y considerando también diferentes opciones de configuración de las celdas para poder demostrar de manera más completa dichos beneficios.

Arvidsson et al (Arvidsson et al., 2018) focaliza otro estudio en el análisis de las baterías de Li-S bajo la perspectiva ambiental. En su estudio, se consideró un análisis de ciclo de vida de la "cuna a la puerta" sobre una batería de Li-S. El hecho de centrarse únicamente en las etapas iniciales del ciclo de vida de la batería y no en la etapa de uso y fin de vida es debido a la falta de datos correspondientes al rendimiento de la misma. La idea del estudio era comparar bajo un punto de vista ambiental celdas fabricadas con la tecnología de Li-S contra celdas realizadas con tecnología de Li-ion. El estudio demostró como las celdas de Li-S mejoran el perfil ambiental respecto a las de Li-ion en categorías como el consumo de energía total o el potencial de calentamiento global, debido, principalmente, a que las celdas de Li-S requieren menos energía en su fabricación y además esta se obtuvo a partir de fuentes renovables.

En conclusión, a partir de estos estudios iniciales, se puede sugerir que las baterías de Li-S presentan un menor impacto ambiental en comparación con las de Li-ion y que todavía hay margen para mejorar una vez que la tecnología de Li-S se convierta en una fabricación a escala comercial e industrial.

Por otro lado, no se puede obviar la necesidad de que las baterías de Li-S lleguen a ser competitivas desde un punto de vista económico. Como se ha indicado, la batería es el principal obstáculo para la competitividad del VE, ya que su coste de fabricación representa alrededor de 30 a 40% del precio final del VE (Casals et al., 2015) lo que deriva en un importante aumento de los costes del VE para el consumidor final. Para resolver este hándicap, los fabricantes de automóviles utilizan diferentes estrategias destinadas a impulsar la compra de VE. Por ejemplo, Renault y Nissan ofrecían un servicio de renting de la batería, reduciendo el precio de venta, otras empresas, como la joint venture 4R-energy ("Products \_ 4R ENERGY 4R Energy Corporation," n.d.), se centran en las estrategias de segunda vida de la batería para obtener ingresos por la venta de la batería o por los beneficios obtenidos de esta ampliación de la vida, con el objetivo de bajar el precio del vehículo suponiendo una recuperación de las baterías y una posterior venta en segunda vida. Esta última opción es la analizada en el trabajo (Casals et al., 2015), y que parte de la suposición de que las baterías no son consideradas apropiadas para fines de tracción una vez que alcancen SoH del 80% (Wood et al., 2011). El estudio de la segunda vida de una batería para VE no puede ser disociado del rendimiento de la batería durante su uso en el vehículo, la seguridad de la batería al final de la vida, y una comprensión precisa de la pérdida de capacidad (Casals and García, 2016).

En el caso de aplicaciones de segunda vida, las principales contribuciones al impacto ambiental son la vida útil de la batería, la fuente de energía y la eficiencia del sistema:

- Vida útil: la duración de la batería depende de los materiales presentes en la batería y de los requisitos de la aplicación. Cuanto menor sea la duración de la batería, tanto en su aplicación en el VE como en su segunda vida, mayor será su impacto medioambiental.
- Fuentes de energía y eficiencia del sistema: la composición del mix eléctrico y las emisiones debidas a la generación eléctrica es un factor clave para determinar la sostenibilidad ambiental del sistema.(Canals Casals et al., 2015)

Hay tres opciones para manejar el final de las baterías de Li-ion del uso del vehículo: remanufactura, reutilización y reciclaje. Diferentes estudios calculan la viabilidad y los costes asociados a estas actividades (Gaines and Cuenca, 2000), (Ahmadi et al., 2014) y (Foster et al., 2014)(Ahmadi et al., 2014).

En general, la estrategia de reutilización (y por lo tanto, la preparación de la batería para la segunda vida) requiere más tiempo y más esfuerzos. Además, la manipulación de los elementos dentro del *battery pack* hace que muchos de ellos no puedan ser reutilizados y por lo tanto se generan más residuos, así como la necesidad de reemplazarlos por unos nuevos (Canals Casals and Amante García, 2016).

Es necesario también conocer concretamente el estado de salud de la batería y por lo tanto se requiere poder acceder al sistema de control de comunicaciones de la batería y poder caracterizarla. Sin embargo, esta información suele estar en manos del fabricante de las baterías o de los vehículos y suele ser confidencial.

Estas dificultades podrían ser superadas o, al menos, reducidas si en el momento de plantear el diseño del *battery pack* se tuviese en cuenta que esta puede ser reutilizada en otra aplicación.

Es por lo tanto necesario realizar un estudio de ecodiseño que tenga en cuenta la disminución del impacto ambiental para la primera vida y también para la para segunda vida. Sin embargo, si para las batería de Li-ion se ha podido comprobar la viabilidad económica y técnica para las aplicaciones de segunda vida, no está todavía claro si esta viabilidad es transferible a las baterías de Li- S dadas sus condiciones de trabajo, el alargamiento de su vida útil, el desconocimiento de su envejecimiento y el SoH al final de su primera vida en el VE.

#### 2.4 Utilización de baterías en segunda vida

Se prevé que la comercialización de vehículos eléctricos (de carretera), incluidos los vehículos BEV, HEV, PHEV, aumentará en todo el mundo en los próximos años, en respuesta a las preocupaciones mundiales sobre las emisiones de CO<sub>2</sub>, la calidad del aire en las zonas urbanas y la seguridad energética ("Cleantech," n.d.). En 2018, el total de las existencias mundiales de vehículos eléctricos de todas las clases era de casi 6 millones. Para 2030, la Agencia Internacional de la Energía (IEA) estima que este número habrá alcanzado entre 130 y 250 millones ("International Energy Agency," n.d.).

Esto, a su vez, ha llevado a un rápido aumento de la demanda de baterías de tracción, actualmente cubiertas por la tecnología Li-ion. Sin embargo, este aumento de demanda presenta desafíos. Las baterías de iones de litio son el componente clave de los vehículos eléctricos y la ampliación de la producción de vehículos eléctricos aumentará la demanda de materiales críticos contenidos en los cátodos de las baterías de iones de litio, principalmente cobalto, litio, manganeso y níquel Figura 11. La eliminación de las baterías de iones de litio usadas en vertederos conlleva a un importante peligro ambiental, además del desperdicio de la capacidad de almacenamiento restante y los metales de tierras raras que contienen las baterías ("Cleantech," n.d.).



Figura 11. Concentración de la extracción y el refinamiento de materiales clave para las baterías de iones de litio. (Fuente: ("International Energy Agency," n.d.)

El aumento del parque de baterías utilizadas para VE se traducirá en un aumento de residuos, que se producirán después alcanzar su fin de la vida útil (EoL) en los vehículos. Según las directivas europeas (Directiva 2000/53/CE sobre vehículos al final de su vida útil y Directiva 2006/66/CE sobre baterías)(Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, 2006) (Cee and Del, 1997), las baterías deben ser recogidas y recicladas; sin embargo, su capacidad residual (que suele variar entre el 70% y el 80% de la capacidad inicial) podría utilizarse en otras aplicaciones antes del reciclado.

Los objetivos de investigación e innovación relacionados con la Medida clave 7, "Llegar a ser competitivos en el sector mundial de las baterías para impulsar la movilidad electrónica" del Plan Estratégico Europeo Integrado de Tecnología Energética (Fajar, 2015) que forma parte del conjunto de medidas de la Unión Europea en materia de energía (European Commission, 2015) entre otros temas, también tienen en cuenta el tema de la "segunda vida" y el reciclaje, centrándose en las baterías de iones de litio.

Aunque el término "segunda vida" no está definido actualmente en la Directiva sobre baterías ni en ninguna de las diversas directivas sobre residuos, ésta se ajusta tanto a la jerarquía de gestión de los desechos (es decir, prevención, preparación para la reutilización, reciclado, otro tipo de recuperación, eliminación) como a lo establecido en la Directiva marco sobre residuos 2008/98/CE ((UE, 2008)) y el plan de acción de la Comisión Europea sobre economía circular de 2015 (CE, 2015c) y (Comisión Europea, 2020)), especialmente en lo que respecta a las medidas sobre la vida útil y la mejora de los flujos de materias primas. Actualmente, la European Environment Boureau (EEB) pide asegurar de que las baterías de litio sean fáciles de renovar, reutilizar y mantener durante el mayor tiempo posible (Regulation, 2019) ("Eurobat," n.d.). De hecho, esta opción de EoL puede mantener el valor añadido de los productos durante el mayor tiempo posible y reducir al mínimo los desechos. Los recursos se mantienen dentro de la economía cuando un producto ha llegado al final de su vida útil, de modo que pueden volver a utilizarse productivamente y, por lo tanto, crear más valor (Bobba y otros, 2018). Además de la necesidad de reducir la cantidad de residuos derivados del uso previsto de las baterías de los vehículos eléctricos, el alto coste de las baterías se considera un factor limitante en la venta de los vehículos eléctricos (Canals Casals et al., 2014).

En el caso de las baterías de VE, una buena aproximación es el kilometraje esperado asociado a la vida útil de la batería y su capacidad para retener una buena parte de su capacidad inicial (normalmente el 80%). Las baterías de iones de litio contenidas en los vehículos están diseñadas para una vida útil de aproximadamente 10 años, a fin de satisfacer las exigentes necesidades de los vehículos. Sin embargo, esas baterías siguen conteniendo al menos el 70-80% de su capacidad total y hasta 10 años adicionales de funcionamiento después de que dejan de ser aptas para los vehículos, lo que las convierte en candidatas principales para aplicaciones estacionarias. Los vehículos eléctricos vendidos hasta el año 2020 podrían proporcionar entre 120 y 549 GWh de capacidad de almacenamiento de energía para 2028, lo que representa una cantidad significativa de capacidad de almacenamiento que es a la vez eficaz en función de los costes y más respetuosa con el medio ambiente que las baterías de plomo-ácido. La bibliografía disponible sugiere que la química moderna de iones de litio para baterías de VE puede soportar una degradación de 1.000 ciclos (Warner, 2015).

Suponiendo una capacidad de batería de 35 kWh y un consumo medio de 0,2 kWh/km sugiere que este umbral de vida útil del ciclo no se alcanzaría en los primeros 175.000 km de conducción e indica que la vida útil de la batería es compatible con la vida útil prevista para un automóvil (International Energy Agency., 2019).

Muchas empresas, como el Grupo Renault, Nissan y Toyota, están probando la viabilidad económica y operativa de diferentes aplicaciones.

- Nissan ha estado trabajando en este sector desde hace una década con actividades que incluyen:
  - La creación de una empresa conjunta, llamada 4R Energy, con Sumitomo en 2010 para reutilizar las baterías de vehículos eléctricos. En 2014, 4R Energy desarrolló e instaló un sistema de 600kW hecho con baterías Nissan Leaf en una granja solar de 10MW en Japón ("4R Energy," n.d.).

- Recientemente, Nissan se asoció con EDF Energy para probar el uso de baterías de segunda vida para apoyar la generación in situ y la gestión de la demanda y crear fuentes de ingresos adicionales ("Nissan- Utility dive," n.d.).
- 2) El grupo Renault, The Mobility House, Mitsui y Daimler han creado una empresa conjunta en Alemania para construir un proyecto de almacenamiento de baterías de 20MW utilizando 2.000 baterías de vehículos eléctricos de segunda mano. La capacidad se utilizará como gestión de la carga y como energía de reserva ("Mitsui," n.d.).
- 3) En 2018, Toyota anunció una asociación con Chubu Electric Power para construir un sistema de almacenamiento de baterías a gran escala que reutilice las baterías al final de la vida útil de los vehículos eléctricos de Toyota. Chubu podrá utilizar la capacidad de almacenamiento de 10.000 kW para compensar los desequilibrios entre la oferta y la demanda en la red. Además, las dos compañías explorarán formas de reciclar eventualmente las baterías ("Toyota," n.d.).
- 4) Beeplanet Factory, una empresa fundada en 2018 que desarrolla sistemas de almacenamiento de energía estacionarios de 4-12kWh a partir de baterías de vehículos eléctricos al final de su vida útil, se convirtió recientemente en la primera empresa española en ser aceptada en el programa de autopistas de InnoEnergy. La empresa trabaja con los fabricantes de equipos originales para recoger las baterías y ha encontrado un mercado final con las empresas de energía que buscan sistemas sostenibles de almacenamiento de energía distribuida. ("Beeplanet," n.d.).
- 5) A nivel local, el proyecto SUNBATT ("SUNBATT," n.d.), con SEAT, Endesa, IREC y CIRCE como socios, e estudia y monitoriza el comportamiento de cuatro baterías de Liion de segunda vida de vehículos eléctricos conectadas a una micro red de distribución con placas solares y cargadores eléctricos. SUNBATT está instalado en un contenedor de 15 metros cuadrados que incorpora cuatro baterías de vehículos eléctricos conectadas a una micro red. El sistema completo incluye, además de las baterías, unas placas solares de 14 kW de potencia de generación, tres puntos de carga eléctricos y la conexión a la

red de distribución eléctrica. Un software instalado en un ordenador en el interior del contenedor se encarga de la toma de decisiones utilizando algoritmos inteligentes en los que intervienen diferentes parámetros con los que decidir en qué dirección dirigir los flujos de energía. La energía que generan las placas solares puede almacenarse en las baterías, volcarse en la red o consumirse directamente en la carga de vehículos eléctricos con el objetivo de ahorrar en la factura y lograr un consumo inteligente.

6) Más recientemente, en 2019, un paquete de trabajo del proyecto REFER, (FEDER, Ris3Cat, Comunitat Energia, COM15-1-0008) ha previsto la instalación de una batería de segunda vida de Renault en una biblioteca pública como sistema de almacenamiento energético en soporte de las placas fotovoltaicas instaladas ("REFER," n.d.)

Todas estas aplicaciones se han realizado con baterías de Li-ion. En el estado actual de desarrollo de las baterías de Li-S, es difícil estimar las aplicaciones más adecuadas para este tipo de batería. Por esta razón, en esta tesis se presentará la metodología que se utiliza para analizar las oportunidades de segunda vida para el Li-ion, ya que es necesario utilizar el mismo enfoque para las baterías de Li-S.

Las posibles aplicaciones de las baterías Li-S de segunda vida se centran en usos estacionarios como servicios de almacenamiento de energía. Entre todos los usos posibles, se han preseleccionado los cuatro siguientes, ya que pueden ser más representativos y es probable que se apliquen a medio plazo, ya que ya se han estudiado para las baterías de iones de litio.

- Baterías de Li-S de segunda vida para proporcionar continuidad de suministro.
- Baterías Li-S de segunda vida para operaciones de afeitado de pico (peak shaving).
- Baterías Li-S de segunda vida para almacenamiento en aplicaciones de autoconsumo de energía renovable.
- Baterías Li-S de segunda vida para estaciones de carga rápida de VE.

El uso de baterías de segunda implica dar respuesta a un seguido de cuestiones. Mientras que la metodología para el Li-ion ya se han realizado algunas pruebas piloto en las que se han utilizado y ensayado estas baterías, no hay evidencia de la utilización de baterías de Li-S en segunda vida.

Esto es principalmente debido al hecho que, por el momento, no hay disponible ninguna batería para VE de Li-S. De todos modos, los siguientes asuntos deben ser resueltos también para esta química:

- ¿Cuáles son las aplicaciones más rentables de la segunda vida? (enfoque tecnoeconómico, investigación de escenarios de negocios y oportunidades de mercado)
- ¿Cómo reutilizar las baterías en aplicaciones de segunda vida: construyendo baterías de baterías: homogéneas y/o heterogéneas?
- ¿Cómo se degradarán las baterías en la aplicación de segunda vida?
- ¿Cuál es la duración prevista de las baterías en la aplicación de segunda vida?
- ¿Cuál sería la tasa de fallo de las baterías en la aplicación de segunda vida?
- ¿Cuáles son los principales mecanismos de degradación en las aplicaciones de segunda vida?

La respuesta a todas estas preguntas conducirá a una identificación adecuada de las aplicaciones de segunda vida más apropiadas. Además de las cuestiones técnicas, es necesario desarrollar un mercado de la segunda vida que facilite la recogida, caracterización, reutilización y recomercialización de las baterías de la primera vida. Para ello se requiere la participación de diferentes interesados: fabricantes de automóviles, logística segura, fabricantes de baterías, usuarios potenciales de baterías de segunda vida.

En los capítulos 4 y 6 se determinarán, en función de los resultados obtenidos, las aplicaciones de segunda vida potencialmente más idóneas de utilización de baterías de Li-S.

# Bloque II: Metodología

### 3. Metodología

Tal y como se ha indicado, los objetivos de esta tesis se focalizan en analizar la viabilidad de las baterías de Li-S como alternativa a las baterías actuales de Li-ion, centrándose sobre todo en los aspectos ambientales y de viabilidad de su utilización en una segunda vida.

Para alcanzar dichos objetivos, se han realizado diferentes tipos de análisis en los que intervienen metodologías específicas para cada uno de ellos, tal y como se indica en la Figura 12.



Figura 12. Análisis desarrollados en la tesis

Estas acciones responden a la necesidad de aplicar los conceptos de un modelo de Economía Circular (EC) para poder ofrecer a la sociedad de una tecnología (en este caso, las baterías de Li-S) durables en el tiempo, de bajo impacto ambiental, reutilizable y reciclaje. La EC tiene como objetivo redefinir el crecimiento, centrándose en los beneficios positivos para toda la sociedad. Implica disociar gradualmente la actividad económica del consumo de recursos finitos, y prevenir los residuos que se pudiesen generar dentro del sistema. Respaldado por una transición a las fuentes de energía renovables, el modelo circular construye un capital económico, natural y social (Figura 13).

El enfoque de economía circular se basa en tres principios:

- 1. Prevenir los residuos y la contaminación
- 2. Mantener los productos y materiales en uso
- 3. Regenerar los sistemas naturales

Uno de los principales promotores del concepto de Economía Circular es la Fundación Ellen McCarthur (The Ellen MacArthur Foundation, 2018). En una economía circular, la actividad económica construye y reconstruye la salud general del sistema. El concepto reconoce la importancia de que la economía funcione eficazmente en todas las escalas: para las empresas grandes y pequeñas, para las organizaciones y los individuos, a nivel mundial y local.



Figura 13. Esquema de los flujos de materiales y energía en un sistema circular (Fuente: (Meloni et al., 2018)

La transición hacia una economía circular no sólo equivale a ajustes destinados a reducir los efectos negativos de la economía lineal. Más bien, representa un cambio sistémico que crea una capacidad de recuperación a largo plazo, genera oportunidades comerciales y económicas y proporciona beneficios ambientales y sociales.

El modelo distingue entre ciclos técnicos y biológicos. El consumo se produce sólo en los ciclos biológicos, en los que los alimentos y los materiales de base biológica (como el algodón o la madera) están diseñados para retroalimentar el sistema mediante procesos como el compostaje y la digestión anaeróbica. Estos ciclos regeneran los sistemas vivos, como el suelo, que proporcionan recursos renovables para la economía. Los ciclos técnicos recuperan y restauran productos, componentes y materiales mediante estrategias como la reutilización, la reparación, la remanufactura o (en última instancia) el reciclaje.

Cuando se trata de VE, es evidente que las baterías juegan un papel relevante en el impacto ambiental de los vehículos y, por lo tanto, su uso en el vehículo y los posibles usos después de su "primera" vida es un escenario que los fabricantes de automóviles deben enfrentar para cumplir con los principios de la economía circular y las directivas europeas.

En este aspecto, por un lado, esta tesis doctoral aborda la cuestión de definir el perfil ambiental de las baterías de Li-S para identificar cuáles aspectos relativos a su ciclo de vida implican un consumo mayor de materiales y recursos y si ellos pueden reintroducirse en el sistema. Por otro lado, teniendo en cuenta la necesidad de elongar la vida útil de los productos y su posible reutilización como medida para preservar los recursos naturales, esta tesis aborda la consideración de la reutilización de baterías de vehículos eléctricos una vez completan su vida útil en esta primera aplicación. De hecho, la reutilización en una aplicación estacionaria con requerimientos menos exigentes que en una aplicación móvil, permitiría alargar su vida útil y evitar la utilización de baterías nuevas para dicha aplicación.

La descripción de las metodologías empleadas para cada análisis se presenta en los apartados a continuación.

En primer lugar, se realizará el análisis de la evaluación medioambiental de la una batería de Li-S de 50 kWh. La realización de dicho análisis se ha realizado utilizando la metodología de Análisis de Ciclo de Vida (ACV).

Para la evaluación de la vida media de la batería y su envejecimiento, las celdas han sido sometidas a pruebas experimentales de ciclado y de envejecimiento en diferentes condiciones que representan una aceleración del envejecimiento.

El análisis de la viabilidad se ha realizado teniendo en cuenta, por un lado, la evaluación económica de los procesos de desmontaje de la batería, de manera experimental con una batería de Li-ion y se han estimado dichos costes para la batería de 50 kWh de Li-S. Por otro lado, se han realizado ensayos para determinar el estado de salud de la batería de Li-S para determinar las condiciones a las cuales accedería a la segunda vida en aplicación estacionaria.

#### 3.1 Metodología del Análisis de Ciclo de Vida

El ACV es una herramienta de evaluación del comportamiento ambiental de productos y servicios que contempla la cuantificación ambiental de todas las etapas del ciclo de vida y su cadena de valor incluidas en el objeto o servicio a analizar.

El concepto de ACV se enmarca dentro del concepto del "Environmental Life Cycle Thinking", un término que fue acuñado en los años 60 y 70 del siglo pasado (Baldo et al., 2005). Es a partir de los años 70 donde se pueden encontrar los primeros ejemplos de aplicación de la teoría de Life Cycle Thinking como soporte a la toma de decisiones en empresas americanas, con el objetivo de analizar y comparar materiales alternativos a lo largo de su ciclo de vida para una misma aplicación.

El ACV es una metodología que permite sistematizar la adquisición y generación de información para establecer criterios objetivos en la toma de decisiones hacia un desarrollo sostenible. Además, esta herramienta permite detectar de forma eficaz las oportunidades de mejora de todo el sistema, no limitándose únicamente a la instalación objeto de estudio, sino ampliando el análisis en etapas anteriores y posteriores. Aunque la consideración del impacto ambiental de un producto / proceso / servicio a lo largo de su ciclo de vida se remonta a la década de 1960, ha recibido un importante impulso en los últimos años (Hospido, 2005). La primera definición del ACV fue establecida por la Sociedad de Química y Toxicología Ambiental (SETAC) en 1993 quien la definió como un proceso objetivo para:

 (1) evaluar las cargas ambientales asociadas a un producto, proceso o actividad mediante la identificación y cuantificación del uso de materia y energía, así como de las emisiones liberadas al ambiente;

(2) analizar los impactos asociados a este uso de materia, energía y las correspondientes emisiones;

(3) identificar y llevar a la práctica estrategias de mejora ambiental.

La profundidad y amplitud de un estudio de ciclo de vida puede ser considerablemente diferente dependiendo del objetivo de un ACV particular (Baumann & Tillman, 2004). Existen dos normas que regulan los ACV creadas por la Organización Internacional de Normalización (ISO): ISO 14040 (Gestión ambiental - Evaluación del ciclo de vida - Principios y marco) e ISO 14044 (Gestión ambiental - Evaluación del ciclo de vida - Requisitos y directrices) [(ISO 14040:2006, 2006; ISO 14044:2006, 2006)]. Los ACV se estructuran en 4 etapas, que se muestran en la Figura 14:

- Definición de objetivos y alcance
- Análisis de inventario (Inventario de ciclo de vida, ICV)
- Evaluación del impacto del ciclo de vida (EICV)
- Interpretación de resultados



Figura 14. Estructura de un ACV según la ISO14040-44 :2006

#### 3.1.1 Definición del objetivo y del alcance

Según la norma internacional ISO 14041:2006, la definición de los objetivos y el alcance es la primera etapa de la metodología del ACV tiene una gran importancia puesto que en ella se concreta el motivo por el que se lleva a cabo el ACV y se describe el sistema objeto del estudio. Además, en esta primera etapa se determina la unidad funcional, los límites del sistema de estudio, la metodología de asignación de cargas empleada y las principales hipótesis.

#### **Objetivo del ACV**

En esta tesis doctoral, la aplicación de este análisis de ciclo de vida es el de caracterizar ambientalmente una batería de 50 kWh para vehículo eléctrico realizada con un cátodo en Li-S y construida virtualmente a partir del escalado de celdas botón fabricadas en los laboratorios del Institut de Recerca en Energía de Catalunya (IREC) ("IREC website," n.d.). Además de este objetivo general, el ACV de la batería de Li-S se centrará en la determinación de los aspectos ambientales más relevantes.

Por lo tanto, este ACV se centra en proporcionar el perfil ambiental de este tipo de baterías para determinar el impacto ambiental de este tipo de composición química.

#### Alcance del ACV

El alcance del estudio de ACV debe definirse correctamente para asegurar que su amplitud, profundidad y detalle sean los adecuados para la consecución del objetivo.

El alcance de este ACV es el definido en la definición "de la cuna a la tumba" y por lo tanto incluye todo el ciclo de vida de la batería de 50kWh, es decir, desde la extracción de las materias primas, la fabricación de los componentes, ensamblaje, su fase de uso en el vehículo eléctrico y su gestión final y reciclaje de las baterías.

Con el objetivo de dar un alcance internacional al estudio, se ha establecido que los datos harán referencia a un escenario de fabricación y de uso en Europa. Por este motivo, se utilizarán datos medios europeos en lo que se refiere a técnicas de fabricación o utilización de un mix eléctrico.

#### Definición de la Unidad funcional (UF)

El ACV debe ejecutarse teniendo en cuenta una unidad funcional, la cual cobra especial relevancia y debe ser escogida con sumo cuido si se trata de estudios de comparación. La unidad funcional es la definición cuantificada de la función del producto. Cuando se comparan dos sistemas o productos, su unidad funcional debe ser la misma para que la comparación sea válida. En la unidad funcional se establece la cuantificación de las funciones identificadas. Todos los datos del sistema (tanto consumos como emisiones) deben ir referidos a un flujo de referencia que dé respuesta a esta unidad funcional. Además, la unidad funcional permite la comparabilidad cuando se analizan distintos sistemas. Ésta puede ser de tipo físico (una unidad de producto) o bien funcional, es decir, que vaya referida a la función que desarrollan los productos o servicios a comparar.

El objetivo principal de este estudio es evaluar el rendimiento medioambiental de una batería de Li-S de 50 kWh para VE como resultado de la ampliación del rendimiento de celda de tipo botón de celdas de este tipo necesarias para construir esta batería de 50 kWh. Además, la batería (o baterías), una vez instalada en el vehículo, deberán poder funcionar durante 150.000 km. Estos requisitos definen la unidad funcional del ACV, que es **"la cantidad de baterías Li-S de** 

**50kWh necesarias capaces de operar durante 150.000 km**" Las operaciones y el acondicionamiento que deben realizarse sobre las baterías para que tengan una segunda vida en aplicaciones estacionarias, y la segunda vida en sí misma, se han considerado fuera del ámbito de este estudio, aunque serán objeto de una evaluación cualitativa en el capítulo 6 de esta tesis.

#### Límites del sistema

Los límites del sistema del ACV definen los procesos que se incluyen en el sistema y que van a ser analizados, tales como la extracción de las materias primas, la producción, el uso y los procesos de fin de vida. Hay cuatro opciones para definir los límites del sistema: de la cuna a la tumba, de la cuna a la puerta, de la puerta a la tumba y de la puerta a la puerta. La opción "de la cuna a la tumba" es la más abarcadora de todas, incluyendo la extracción de la materia prima a través de la producción, el transporte, el uso y el fin de vida del producto. El "de la cuna a la puerta" incluye el proceso de extracción de la materia prima y el proceso de producción solamente y se suele aplicar para determinar el impacto ambiental de la producción de un producto no presenta criticidades ambientales en su fase de uso o fin de vida (por ejemplo, no consume energía o no contiene elementos tóxicos que añaden complejidad a su gestión final. Por último, un ACV "puerta a puerta" analiza únicamente el proceso de producción (sin incluir la extracción de materias primas) y puede utilizarse para analizar los impactos de un solo proceso de producción.

El presente estudio se centra en el análisis de una batería de Li-S construida virtualmente a partir de celdas o baterías de tipo botón de Li-S y su ensamblaje ha sido escalado hasta una batería de 50 kWh. Los elementos que han sido analizados en este ACV responden a la evaluación "de la cuna a la tumba" y por lo tanto incluye la extracción de la materia prima, la fabricación de componentes y el ensamblaje de la batería. Para la fase de uso, se ha evaluado el consumo de energía durante su funcionamiento en el vehículo. La fase de fin de vida útil incluye las posibles operaciones de reciclaje y la recuperación de materias primas (Figura 15).


Figura 15. Límites del sistema

Para este estudio, los límites del sistema no incluyen las operaciones de transporte ni la fabricación del sistema de gestión de la batería (BMS), ni la producción de ningún otro componente del vehículo eléctrico.

# Requisitos de calidad de los datos

Los datos utilizados en el estudio de ACV deben cumplir una serie de requisitos en cuanto a precisión, integridad, coherencia y representatividad que aseguren una buena calidad (véase Tabla 3).

T (', 1	
Exactitud	Siempre que sea posible se mostrara la variabilidad de los datos utilizados.
Alcance	Se utilizarán medidas directas o bien se desarrollarán modelos basados en información básica sobre el proceso. Si esto no es posible, se utilizarán modelos procedentes de bases de datos comerciales.
Homogeneidad	La aplicación de la metodología del estudio será uniforme para todos los sistemas analizados
Reproducibilidad	Se describirán los métodos y los datos utilizados de manera que puedan ser reproducidos por parte de un profesional independiente
Integridad	Se pretende incluir todos los procesos relevantes de los diferentes tipos de baldosas cerámicas y que representen la situación específica de cada uno de ellos.
Coherencia	Para asegurar la coherencia sólo se utilizarán datos con el mismo nivel de detalle y desarrollados bajo las mismas consideraciones metodológicas.
Representatividad	Se procurará reflejar la población real de interés (ámbito geográfico, temporal y tecnológico)
- cobertura temporal	Se utilizarán datos con una antigüedad máxima de 10 años.
- cobertura geográfica	Se aplicarán modelos referentes al área geográfica de los procesos productivos (España y Europa).
- cobertura técnica	En la producción de cualquier material, fuente energética o utilidad se considerarán tecnologías actuales.

Tabla 3. Calidad de los datos utilizados en el estudio

Para cumplir con estos requisitos y asegurar que los resultados sean fiables, los datos primarios utilizados para la ACV se han obtenido de dos fuentes diferentes. Por un lado, se han utilizado datos reales directos de la producción de las celdas botón (composición y cantidades de los materiales utilizados para los ánodos, los electrolitos, los cátodos y otros componentes)) fabricadas en IREC, en combinación de datos experimentales obtenidos durante las pruebas de ciclado y vida de las baterías. Los datos relativos al tratamiento fin de vida de la batería se han obtenido directamente de la empresa ACCUREC (Accurec, n.d.), socia del proyecto HELIS (HELIS, 2016). Esta empresa se ha encargado de llevar a cabo las pruebas para la gestión final de las baterías y la recuperación de materiales.

Para los datos secundarios, así como para obtener información ambiental consistente, se han consultado las siguientes bases de datos:

- Para el escalado de celdas botón a una batería de 50kWh, se han utilizado los datos relativos a la carcasa teniendo en cuenta el software de modelización de baterías BatPaC (Nelson et al., 2012), tal como sugiere (Deng et al., 2017).
- La base de datos GaBi Professional (Thinkstep, 2020) y EcoInvent 3.5 (Ecoinvent Centre, 2020), incluida en la base de datos del programa informático GaBi. En el Inventario de Ciclo de Vida se documentarán las fuentes de la información utilizadas en cada caso.

El software GaBi Professional (Thinkstep, 2020), una herramienta diseñada para estudios de ACV que evalúa diversas categorías de impacto, se ha utilizado para apoyar la modelización de esta evaluación.

## Hipótesis generales del cálculo

Dado que la fase de utilización está incluida en el ámbito de este estudio, será necesario evaluar la cantidad de energía que consume la batería (o baterías) para recorrer los 150.000 km. El número de baterías necesarias se determinará teniendo en cuenta los resultados de las pruebas de envejecimiento de las celdas, que determinarán el número previsto de ciclos (carga y descarga) que pueden soportar antes de alcanzar el 80% y el 60% de su capacidad energética. La energía que debe ser entregada por la batería para cumplir con su función de permitir recorrer la distancia de 150000 km ha sido evaluada teniendo en cuenta las especificaciones dadas por el fabricante de automóviles que ha participado en el proyecto HELIS.

Para evaluar el número de baterías de 50kWh necesarias para satisfacer el requisito de los 150000 km y aproximadamente 1000 ciclos, se ha estudiado el rendimiento de una muestra de celdas botón mediante pruebas de ciclos a diferentes tasas de carga C y temperaturas. Junto con un análisis del envejecimiento a través del tiempo y se hace un ciclo, determinando cómo envejecen las celdas de Li-S y también para observar la evolución del rendimiento de la batería. Además, en la etapa de fin de vida (EoL) del ACV se determinará teniendo en cuenta la cantidad de energía de los viajes diarios evaluando su efecto en la batería. Además, el análisis de su rendimiento y estado de salud (SoH) en el EoL se tendrá en cuenta para ver si las baterías Li-S pueden seguir utilizándose en diferentes aplicaciones como escenarios de almacenamiento de energía estacionaria en una segunda vida, dependiendo del SoH de la batería después de su retirada del vehículo.

Las pruebas de envejecimiento de la tecnología Li-S se realizaron exponiendo las celdas de fabricación propia a pruebas de resistencia en condiciones de laboratorio en una cámara climática.

Tal y como se ha indicado anteriormente, el mix eléctrico utilizado para modelar el consumo energético durante la fase de fabricación y consumo de las celdas corresponde a la media europea EU-28 disponible en la base de datos de GaBi Professional (Thinkstep, 2020), que se muestra en la Figura 16.



Figura 16 Composición del mix eléctrico medio europeo

En el apartado correspondiente al inventario de ciclo de vida se indicarán hipótesis de cálculo o suposiciones para la elección de los datos específicos para cada elemento a analizar.

# 3.1.2 Inventario de ciclo de vida (ICV)

En esta etapa del ACV, se cuantifican las entradas y salidas del sistema para las etapas del ciclo de vida seleccionados según se ha especificado anteriormente. Esta etapa implica la recolección de datos y en un cuadro de Inventario del Ciclo de Vida (ICV).

Antes de validar un ICV, se deben completar tres pasos:

- Validación de los datos: los balances de masa o energía pueden utilizarse para validar los datos recuperados, así como para compararlos con datos similares.
- 2. Relacionar los datos con los procesos de la unidad.
- 3. Relacionar los datos con la unidad funcional.

El inventario del ciclo de vida del sistema global de productos es la suma de todos los inventarios del ciclo de vida de todos los procesos involucrados.

A continuación, se describen las celdas botón utilizadas en el análisis y como se ha procedido para su escalado para construir la batería de 50 kWh.

# Descripción de las celdas botón y de la batería

Las baterías de Li-S suelen tener un ánodo de metal de litio, un electrolito líquido orgánico y un compuesto de azufre cátodo. Para este estudio se ha utilizado un electrolito líquido que contiene sales de litio tales como Litio bis(trifluorometanosulfonilimida) (LiTFSI).

Las celdas botón de Li-S fabricadas en IREC son baterías con un cátodo que contiene un compuesto de sulfuro de carbono y un ánodo en metal de litio, donde el carbono se ha elaborado en el laboratorio utilizando nanofibras generadas con un proceso energéticamente muy intenso. La carcasa de la celda botón es de acero inoxidable. El electrolito utilizado es LiTFSi y el separador es una membrana en PP. Además, estas celdas contienen una junta hecha de PP, un separador realizado acero inoxidable, y un resorte también de acero inoxidable que permite a la celda ser presionada por la prensa. La Figura 17 muestra una fotografía del despiece de estas celdas botón.



Figura 17 Celdas botón en Li-S fabricadas en IREC

# Inventario

A continuación, se procede con el inventario de los consumos y emisiones derivados de la producción de las celdas botón y su escalado a batería de 50 kWh, para todas las etapas del ciclo de vida.

# Materiales y producción

El análisis del inventario proporciona una lista cuantificada completa de la energía y los materiales utilizados en todas las etapas del ciclo de vida de la batería de 50 kWh. Dado que la batería de 50kWh se ha construido de manera virtual a partir de los datos de las celdas botón reales, se ha partido del inventario de estas celdas botón para luego pasar a escalar los valores que corresponderían a una batería de 50kWh.

La composición de una celda botón se presenta en la siguiente Tabla 4, que incluye además las principales características.

Componente	Masa	Unidad
Ánodo ( <i>MA</i> <sub>CC</sub> )	0,0064	g
Cátodo ( <i>MC<sub>CC</sub></i> )	0,0078	g
Electrolito ( <i>MEl<sub>CC</sub></i> )	9,11	μl
Material activo (MAM)	0,026	g
Masa de la celda botón ( <i>TMCC</i> )	3,59	g
Capacidad (CCC)	3,3	mAh
Voltaje (V <i>CC</i> )	2,3	V
Capacidad por masa ( <i>CCC / MAM</i> )	128,4	Ah/kg
Densidad de energía gravimétrica (GED)	295,4	Wh/kg

#### Tabla 4. inventario de la celda botón

El escalado a una batería de 50 kWh a partir de las celdas botón se ha realizado teniendo en cuenta la densidad de energía gravimétrica (GED) y la relación entre la masa total y la masa activa empleada en las celdas botón. De esta manera, se han podido cuantificar la cantidad de material activo (electrolito, ánodo y cátodo) necesario para una batería de Li-S de 50kWh. El GED y la masa activa se han calculado utilizando las ecuaciones (1) y (2), respectivamente. A partir de los datos de laboratorio, la cantidad de electrolito en las celdas botón osciló entre 40 y 70 μl, que es una cantidad mucho mayor que la cantidad teórica requerida en celdas más grandes, que pueden llegar al menos a 6µl/mgS. Por lo tanto, considerando esta relación, en este ACV se estimó 9,11µl de electrolito como la cantidad para las celdas botón. La contribución de la variación de la cantidad de electrolito será analizada en el análisis de sensibilidad. De manera similar, la masa del ánodo de litio en las celdas botón experimentales fue excesiva y superior a la necesaria teóricamente, y para este ACV se ha considerado como si la cantidad requerida pudiera ser calculada considerando que el diámetro de la cinta de litio es el mismo que el del cátodo. Se ha considerado una relación de 1:1 de carbono a azufre con respecto al material activo del cátodo. Para el escalado de las celdas botón a la batería de 50kWh, se han utilizado las ecuaciones (3) y (4) para calcular la masa la masa del material activo, como se muestra en la Tabla 5.

$$GED = \frac{Ccc}{M_{AM}} \times Vcc \tag{1}$$

$$M_{AM} = M_{El\,cc} + M_{Acc} + M_{Ccc} \tag{2}$$

Factor de escala =  $\frac{1 \times 10^6}{M_{AM}} \times \frac{E_B}{GED}$  (3)  $M_{X_B} = M_{X_{CC}} \times \frac{Factor de escala}{1000}$  (4)

donde  $C_{CC}$  es la capacidad (mAh) de la celda botón,  $V_{CC}$  es el voltaje de la celda botón,  $M_{AM}$  es la masa (g) del material activo en la celda botón,  $M_{ElCC}$ ,  $M_{ACC}$  y  $M_{CCC}$  son las masas (g) de

electrolito, ánodo y cátodo en la celda botón,  $E_B$  es la energía (50 kWh) de la batería, y GED es la densidad de energía gravitacional (Wh/kg)  $M_{XB}$  (kg) y  $M_{XCC}$  (g) son las masas en kilogramos y gramos para X (electrolito, ánodo o cátodo) en la batería (B) y la celda botón (CC), respectivamente.

La cuantificación de la masa del contenedor exterior de las celdas de la batería, el separador, la carcasa del módulo, y el sistema de refrigeración se ha realizado teniendo en cuenta datos de literatura extraídos del estudio de ACV realizado con baterías Li-S (Deng et al., 2017). En este estudio de ACV se consideró el software BatPac del Laboratorio Nacional de Argonne (Laboratorio, s.f.) para calcular los valores de las masas de estos componentes. El software BatPac se empleó para adaptar los valores calculados para una batería de Li-ion a una de Li-S. De manera similar, los datos relativos al consumo de energía durante la fabricación de los componentes y el montaje de la batería se obtuvieron a partir de las estimaciones incluidas en (Deng et al., 2017a). Los datos relativos al escalado de la celda botón se reflejan en la Tabla 5.

Composición de la batería de	Cantidad	Unidades	Origen del dato
Li-S			
Ánodo ( <i>MAB</i> )	42,0	kg	Ecuación 4
Cátodo (MCB)	51,4	kg	Ecuación 4
Electrolito (MElB)	75,9	kg	Ecuación 4
Separador	6,9	kg	(Deng et al., 2017)
Contenedor de celdas	19,6	kg	(Deng et al., 2017)
Carcasa del módulo	22,6	kg	(Deng et al., 2017)
Sistema de refrigeración	27	kg	(Deng et al., 2017)
Carcasa del pack	41,8	kg	(Deng et al., 2017)
Consumo total de energía para la producción y ensamblaje	12016	MJ	(Deng et al., 2017)

Tabla 5. inventario para el escalado a batería de 50kWh

El diseño de los componentes y materiales de la batería, y su ensamblaje jugarán un papel importante cuando la batería llegue al final de su vida útil, ya que determinarán las operaciones que deben realizarse en la gestión de los desechos de este producto y el reciclado correcto y eficiente de los materiales (Belchi-lorente et al., 2015). Sin embargo, este aspecto relacionado con el ecodiseño de la batería no ha sido considerado en este estudio en profundidad, sino sólo la influencia de los materiales en el perfil ambiental general.

#### Utilización en el vehículo

Para evaluar la energía (electricidad de la red) consumida por la batería en la operación de carga durante su vida útil en el vehículo, en este estudio se ha considerado el dato que indica que los vehículos, de media, recorren unos 100.000 ó 150.000 km (Marmiroli et al., 2018). Este kilometraje total parece estar de acuerdo con las garantías que indican los fabricantes de automóviles, que son de unos 8 a 10 años y dentro de este rango de kilometraje (Neubauer et al., 2015). Para la cuantificación de los consumos eléctricos durante la fase de uso de la batería de 50kWh en el vehículo se han considerado los datos proporcionados por el fabricante de vehículos socio del proyecto HELIS (HELIS, 2016), tal y como se muestra en la Tabla 6.

Parámetro	Cantidad	Unidades	Origen del dato
Energía/km	0,2	kWh/km	(HELIS, 2016)
Ciclos totales a realizar por la batería	1000	ciclos	(HELIS, 2016)
Energía total almacenable en la batería	50	kWh	(HELIS, 2016)
Eficiencia deseada	85%	-	(HELIS, 2016)
Energía teórica/ciclo	30	kWh/ciclo	Calculado
Energía real/ciclo	42,5	kWh/ciclo	Calculado
Distancia total	150000	km	Calculado
Distancia/ciclo	150	km/ciclo	Calculado

Tabla 6. inventario para durante la fase de uso de la batería de 50kWh

Para determinar el número de baterías necesarias para satisfacer la función de recorrer 150.000 km, se han utilizado los resultados de las pruebas de envejecimiento de las celdas botón. Estas pruebas han sido llevadas a cabo en los laboratorios de IREC. Los detalles de los ensayos de envejecimiento de las celdas se describen con detalle en el capítulo 4.

# <u>Fin de vida</u>

Para el fin de vida de la batería de 50kWh se ha considerado que ésta es retirada del vehículo al final de su vida útil y que es gestionada para poder ser tratada con el objetivo de recuperar la mayor cantidad de materiales posible, así como evitar la producción de residuos peligrosos. Los datos para el tratamiento de las baterías de Li-S han sido proporcionados por los socios del proyecto HELIS (HELIS, 2016) que ha desarrollado un proceso de tratamiento para celdas de Li-S que cumple con la directiva 66/2006 de la Unión Europea (UE) (EUR-Lex, 2006). Esta directiva establece un requisito mínimo de eficiencia de reciclado para las baterías del 50% de la masa de las mismas.

El objetivo principal de un proceso de reciclado de baterías es reducir al mínimo el impacto negativo de las baterías residuales en el medio ambiente, evitando que metales pesados y los productos químicos tóxicos se liberen en el medio ambiente. El proceso de reciclado diseñado por ACCUREC(Accurec, n.d.) se muestra en la Figura 18.



Figura 18. Diseño del proceso de reciclaje por ACCUREC (Accurec, n.d.)

Las etapas del proceso de tratamiento de fin de vida de la batería se describen a continuación. En la descarga de la batería:

> Utilización de una solución conductora eléctrica (en este estudio, solución de KOH) para descargar las celdas de Li-S. Este es un período relativamente largo, comparado con las baterías de Li-ion que necesitan menos de 2 semanas.

En el tratamiento térmico al vacío:

- Debido a la enorme presión liberada por las baterías durante el tratamiento térmico, fue necesario considerar un fuerte choque de presión en la construcción de los equipos de tratamiento térmico (por ejemplo, utilizando un contenedor robusto).
- Debido a que las presiones de vapor del electrolito y el azufre son muy similares en el mismo rango de temperatura, éstos podrían evaporarse juntos a las celdas Li-S. Se identificaron la proporción de peso de azufre y se caracterizó el gas residual para determinar la pérdida de azufre en el gas residual.

- Para pirolizar completamente los orgánicos, los parámetros operativos del tratamiento al vacío fueron: temperatura >400°C, tiempo de retención > 1h, presión < 400 mbar.</li>
- Después del tratamiento térmico al vacío, los materiales sólidos seguían siendo reactivos. Por lo tanto, se añadió un paso de oxidación después del tratamiento térmico al vacío para desactivar completamente el material.
- La pérdida de peso de las celdas de Li-S en el tratamiento térmico es de aproximadamente 37% de su masa, lo que es mayor que la de las celdas de batería de Li-ion (10-25% de pérdida de masa), debido a la alta proporción de electrolitos.

En el tratamiento mecánico:

- Mediante la trituración, la separación magnética y el tamizado, se obtuvieron tres productos principales: escamas de acero, escamas de aluminio y polvo de masa activa.
- Las escamas de acero tienen una alta pureza y pueden ser alimentadas a las plantas de fabricación de acero para producir nuevo acero. El polvo de masa activa es conducido a un posterior hidrotratamiento para la recuperación de litio y otros elementos (Al, C). Las escamas de aluminio tienen una pureza relativamente baja. Podría ser utilizado para realimentar el remelter de aluminio y así producir nuevo metal de aluminio, o integrado en la fracción de masa activa y recuperado como Al(OH)3 en la etapa de hidrotratamiento.

En el hidrotratamiento de la masa activa:

- Del proceso de hidrotratamiento desarrollado se obtuvieron tres productos principales, a saber: 1) carbonato de litio, 2) polvo de carbono impregnado de S y 3) hidróxido de aluminio. Se obtuvieron subproductos como sulfuros de cobre y sulfato de sodio.
- La pureza del producto de carbonato de litio no alcanzó todavía el grado de batería (>99,0% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), debido principalmente al residuo de sodio. Pero era

apropiado para ser utilizado como aditivo en las industrias del vidrio y la cerámica. De lo contrario, podría seguirse un paso adicional de recristalización para reducir el contenido de impurezas hasta alcanzar el grado de batería Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

- El hidróxido de Al obtenido puede ser reintegrado en la ruta de producción de Al estándar para producir metal de Al virgen.
- El producto de polvo de carbón obtenido todavía contiene un considerable contenido de azufre (aprox. 9% S). Puede ser triturado para obtener pellets de carbono activado impregnado de azufre para la limpieza/adsorción del gas residual que contiene mercurio. O bien, puede ser reutilizado para el electrodo de batería Li-S, que probablemente necesite más refinamiento y pruebas en el futuro.

Los consumos y los productos durante todo el proceso de tratamiento de la batería se incluyen en la Tabla 7, referidos al tratamiento de una batería.

	Etapa del tratamiento	Cantidad	Unidades
	Desensamblaje		
Entrada	electricidad	6,61E+00	kWh
Salida	Carcasa metálica a reciclaje	9,14E+01	kg
	Resto de módulos a tratamiento	1,96E+02	kg
	Descarga		
Entrada	electricidad	2,47E-02	kWh
	КОН	1,58E-01	kg
Salida	Celdas descargadas	1,96E+02	kg
	Tratamiento térmico al vacío		
entrada	electricidad	9,78E+01	kWh
Salida	celdas pirolizadas	1,84E+02	kg
	Separación mecánica		
Entrada	electricidad	1,29E+01	kWh
Salida	Fracción cobre a recuperación	3,92E+00	kg
	Fracción aluminio a recuperación	2,55E+01	kg
	Fracción acero a recuperación	7,05E+01	kg
	Distancia de transporte de los metales a recuperación	1,00E+02	km
	material activo a hidrotratamiento	8,42E+01	km
	Hidrotratamiento		
Entrada	electricidad	8,14E+01	kWh
	$H_2O_2$	4,58E+01	kg
	NaCO <sub>3</sub>	1,22E+02	kg
	NaOH	5,90E+01	kg
	$H_2SO_4$	4,21E+01	kg
	agua	3,59E+01	kg
Salida	LiCO <sub>3</sub>	7,81E+01	kg

En resumen, del proceso de tratamiento de la batería se pueden obtener los siguientes cinco productos principales:

- 1) Escamas de acero
- 2) Escamas de aluminio
- 3) Carbonato de litio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)
- 4) Polvo de carbono (impregnado de azufre)
- 5) Hidróxido de aluminio

La eficiencia global del tratamiento y recuperación de materiales puede alcanzar entre el 51 y el 57% en peso, lo que está por encima del requisito legal (mínimo 50% en peso, especificado en la Directiva sobre Baterías 2006/66/EC. (EUR-Lex, 2006). A continuación se presentan las imágenes de los materiales que se han podido recuperar durante el proceso de recuperación (Figura 19) y las características de los mismos (

Tabla 8).





Figura 19. Materiales recuperados en el proceso de ACCUREC (de arriba abajo, de izquierda a derecha: acero, aluminio, carbonato de litio, polvo de carbono, hidróxido de aluminio)

Material obtenido	Pureza	Pureza (wt%)	Aplicaciones posibles
Escamas de acero	Alta	Fe+Ni+Cr=97,2% (Fe=67%, Ni=11,5%, Cr= 18,7%)	Feedstock para plantas productoras de acero
Escamas de aluminio	Baja	Al: 26%	Feedstock para plantas productoras de aluminio o en la recuperación de hidróxido de aluminio
Carbonato de litio	Media	Li2CO3: 81% NA: 4,6%	Aditivo para empresas de vidrio o, después de refinado, en la composición de electrodos para baterías
Polvo de carbono impregnado con S	Media	C: 89,3% S: 9,1%	Absorción de mercurio Después de refinado para electrodos de batería -
Hidróxido de aluminio	Media alta	Al: 14,1-21,3%	Feedstock para plantas productoras de aluminio

# Tabla 8. Pureza y aplicaciones de los materiales recuperados

# 3.1.3 Evaluación del impacto de Ciclo de Vida (EICV)

La evaluación de impacto tiene como propósito evaluar los impactos ambientales potenciales a partir de la utilización de los datos recopilados en la etapa de Inventario del Ciclo de Vida (ICV). Este proceso implica la asociación de los datos de inventario con las categorías de impactos ambientales específicos seleccionados y sus factores de caracterización de dichas categorías (ISO 14044, 2006). Este proceso se desarrolla normalmente en cuatro pasos, aunque los dos últimos son optativos (Clemente, G., et al, 2005, Fullana, P., et al., 1997):

- Clasificación: las cargas ambientales del sistema se asignan a las distintas categorías de impacto según el tipo de efecto ambiental esperado
- Caracterización: se evalúa el efecto total del sistema de producto sobre cada una de las categorías de impacto ambiental.

- Normalización: los resultados de la caracterización se contrastan respecto a un valor de referencia para ver su relevancia.
- Valoración: se evalúa cualitativa o cuantitativamente la importancia relativa de las distintas categorías de impacto.

Existen dos grandes tipos de métodos en función del lugar en que se sitúan los indicadores de las categorías en la cadena causa-efecto:

- Enfocados al problema: utilizan indicadores intermedios (punto medio) (mid point)
- Orientados al daño: basados en indicadores de punto final (end point)

Los métodos de punto final son más fáciles de interpretar (cercanos a las preocupaciones sociales), pero tienen mayor incertidumbre. Por lo tanto, en este estudio se utilizarán los indicadores de punto medio.

El modelo de caracterización de las categorías de impacto ambiental seleccionadas es el método del punto medio del Instituto de Ciencias Ambientales de la Universidad de Leiden (CML) (Instituto de Ciencias Ambientales de la Universidad de Leiden, s.f.) y ReciPe (Huijbregts et al., 2017).

Las categorías de impacto evaluadas en el estudio incluyen el agotamiento de los recursos, la acidificación, la eutrofización, el cambio climático, la formación de ozono fotoquímico y la demanda de energía. El modelo de caracterización y los factores de caracterización utilizados se definen en la Tabla 9 y en la Figura 20.

Categoría de impacto	Factor de caracterización	Unidad	Modelo	Descripción
Agotamiento de recursos minerales	Abiotic Depletion (ADP elements)	kg Sb-eq.	CML 2001- Jan 2016	El agotamiento de las materias primas asociadas a la extracción de minerales no renovables
Escasez de recursos minerales	Mineral Resource Scarcity (MD)	kg Cu- eq.	ReCiPe 2016 v1.1 Midpoint (H)	El aumento de la producción de mineral excedente asociado al incremento de la extracción de un mineral no renovable
Acidificación	Acidification Potential (AP)	kg SO <sub>2</sub> - eq.	CML 2001- Jan 2016	La emisión al aire de sustancias que dañan el suelo debido a su acidificación
Eutrofización	Eutrophication Potential (EP)	kg PO <sup>-3</sup> 4- eq	CML 2001- Jan 2016	La liberación de nutrientes que conduce a la proliferación de algas
Cambio Climático	Global Warming Potential (GWP)	kg CO <sub>2</sub> - eq.	CML 2001- Jan 2016	La emisión de gases de efecto invernadero como principal causa del cambio climático
Formación fotoquímica de ozono	Photochemical Ozone Creation Potential (POCP)	kg C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> - eq.	CML 2001- Jan 2016	La emisión de sustancias que sufren reacciones fotoquímicas para formar ozono a nivel del suelo
Demanda energética	Primary energy demand (renewable and non-renewable, PED)	MJ	PED, gross calorific value	El consumo de fuentes de energía primaria tanto renovables como no renovables

## Tabla 9 Metodologías de impacto utilizadas en el estudio

La selección de las categorías de impacto se ha realizado teniendo en cuenta aquellas que consiguen caracterizar de manera más completa los impactos ambientales potenciales de la batería analizada. Por este motivo, por un lado se han seleccionado aquellos que caracterizan el consumo de materias primas y recursos: el potencial de agotamiento de recursos minerales (ADP elements), el potencial de escasez de recursos minerales (MD) y la demanda energética (PED). La elección de dos indicadores aparentemente similares como son el ADP elements y MD se

debe a que el primero considera el agotamiento total de recursos, mientras que el segundo pone más énfasis en su escasez y se alinea con la problemática descrita en el capítulo de introducción relativa al uso de materias primas críticas. Por otro lado, se han escogido categorías de impacto que caracterizan efectos sobre el aire (por ejemplo, la categoría de cambio climático -GWP-, acidificación- AP- o formación fotoquímica de ozono -POCP-) y sobre la tierra y el agua (potencial de eutrofización-EP y acidificación-AP), que dan una idea completa de efectos ambientales sobre todos los medios.



Figura 20. Esquema de los impactos para categorías mid point y end point Fuente: (Jolliet et al., 2004)

Los resultados obtenidos del ACV se presentan en el capítulo 5 de esta tesis.

# 3.2 Metodología para los ensayos de envejecimiento de las baterías

Las pruebas de envejecimiento se realizaron exponiendo celdas botón de Li-S de fabricación propia a pruebas de resistencia en condiciones de laboratorio en una cámara climática.



Figura 21. Imagen del equipo experimental

La plataforma de pruebas incluye un potenciador Bio-Logic serie BCS con 24 canales para pruebas múltiples simultáneas, una cámara climática Angelantoni FM600BT para pruebas a baja temperatura y un horno VWR de línea seca para regular las altas temperaturas (Figura 21). Al final de las pruebas se utilizó el software EC-lab para extraer todos los datos para su posterior análisis.

Los ensayos analizaron un total de 6 celdas combinando diferentes temperaturas (-10°C, temperatura ambiente y 45°C) y condiciones de tasas de carga C (de C/5 a 2C) para determinar cuál de estos factores (si es que hay alguno) puede considerarse como los principales factores de envejecimiento que aceleran los fenómenos de envejecimiento que se producen en todos los tipos de baterías:

- Temperatura ambiente, tasa de carga: 2C (J26)
- Temperatura ambiente, Tasa de carga: C/10 (para la celda proporcionada por SAFT)
- Temperatura -10°C, Tasa de carga: C/2 (J4)
- Temperatura -10°C, Tasa de carga: C/5 (J1)
- Temperatura 45°C, Tasa de carga: 2C (J33)
- Temperatura 45°C, Tasa de carga: C/5 (J32)

Sólo hay una celda por prueba debido a las limitaciones de canal del equipo y a la duración de los experimentos. Aunque una celda puede no ser suficiente para garantizar la validez absoluta de los resultados, se priorizó probar diferentes escenarios, pero con una redundancia en el número de celdas siguiendo los mismos perfiles. Cabe señalar también que la segunda celda, que se somete a un ciclo a temperatura ambiente y sigue un perfil de ciclo de carga y descarga de 10 horas, tiene la particularidad de ser la única celda fabricada por SAFT, el fabricante de baterías del proyecto HELIS. Todas las demás celdas (J1, J4, J26, J32 y J33) se construyeron en las instalaciones del IREC siguiendo los procesos manuales antes descritos. Además, a -10°C, la capacidad operativa de las celdas sometidas a tasas relativamente altas es residual (menos del 10% de la capacidad identificada a temperatura ambiente), siendo imposible recuperar información fiable de estas pruebas, por lo que la máxima tasa de ciclado a -10°C se realiza a C/2 en lugar de 2C.

Todas las pruebas de resistencia a bajas tasas de C siguen ciclos de capacidad de corriente constante simétrica sin parar. Es decir, las cargas y descargas, que tienen la misma tasa C (sin importar si se trata de un proceso de carga o descarga) ocurren consecutivamente sin ninguna pausa entre los ciclos y sin tener un período de voltaje constante para lograr una carga completa. Todas las cargas se detienen a un voltaje máximo de 2,6V mientras que las descargas se detienen cuando se alcanza el mínimo de 1,9V. Las cargas iniciales de las celdas se muestran en la Tabla 10. Además, los desvanecimientos de capacidad presentados en la sección de resultados se extraen directamente de estos ciclos continuos y no de "ciclos de control" específicos. Se observa que el ciclo continuo de corriente constante permite que las baterías envejezcan con relativa rapidez en comparación con el uso de estrategias de voltaje constante de corriente, pero va en detrimento de la fiabilidad, ya que los datos resultantes podrían presentar una mayor dispersión. Por otra parte, debido a las particularidades del perfil de tensión de carga/descarga del Li-S, la capacidad efectiva o funcional de una celda podría cambiar drásticamente en función de la tasa C, pero independientemente del envejecimiento de la celda. Por consiguiente, el rendimiento instantáneo del Li-S debe diferenciarse claramente. La Figura 22 (izquierda) muestra que el comportamiento de la descarga de las baterías Li-S tiene claramente tres fases, una pequeña caída inicial de tensión (un paso abrupto justo después del comienzo de una carga o descarga) de unos 0,2V (de 2,6 a 2,4V), seguida de una disminución continua de la tensión y, por último, una meseta que tiene una ligera recuperación de la tensión antes del descenso final de la tensión hasta alcanzar el límite mínimo de 1,9V. Este es el comportamiento común de una batería Li-S, ya que la cinética de los polisulfuros dentro de la celda está relacionada con el voltaje.

Sin embargo, cuando se expone a corrientes más altas (Figura 22 derecha), la caída de voltaje inicial causada por la resistencia interna es mucho más alta (alrededor de 0,4V) obligando a que se alcance el voltaje mínimo de 1,9V durante la disminución continua de voltaje de la segunda fase y antes de entrar en la última meseta. En consecuencia, la capacidad funcional de la celda se divide por casi 2, por lo que debe considerarse durante el análisis de envejecimiento.



Figura 22 Perfil de tensión de carga/descarga de una celda en ciclo en C/5 (izquierda) y en 2C (derecha)

Número de celda	Capacidad inicial (mAh)
J1	1,97
J4	1,18
J26	0,83
J32	0,92
J33	0,68
SAFT	2,62

Tabla 10. Capacidad inicial de las celdas

Debido a la baja capacidad y a la gran dispersión, la evaluación de la degradación de la batería se hace analizando la evolución del SoH a través de las pruebas de ciclo de resistencia. En este estudio, el SoH se calcula como la relación entre la capacidad en la descarga del ciclo actual dividida por la capacidad de la primera descarga realizada por la celda (Ecuación 5).

$$SoH = Cap_i/Cap, Eq$$
 (5)

donde Capi es la capacidad inicial y Cap es la capacidad en el ciclo actual.

Mediante este proceso, la degradación de la batería puede ser fácilmente comparada entre las diferentes pruebas de resistencia para poder extraer los efectos funcionales de la temperatura y la intensidad de la corriente a la capacidad disponible. Para facilitar las interpretaciones de la evolución de los resultados del SoH y las tendencias que se derivan de ellos, en los gráficos de la sección de resultados se presenta un punto de datos cada 100 ciclos (para tener menos puntos de datos superpuestos en el mismo gráfico). Además, el estudio también analiza la degradación de la batería en términos de eficiencia, que está relacionada con el aumento de la resistencia interna de las celdas. Para ello, el estudio considera la relación entre la capacidad total (Ah) cargada a la celda dividida por la capacidad descargada de la celda para cada ciclo (Ecuación 6).

#### Eff = Ah Charge/Ah Discharge, (6)

Como el principal objetivo del estudio es evaluar las características funcionales de las celdas y su relación con las aplicaciones de segunda vida, se decidió que el SoH y la eficiencia eran suficientes para este análisis. El análisis de los mecanismos internos que explican el comportamiento exacto de las celdas en cada instante se realizará en futuros trabajos.

Las pruebas para el envejecimiento de las celdas botón como se describe en (Wolff et al., 2019a) han sido consideradas en la evaluación de la cantidad total de kilómetros que determinará la cantidad de energía (y por lo tanto el consumo de electricidad) por el vehículo. Se ha considerado que el consumo de energía en el VE es de 0,2kWh/km y la batería tiene una eficiencia igual al 85%. El número de ciclos que la batería puede soportar se ha obtenido a partir del análisis de las curvas de prueba de envejecimiento, utilizando la relación lineal entre el SoH y el número de ciclos. El número de ciclos y la ecuación 7 se han utilizado para cuantificar la energía total de la fase de uso requerida para cada escenario.

$$E_T = E_B \sum_{i=1}^n (mn+b) = E_B (m \frac{n(n+1)}{2} + nb)$$
(7)

donde  $E_T$  es la energía total acumulada (kWh),  $E_B$  es la energía de la batería (kWh), m y b son la pendiente de la curva de ajuste obtenida que describe la relación entre SoH versus el número de ciclos, respectivamente, y n es el número de ciclos.

# 3.3 Metodología para los ensayos de viabilidad de la segunda vida de las baterías

Esta tesis doctoral presenta un estudio preliminar sobre la viabilidad de la utilización de las baterías de Li-S en una segunda vida. La metodología para el estudio de la viabilidad se basa en dos tipos de análisis:

- Estudio del comportamiento de las celdas de Li-S en laboratorio (ensayos de envejecimiento)
- 2) Estudio de viabilidad técnica y económica de las operaciones de desmontaje de baterías de Li-ion al final de su vida útil en el VE (como aproximación del mismo proceso a realizar en una batería de Li-S), para su reacondicionamiento para la utilización en aplicaciones de segunda vida.

La metodología para realizar los ensayos de envejecimiento ha sido descrita en el apartado anterior y los resultados se detallan en el capítulo 4.

Para el estudio de la viabilidad técnica y económica de los procesos de acondicionamiento de las baterías, se ha procedido con el desmontaje experimental de una batería comercial de Li-ion de VE y se ha cuantificado económicamente los procesos de desmontaje de dicha batería hasta llegar a las celdas. La batería seleccionada corresponde a la utilizada por el modelo Smart Forfour (Figura 23) y durante el desmontaje se cuantificó el tiempo y el coste económico de las operaciones realizadas.

Energía	17,6 kWh	Capacidad	52 Ah	
Voltaje	339 V	Módulos	3	
Configuración de la celda	96s1p	Peso	169 kg	
Refrigeración	Líquido	Autonomía	90 km	

Figura 23: Princiaples características de la batería del Smart ForFour a desmontar

El hecho de desmontar una batería de Li-ion comercial se debe a que actualmente no existen baterías de Li-S de tamaño equivalente comercializadas para vehículo eléctrico. Sin embargo, se ha supuesto que una batería de Li-S podría tener una configuración muy similar a la de Li-ion pese a las diferencias en la composición de química de las celdas que integrarían la batería.

Para poder hacer la estimación de los costes de desmontaje de una batería de 50 kWh de Li-S, se considerarán que algunos procesos son equivalentes y el coste será igual tanto para la batería de Li-ion como para la de Li-S. Sin embargo, para aquellos procesos que impliquen un desmontaje a nivel de celdas, teniendo en cuenta que la batería de Li-S es de 50 kWh y la de Li-ion desmontada es de 17,6 kWh, se multiplicarán dichos costes proporcionalmente.

El proceso de desmontaje se llevó a cabo en las instalaciones de la Universitat Politècnica de Catalunya - Barcelona TECH, durante el año 2019. Este proceso se realizó de forma manual ya que hoy en día no se dispone de ninguna automatización del proceso debido a la no estandarización del embalaje de las baterías. De hecho, la estandarización del proceso de evaluación de las baterías es objeto de otros estudios interesantes, como lo indican Ruiz y Di Persio, pero esto está fuera del alcance del presente estudio (Ruiz and Di Persio, 2018).

Para evaluar los aspectos económicos del desmontaje, el coste de la mano de obra y el tiempo se han tenido en cuenta los siguientes supuestos:

• Coste de la mano de obra especializada= 50 euros/hora (Eurostat Statistics, 2019)

• No se han incluido el coste ni las amortizaciones de los equipos utilizados para la extracción, desmontaje y caracterización de la batería.

• Los costes asociados al consumo eléctrico de las maquinarias empleadas no se han considerado, ya que principalmente se han empleado herramientas manuales estándar con consumos mínimos.

La Figura 24 muestra el ciclo de vida completo de una batería de coche eléctrico desde la extracción de los materiales hasta su reciclaje. Además, el proceso de desmontaje se ha dividido en las cuatro partes siguientes:

- A. Extracción de la batería del vehículo
- B. Evaluación del estado de la batería
- C. Desmontaje de la batería a nivel de módulos
- D. Desmontaje de los módulos a nivel de celdas

El proceso puede cambiar dependiendo del nivel de desmontaje necesario para reutilizar la batería y para adaptarse mejor a la nueva aplicación, como una segunda vida. Esta diferenciación responde a la preocupación sobre la posible aplicación de la batería como segunda vida, es decir, reutilizar la batería tal como está, reutilizar sólo ciertos módulos de la batería o reutilizar sólo ciertas celdas de la batería (por ejemplo, para aplicaciones de tracción pequeñas como los patines electrónicos) (Canals Casals y Amante García, 2016). El análisis de las operaciones de reutilización no ha sido evaluado en este documento debido a que sus evaluaciones ya son bien

conocidas, ya que muchos autores han investigado sobre este tema (Melin and Storage, 2019). Los procesos incluidos en este análisis económico se pueden ver en el siguiente diagrama Figura 24.



Figura 24. Esquema de los procesos de desmontaje de una batería para VE incluidos en el estudio (en verde)

# 3.3.1 Extracción de la batería del vehículo

El primer paso del desmontaje consiste en retirar la batería del vehículo, realizada en cinco etapas, tal y como se observa en la Figura 25.



Figura 25. Proceso de extracción y desmontaje de la batería

## Preparación del vehículo

El vehículo debe estar en modo Neutro (sin marcha) (modo N) para poder ser arrastrado después de quitar la batería de tracción.

#### Desconexión de la batería de servicio o de baja tensión

El primer paso para garantizar la seguridad eléctrica es desconectar la batería de alta tensión mediante la desconexión de servicio (desconectar manualmente la batería de alta tensión). Como no estaba disponible o no estaba identificada, en su lugar se procedió con la desconexión de la batería de baja tensión.

Después de la desconexión de la batería de baja tensión, la batería de alta tensión mantenía los sistemas eléctricos de baja tensión encendidos a través del convertidor DC/DC. El coche tuvo que ser cambiado al modo P (parking) para detenerlo. Después de quitar la batería de alta tensión, la batería de baja tensión fue conectada de nuevo para cambiar el coche de nuevo al modo N (neutro).

#### Apertura de la base del maletero

La base del maletero es una cubierta de plástico extraíble. Bajo esta cubierta, se encuentran la electrónica de potencia y el motor de tracción trasero. Por lo tanto, la base del maletero se abrió para alcanzar el sistema electrónico de potencia.

#### Apertura de las cubiertas inferiores del vehículo

Con la ayuda de un elevador, se pudo acceder a la parte inferior del vehículo. Había tres cubiertas de plástico en la parte inferior del vehículo y la central cubría la batería de HV. Debajo de la cubierta trasera, se encontraba el cableado de HV que conectaba la electrónica de control, el DC/DC y el motor eléctrico a la batería HV y el calentador de coeficiente de temperatura positiva (PTC). Los cables del calentador PTC iban entre la parte superior de la batería de HV y la plataforma del vehículo. Una estructura en forma de cruz reforzaba esta sección vacía de la parte inferior del coche contra impactos o choques.

Sin la cubierta trasera, los conectores de la batería eran visibles y accesibles. La desconexión de servicio de la batería HV también fue accesible. La Figura 26 muestra la medición del voltaje de la batería antes de ser desmontada.

No se necesitaron herramientas especiales para retirar la desconexión de servicio y el contacto directo con el voltaje no seguro (>60V DC) ((UNECE), 2019) fue de fácil acceso. La retirada de la cubierta frontal expuso, además de otros, el calentador de la batería de alta tensión, los cables

de conexión a tierra de la batería de alta tensión y la entrada y salida del sistema de refrigeración de la batería de alta tensión.

El sistema de refrigeración quedó expuesto tras retirar una cubierta central de la parte inferior de la batería de alta tensión. Este sistema consistía en dos placas de refrigeración fijadas a la parte inferior del *battery pack*.



Figura 26. Medición de la tensión de la batería antes de su desmontaje

# Descenso de la batería de HV

Se utilizó una plataforma elevadora para bajar la batería de HV del vehículo. La batería HV se apoyó en un marco asegurado en la parte inferior del vehículo. Una vez que la batería de alta tensión fuese colocada de forma segura en la plataforma de elevación, se retiraron sus fijaciones (6XM18 tornillos hexagonales externos, 3 por cada lado). Una vez que la batería de alta tensión fue retirada, los cables que la cubren fueron accesibles.

# 3.3.2 Evaluación del estado de la batería

Esta sección explica en detalle el proceso de evaluación del estado de la batería. El propósito de esta evaluación era verificar que las baterías cumplen las especificaciones necesarias para darles una segunda vida. Para ello, la Figura 27 propone las pruebas necesarias que se realizaron en un total de etapas.



Figura 27. Procesos de evaluación de la batería

La evaluación de la batería, independientemente del uso que se le vaya a dar en su segunda vida, es obligatoria para determinar el estado actual de la misma. Después de este punto, la batería puede ser reutilizada directamente, o será desmontada en módulos o celdas.

# Inspección y manejo

Este proceso incluye una inspección visual de la batería para comprobar que no hay ninguna pieza dañada y que se pueden llevar a cabo los siguientes pasos.

# Conexión del equipo de test eléctrico

En este proceso, la batería se conecta al equipo experimental para realizar su evaluación

# Set y equilibrio del voltaje inicial

En este proceso, la batería se somete a un proceso de carga y descarga completa para determinar su estado.

# Caracterización de la batería

Una vez realizado la descarga completa, se pasó a la caracterización de la batería. En este proceso se comprobó el estado de salud (SoH) y la resistencia interna de la batería. Además, se realizaron las pruebas de penetración de agua y pruebas de rendimiento según los requisitos del uso que se le podría dar a esta batería en su segunda vida.

# Desconexión del equipo experimental

Una vez caracterizada, la batería se desconectó del sistema experimental

#### Inspección final

Después de todas las pruebas explicadas anteriormente, se realizó una inspección visual final para asegurar que el estado de la batería fuese el adecuado para poder servir en una aplicación de segunda vida.

# 3.3.3 Desmontaje a nivel de módulos

Una vez que la batería pasó todas las pruebas propuestas en la evaluación de la batería, se pudo proceder, si era necesario para la aplicación de segunda vida seleccionada, con el desmontaje a nivel de módulos. Como se puede ver en la Figura 28, el proceso se dividió en nueve pasos y se muestran las partes de la batería que se desmontarán en esta etapa.



Figura 28. Procesos del desmontaje de la batería a módulos

# Eliminación del pack superior

Los cables superior e inferior del recinto de la batería de alta tensión se mantienen unidos por tornillos externos de 6 lóbulos 31xM14 (12 en el frente, 11 en la parte posterior y 4 en cada lado) y 52 tuercas hexagonales externas M8 (17 en el frente y en la parte posterior y 9 en cada lado). En la parte posterior, dos centralizadores ayudan a posicionar la cubierta superior. Sólo los tornillos y las tuercas mantienen juntas las dos mitades del recinto de la batería HV: no hay pegamento. La retirada de la parte superior de la batería del Smart ForFour expuso tres módulos conectados en serie, así como los controladores de los módulos (CMC), la caja de conexiones de la batería (BJB), el sistema de gestión de la batería (BMS) y el circuito de pre-carga.

# Extracción del BJB

Los BJB (relés HV + y HV -) están unidos a la base metálica de los conectores de desconexión de servicio y de alimentación. La retirada del BJB requirió su desconexión de los contactos HV+ y HV- de la batería (ambos extremos de la conexión en serie de los tres módulos) y del cableado de baja tensión. Los tres módulos se conectaron en serie mediante barras colectoras. Las barras colectoras fueron retiradas. La Figura 29 muestra las componentes de la batería halladas al proceder con el desmontaje.

#### Desconexión y extracción de los CMC

Cada módulo tenía su propio CMC (Controlador de los Módulos de las Celdas). Después de desconectar sus respectivos cables de detección y comunicación, estos fueron retirados.

# Desconexión y extracción del BMS

Después de desconectar todos los cables de comunicación del BMS, se procedió con su extracción.

## Desmontaje del circuito de precarga

En este punto se procedió con el desmontaje del circuito de precarga

# Extracción de los módulos

Los módulos estaban atornillados a la parte inferior del battery pack en ambos lados, el derecho

y el izquierdo. Debajo de cada módulo se encontró una base de pasta termoconductora.

# Separación de la base de la batería de su base

En este punto la base de la batería fue extraída

#### Eliminación del tampón de humedad

En este punto, se pudo extraer el tampón de humedad.

# Eliminación de las placas de enfriamiento

Las dos placas de enfriamiento estaban atornilladas a la parte inferior del *battery pack*. Entre las placas y el *battery pack* había una capa de la misma pasta termoconductora que se encontró bajo los módulos (Figura 30).



Figura 29: Componentes de la batería

# 3.3.4 Desmontaje del módulo hasta las celdas

El último paso consistió en desmontar los módulos de la batería hasta llegar a las celdas. Como se puede ver en la Figura 30, el proceso se dividió en cuatro pasos. Este proceso, aunque no fue peligroso debido al voltaje eléctrico, requirió mucha precisión en el trabajo a realizar porque de lo contrario se podían perforar las celdas.



Figura 30: Proceso de desmontaje de los módulos a nivel de celdas

# Eliminación de la estructura metálica

Antes de su desmontaje, los módulos fueron llevados a una tensión de trabajo segura (módulos de descarga por debajo de 60V) ((UNECE), 2019). Cada módulo consistía en una estructura metálica que rodea las placas que sostienen las celdas.

El primer paso para desmontar los módulos fue eliminar los remaches que mantenían la estructura metálica externa cerrada y los pernos que fijan las estructuras metálicas y plásticas entre sí. Para quitar los remaches, estos se perforaron con taladros de tamaños progresivamente mayores hasta que se debilitaron lo suficiente como para quebrarse (Figura 31).



Figura 31: Extracción de la tapa metálica

# Eliminación de conector y cableado

A cado lado del módulo había fijaciones para el cableado que conectaban las pestañas de la celda (en ambos lados) y las salidas del sensor de temperatura (en un solo lado) al conector CMC. Las fijaciones del cableado fueron desconectadas y retiradas (Figura 33).





Figura 32: Extracción del cableado y conexiones de los sensores

# Eliminación de la estructura metálica inferior

Después de la extracción del cableado, se pudo proceder con la extracción de la estructura metálica exterior.

Para una mejor disipación del calor, cada plata poseía placas metálicas. Su fondo estaba en contacto directo con la pasta termoconductora debajo de cada módulo.

La parte restante de la estructura metálica externa se retiró de la misma manera que la primera parte: los pernos se desatornillaron, y los remaches se perforaron con brocas de tamaños progresivamente mayores hasta que se debilitan lo suficiente como para quebrarse.

## Desmontaje de los módulos a nivel de celdas

Con la completa eliminación de la estructura metálica exterior, las celdas quedaron expuestas. El *stack* de celdas consistió en una serie de placas portadoras. Cada placa portadora alberga dos celdas. Entre las placas había tres capas de material aislante - una es gruesa y dos delgadas (Figura 33).



Figura 33: a) Aislante entre las placas (tres capas). b) Celda

Con estas operaciones, se consiguió desmontar la batería hasta alcanzar el nivel de celdas. Como se ha indicado, todas las operaciones realizadas fueron cuantificadas desde un punto de vista económico, y los resultados se reportan en el capítulo 6.

# Bloque III: Resultados
# 4. Resultados de los ensayos de envejecimiento de las celdas de Li-S

En este capítulo se presentan los resultados de los ensayos de envejecimiento a los que fueron sometidas las celdas de Li-S de fabricación propia en IREC y la celda del fabricante SAFT. Los resultados de estos ensayos han sido utilizados para determinar, la durabilidad de las celdas y, por lo tanto, determinar los reemplazos necesarios para alcanzar los 150000 km en el VE. Por otra parte.

#### 4.1 Resultados de los ensayos de envejecimiento

Los resultados obtenidos del análisis de los datos proporcionados por los ensayos se presentan agrupados en la Figura 34 para todas las celdas sometidas al ensayo. Cabe destacar la similitud en las tendencias de degradación (reducción del SoH) que todas las celdas siguen independientemente de la celda y de las condiciones de ensayo.



Figura 34. Evolución del SoH durante el ciclado

Aunque hay una gran dispersión en las mediciones (Figura 34), las celdas parecen seguir una degradación lineal de alrededor de -0,00057 SoH por ciclo en promedio. Se puede extraer información adicional relevante de la Figura 5, por ejemplo, no parece haber una relación clara entre la tasa C y la aceleración de la degradación de las celdas. Esto se demuestra por el hecho

de que la celda de SAFT (puntos púrpura), que cicló a C/10 (la corriente más baja bajo prueba) y la J33 (puntos rojos), que cicló a 2C (veinte veces más rápido) siguen casi la misma tendencia. Del mismo modo, la temperatura tampoco parece ser un factor relevante que acelere el envejecimiento de las celdas de Li-S. Esto puede observarse en la figura comparando las celdas J4 (puntos azules), SAFT (puntos púrpuras) y J33 (puntos rojos), que han ciclado a -10°C, temperatura ambiente y 45°C respectivamente, y para las que se obtienen tendencias de degradación similares.

Para exponer claramente esta primera impresión, en la Tabla 11 se presenta la pendiente de la curva lineal que mejor se ajusta a cada celda sometida a pruebas de resistencia y el correspondiente valor de R cuadrado. En efecto, las tres celdas mencionadas (J4, J33 y SAFT) tienen una pendiente cercana a la media, lo que refuerza la idea de que la temperatura y la corriente no tienen un efecto relevante sobre el envejecimiento. Obsérvese que la degradación más rápida se produce en C/5 a 45 °C (J32), sin embargo, hay muy pocos puntos que garanticen que esta tendencia se va a mantener después de más ciclos. De hecho, vale la pena ver que el comportamiento del ciclo de la celda a C/5 a -10°C (J4) tuvo inicialmente un patrón de degradación similar, pero luego se estabilizó durante algunos ciclos antes de volver a disminuir más rápidamente. Este comportamiento podría indicar que la pendiente agresiva inicial se suavizaría si se ciclara durante un período más largo. De manera similar, después de más de 600 ciclos, la celda 26 (que se cicla a 2C y RT) alcanza el 60% de SoH y luego parece sufrir una caída sustancial, pero de hecho se reestabiliza al 40% de SoH.

Identificador de la celda	Condiciones ensayo	Porcentaje de pérdida de capacidad por ciclo	<b>R</b> <sup>2</sup>
J1	C/5 at -10°C	0,00069	90.45%
J4	C/2 at -10°C	0,00049	88.36%
J26	2C at RT	0,00080	97.96%
J32	C/5 at 45°C	0,00100	99.60%
J33	2C at 45°C	0,00058	89.61%
SAFT	C/10 at RT	0,00061	88.62%
Average		0,00057	74.29%

Tabla 11. Características iniciales de las celdas

Por lo tanto, parece razonable afirmar que el envejecimiento de las baterías de Li-S no se comporta como el Li-ion en respuesta a los cambios de temperatura y de tasa C. De hecho, el envejecimiento de las baterías de iones de litio se ve fuertemente afectado por varios factores que aceleran el envejecimiento de diferentes maneras (Hawkins et al., 2013), (Zhang, 2012). Estos factores son la temperatura, el estado de carga (SOC), la tasa C y la profundidad de descarga (DoD). Típicamente, la temperatura tiene un efecto exponencial de acuerdo con la ley de Arrhenius sobre el envejecimiento, lo que significa que la vida de la batería se acorta a medida que la temperatura aumenta (Shang et al., 2018). El SOC y la tasa C, por otro lado, siguen relaciones de polinomios de primera y segunda siendo más severas cuando la batería permanece completamente cargada o sufre mayores descargas intensivas (Hunt et al., 2018),(Barré et al., 2013). La DoD sigue un comportamiento logarítmico, que se revierte casi sin efecto de envejecimiento durante pequeñas ondulaciones o ciclos, aumentando rápidamente a medida que el DoD aumenta, llegando a ser relativamente estable después del 40% del DoD (Vetter et al., 2005).

En comparación con el comportamiento de envejecimiento del Li-ion, las pruebas de resistencia presentadas en esta sección indican que el envejecimiento del Li-S parece independiente de los cambios en la temperatura y la tasa C confirmados por las tendencias de degradación lineal con pendientes similares bajo condiciones de prueba variables. Esta afirmación no significa que la tasa C o la temperatura no tenga ningún efecto en el rendimiento de las baterías de Li-S. De hecho, las baterías de botón probadas mostraron una mayor estabilidad al trabajar a una temperatura más alta y a bajas tasas C, pero también presentaron una menor eficiencia, como se describe más adelante en esta sección. Además, estos resultados muestran que la muerte súbita o el punto de inflexión en la curva de envejecimiento que se producen típicamente en las baterías de litio (Baghdadi et al., 2016) no es apreciable en las baterías de Li-S (algunas celdas alcanzaron un 40% de SoH y siguen funcionando).

Hay otros aspectos importantes que hay que considerar en relación con el rendimiento del envejecimiento de las baterías para fines de tracción, que es la eficiencia y la pérdida de potencia. Estos dos aspectos están estrechamente relacionados con la resistencia interna de la batería por la ley de Ohm, cuanto mayor sea la resistencia interna, mayores serán las pérdidas. Las baterías de iones de litio generalmente sufren un aumento exponencial de la resistencia interna a medida que disminuye el SoH, es decir, el aumento de la resistencia interna es bastante bajo al principio, pero es cada vez más notable a medida que la batería envejece. Por ejemplo, un estudio sobre el envejecimiento de la batería de los vehículos eléctricos reales que utilizan la resistencia interna muestra que, con un 88% de SoH, la resistencia interna de todas las celdas de la batería era ligeramente mayor que al principio, pero con un 82% de SoH su resistencia interna ya era un 20% mayor (Li et al., 2010) y puede aumentar aún más si el SoH va más allá de este punto (Baghdadi et al., 2016) hasta un 200% con un 60% de SoH.

Para analizar lo que ocurre con el Li-S, se graficó la evolución de la eficiencia medida para todas las celdas durante las pruebas de resistencia frente al SoH (Ecuación 5, capítulo 3) (Figura 35). Nótese que la dispersión es relevante debido al método del ciclo de corriente constante, las particularidades de la entrada en la segunda meseta, y el hecho de que la eficiencia versus el SoH se presenta en la figura. Sin embargo, es dificil identificar cualquier correlación entre la evolución de la eficiencia versus el SoH y la temperatura o la tasa C. El efecto *shuttle* tiene un importante impacto en la eficiencia, haciendo que las celdas de Li-S sean menos eficientes a temperaturas más altas y a tasas C más bajas (Warnecke, 2015). Cabe señalar, sin embargo, que la celda con una eficiencia menor y una pérdida de eficiencia más rápida es la celda SAFT, que se fabricó siguiendo un proceso industrial. Esta celda fue sometida a un ciclo a una tasa C más baja donde la autodescarga de la batería podría interferir notablemente (Wikner and Thiringer, 2018). Sin embargo, la pérdida de eficiencia por el envejecimiento es relativamente baja (disminuyendo del 99% al 96% en todos los casos excepto en la celda SAFT y la celda J33), y no parece aumentar de forma exponencial como ocurre con las baterías de iones de litio.



Figura 35. Evolución de la eficiencia de las celdas en relación al SoH

Todas estas cuestiones indican que, efectivamente, las baterías de Li-S envejecidas tienen un rendimiento similar al de las nuevas, pero difieren en su capacidad inicial. Por lo tanto, desde una perspectiva estrictamente de envejecimiento, parece que no debería haber mucha diferencia en el uso de celdas de Li-S nuevas o envejecidas, aparte del mayor volumen de la batería construida a partir de celdas reutilizadas y la incertidumbre de un mal funcionamiento repentino de la celda correspondiente a una vida útil más corta. Sin embargo, algunas de las celdas siguieron funcionando muy por debajo del 50% de SoH y, en un caso (J26), se alcanzó el 30% de SoH antes de que la prueba se detuviera finalmente. Sin embargo, la mayoría de las aplicaciones fallarán antes de que se alcance un SoH tan bajo, y, por lo tanto, un límite de 60% de SoH al final de la primera y segunda vida parece aceptable, que es el valor utilizado para el ACV. Obsérvese que los resultados preliminares del envejecimiento presentados en las pocas celdas estudiadas deberían ser confirmados por futuras investigaciones.

A partir de los resultados obtenidos, a efectos de conseguir los valores requeridos para el ACV, se han definido cuatro escenarios, considerando el comportamiento de las celdas que ciclan a temperatura ambiente (RT-2C, puntos verdes) y a -10°C (-10°C C/2, puntos azules) (Figura 35). De acuerdo con estos comportamientos extremos, el número de ciclos se ha calculado considerando el 80% de SoH y el 60% de SoH para cada comportamiento (Figura 36). La selección de estos porcentajes de SoH responde a la hipótesis de que cuando se reemplaza una batería al 80% de su SoH, se puede seguir utilizando en la segunda vida para fines estacionarios, mientras que, si se reemplaza al 60%, se considera que ha alcanzado su vida operativa.



Figura 36. Resultados de las pruebas de envejecimiento de las celdas

De la Figura 36, cuando se considera el reemplazo de la batería al 80%, el número de ciclos oscila entre 286 y 500 (curvas verdes y azules respectivamente). Sin embargo, cuando se considera un reemplazo de la batería al 60% del SoH, el número de ciclos oscila entre (571 y 856). El número de ciclos se utilizará para calcular el número de sustituciones de la batería para alcanzar los 150000 km, como se muestra en la Tabla 12.

Escenario	Número de ciclos por celda	km de la UF	Nº de baterías necesarias	SoH en el reemplazo
S4	571	150000	2	60%
S3	286	150000	3	80%
S2	500	150000	2	80%
S1	856	150000	1	60%

Tabla 12. Escenarios para los diferentes resultados de los ciclos de la batería

La zona definida por la curva azul y verde podría considerarse como la zona más probable en la que una batería de Li-S pudiese funcionar. Sin embargo, las limitaciones debidas a las restricciones de la escala de laboratorio en relación con las pruebas de envejecimiento ejecutadas hacen que no se pueda realizar una comparación de los resultados de ACV entre los escenarios.

Como se puede ver en esta tabla, todos los escenarios requieren el reemplazo de la batería para poder alcanzar los 150000 km. Esto supone que la batería será reemplazada una vez que alcance el 80% de SoH. Si el reemplazo se hace al 60% del SoH, es probable un escenario en el que sólo una batería es capaz de alcanzar los 150000 km.

Teniendo siempre en cuenta que el número de datos disponibles es escaso y que deberían validarse con nuevos conjuntos de pruebas en futuros trabajos, se extraen varias conclusiones preliminares y alentadoras de las pruebas:

- La degradación de las celdas en términos de envejecimiento cíclico no parece depender de la tasa C y la temperatura, ya que la mayoría de ellas siguen una tendencia similar.
- Las celdas alcanzan el 80% de SoH alrededor de 300-500 ciclos y son capaces de alcanzar los 1000 ciclos al 60 % de SoH
- La degradación de la eficiencia no tiene un comportamiento exponencial visible (como ocurre con las baterías de Li-ion)

Tomando el hecho de que la capacidad de la batería de este estudio es de 50 kWh y que la mayoría de los viajes en VE necesitan menos de 10 kWh, estos VE tienen mucha capacidad sin utilizar en la mayoría de los casos. Sumando este hecho a los dos últimos puntos de las conclusiones, sería prudente afirmar que no debería haber limitaciones para hacer funcionar el vehículo muy por debajo del 80% del SoH y poder alcanzar incluso el 60% (1.000 ciclos) sin ningún inconveniente crítico para el conductor del VE.

## 5. Resultados del ACV de las baterías de Li-S

En este capítulo se presentan y discuten los resultados del Análisis de Ciclo de Vida de la batería de Li-S de 50 kWh, teniendo en cuenta la metodología e inventario descritos en el capítulo 3.

La presentación de los resultados se divide en dos secciones:

- 1. Evaluación de los impactos de ciclo de vida (EICV): se incluyen los valores de los indicadores ambientales seleccionados.
- 2. Interpretación de los resultados: incluye la discusión sobre los resultados obtenidos y un análisis de sensibilidad e incertidumbre.

Estas dos secciones estarán desarrolladas, presentando la novedad aportada en esta tesis doctoral y finalizará con una reflexión global de las mismas.

## 5.1 Sección 1 resultados del ACV: evaluación de los impactos del ciclo de vida

Los resultados del Inventario de Ciclo de Vida (ICV) que corresponden a la evaluación de los impactos de ciclo de vida (EICV), se han calculado teniendo en cuenta los materiales, energía y resultados de las pruebas de envejecimiento realizados para las celdas botón experimentales fabricadas en IREC, y se ha procedido a realizar un escalado hasta una batería de 50 kWh, tal y como se ha indicado en el capítulo 3.

De los resultados de los ensayos de ciclabilidad y envejecimiento de las celdas, se han obtenido 4 escenarios de comportamiento (capítulo 4), que se han indicado en la Tabla 12 y que se enumeran a continuación:

- S1: Una batería de primera vida que se utiliza en el vehículo hasta alcanzar el 60% de SoH para alcanzar un máximo de 150000km (rango de ciclo: 850 ciclos).
- S2 (y S4): Dos baterías de primera vida que se utilizan en el vehículo hasta alcanzar el 80% de SoH y hasta el 60% de SoH para alcanzar un máximo de 150000km (rango de ciclo: 500-571 ciclos respectivamente). A efectos de la EICV, el escenario S4 es equivalente al descrito anteriormente S2 ya que se requieren 2 baterías para cumplir

con el requisito de distancia de conducción. Por lo tanto, los resultados se comunicarán sólo para S2.

• S3: Tres baterías que se utilizan en el vehículo hasta alcanzar el el 80% de SoH para alcanzar un máximo de 150000km (rango de ciclo: 286 ciclos).

Una vez analizados los 3 escenarios, podemos obtener el siguiente conjunto de resultados que tiene como objetivo dar una imagen completa del perfil ambiental de las baterías Li-S que operan en las condiciones de los 3 escenarios y que se han descrito en el capítulo 4 (Tabla 13 y Figura 37). Tal y como se ha explicado, el escenario S4 implica la utilización de 2 baterías y la primera se reemplaza al alcanzar el 60% de SoH.

		ADP (kg S	ib eq)		GWP (kg C	CO2 eq)
	Producción	Uso	Gestión residuos	Producción	Uso	Gestión residuos
Escenario S1	2,03E-01	4,67E-03	6,62E-03	7,89E+03	1,47E+04	4,32E+02
Escenario S2	4,05E-01	4,68E-03	1,32E-02	1,58E+04	1,47E+04	8,63E+02
Escenario S3	6,07E-01	4,68E-03	1,99E-02	2,37E+04	1,47E+04	1,30E+03
		AP (kg SO	92 eq)	P	OCP (kg et	tene eq)
	Producción	Uso	Gestión residuos	Producción	Uso	Gestión residuos
Escenario S1	4,49E+01	4,16E+01	1,76E+00	2,91E+00	2,64E+00	1,06E-01
Escenario S2	8,98E+01	4,17E+01	3,52E+00	5,82E+00	2,65E+00	2,12E-01
Escenario S3	1,35E+02	4,17E+01	5,28E+00	8,74E+00	2,65E+00	3,18E-01
		EP (kg fosfato eq)			MD (kg C	u eq)
	Producción	Uso	Gestión residuos	Producción	Uso	Gestión residuos
Escenario S1	1,99E+01	3,89E+00	2,30E-01	3,95E+02	1,83E+01	4,69E+00
Escenario S2	3,98E+01	3,90E+00	4,60E-01	7,92E+02	1,83E+01	9,38E+00
Escenario S3	5,97E+01	3,90E+00	6,90E-01	1,19E+03	7,99E+01	1,31E+02
		PED (N	(J)	-		
	Producción	Uso	Gestión residuos	-		
Escenario S1	1,49E+05	3,72E+05	7,32E+03			
Escenario S2	2,98E+05	3,72E+05	1,46E+04			
Escenario S3	4,47E+05	3,72E+05	2,20E+04			

Los resultados resaltan la contribución de cada etapa de vida al valor global para cada categoría de impacto.

Como cabía esperar, los resultados sugieren que el perfil ambiental de los escenarios analizados que muestran la aplicación de las baterías en primera vida es más favorable en el S1 y más desfavorable en el S3, ya que se realizan 3 reemplazos de baterías.

Otra consideración inmediata es que la etapa de uso de las baterías en el vehículo, para cualquiera de los 3 escenarios, es una etapa que presenta mayor contribución cuantos menos reemplazos de baterías se efectúan. En concreto, para los impactos relativos al potencial de calentamiento global (GWP), potencial de acidificación (AP), potencial de creación de ozono fotoquímico (POCP) y la demanda de energía primaria (PED) que son causados principalmente por la emisión de contaminantes en el aire durante la generación de electricidad, la fase de uso es la etapa de vida que adquiere mayor relevancia, respecto a las etapas relativas a la fabricación o final de vida. Esto es debido a la composición del mix eléctrico utilizado para la carga de las baterías, que, como se ha especificado en el capítulo 3, corresponde a un mix eléctrico medio europeo donde predominan energía generada a partir de fuentes fósiles.

Por el contrario, para las categorías de impacto que se refieren al consumo de materias primas, como el potencial de agotamiento de recursos abióticos (ADP) y la escasez de recursos minerales (MD), la fase de vida de producción de la batería es la etapa que más contribuye. Este efecto está claramente identificado en los escenarios 2 y 3, en los que se requieren más baterías y se emplean más materiales. Los detalles sobre la influencia de los componentes y materiales en la etapa de vida útil de la producción se proporcionan en la sección de discusión del escenario en el que se presenta el perfil ambiental de la batería para el escenario 1 (S1).

Cabe destacar también como la gestión final de las baterías y los impactos para su tratamiento tienen una influencia muy poco significativa en el perfil ambiental para cualquiera de los 3 escenarios.















Figura 37. Restulados del ICV para cada indicador ambiental y escenario (de arriba abajo, de izquierda a derecha: a)Agotatmiento de recursos abióticos, b) Acidificación, Eutrofización, c) Calentamiento Global, d) Escasez de minerales, e) Formación de Ozono Fotoquímico, f) Demanda de Energía)

#### 5.2 Interpretación de los resultados

Una vez realizada la EICV, los resultados se evalúan para asegurar que son coherentes con el objetivo y la definición del alcance y para garantizar que el estudio se ha completado. Esta fase de interpretación comprende dos partes: la identificación de los problemas significativos y la evaluación.

#### 5.2.1 Identificación de los aspectos significativos

Para la identificación de los aspectos significativos del ACV se han seleccionado aquellos relativos a:

- Elementos de inventario (por ejemplo, consumo de energía, principales flujos de materiales, desechos y emisiones).
- Indicadores de la categoría de impacto de especial interés o preocupación.
- Contribuciones esenciales de las etapas del ciclo de vida a los resultados del ICV o la EICV (por ejemplo, procesos unitarios individuales o agregados).

Los resultados del escenario S1 que considera sólo una batería sin reemplazo han sido analizados en profundidad para identificar con más detalle la influencia de cada etapa y los componentes de la batería en el perfil ambiental general y de esta manera se proporciona en detalle la influencia de los componentes de la batería y de cada etapa de su ciclo de vida.

La Figura 38 muestra la contribución de las fases de producción, uso y eliminación (gestión de residuos) del estudio de ACV de la cuna a la tumba al resultado global para todas las categorías de impacto evaluadas. Los valores de la parte superior muestran el impacto total para cada categoría. La fase de producción, que incluye tanto la producción de materiales como su extracción y la fabricación de los componentes y las emisiones de contaminantes durante su producción, representa el principal contribuyente a esas categorías de impacto, como el ADP elements y la MD que se ocupan del uso de los recursos naturales o la EP que caracteriza las

emisiones eutrofizantes en medio hídrico. La fase de uso de la batería en el vehículo contribuye de manera mayoritaria en las categorías como el GWP, PED (62%, 70% y 50% respectivamente) y AP. En lo que respecta a la categoría de PED, esto se debe al consumo de energía eléctrica durante los 150000km de conducción del vehículo (0,2 kWh/km). La influencia significativa en la categoría GWP y AP es debido al mix eléctrico usado (EU-28), por su composición media basada aún en combustibles fósiles y su consiguiente emisión de GEI y SO<sub>2</sub> durante la generación de dicha electricidad.



Figura 38. Escenario S1, contribución de cada etapa de vida para cada categoría de impacto

Se ha realizado un análisis adicional para identificar qué componentes de la batería contribuyen al impacto general de su producción. En la Figura 39 se muestra el desglose de cada categoría de impacto centrada en la etapa de producción, que incluye tanto los impactos debidos a la producción de los componentes como la energía consumida para su fabricación.



Figura 39. Escenario 1, contribución de los componentes a la producción de la batería de 50kWh

A partir de la Figura 39, la carcasa de los módulos, compuesta principalmente por aluminio y cobre, contribuye significativamente a los elementos del ADP. El módulo electrónico consiste en componentes electrónicos, cuya contribución oscila entre el 80-99% del impacto total de la producción de la carcasa del módulo, dependiendo de la categoría de impacto.

La contribución del cátodo, el ánodo y el electrolito, considerando el resto de las categorías de impacto, presenta una contribución superior al 70% del impacto total de la producción de baterías. Por ejemplo, para la categoría MD, el ánodo contribuye a más del 90% de este impacto, debido al consumo de litio para su fabricación. Cabe señalar que la cantidad de material para producir estos componentes ha sido estimada al realizar el escalado de celda botón a batería de 50 kWh, empleando para ello las ecuaciones 1 a 4 del capítulo 3. Por consiguiente, estos valores están sujetos a variación y deben actualizarse en caso de que se realicen más investigaciones

sobre las baterías de Li-S que proporcionen más datos para ser demandados en la caracterización de las grandes baterías de Li-S. En la sección de discusión se proporcionan los resultados del análisis de sensibilidad con el fin de evaluar la influencia de la cantidad de material activo.

#### 5.2.2 Análisis de sensibilidad e incertidumbre

Los resultados del análisis del escenario S1 donde se utilizaba 1 batería en su primera vida en el vehículo, mostraron que la fase de producción de la batería es la etapa que contribuye de manera significativa en el perfil ambiental de este escenario. Por lo tanto, se ha considerado interesante realizar un análisis de sensibilidad para verificar cuáles son los componentes que presentan una mayor influencia en estos resultados, ya que por lo tanto proporcionan información para centrar la atención en los puntos en los que se debe procurar reducir su relevancia en el rendimiento ambiental de la batería.

Para ello se ha realizado un análisis de sensibilidad para el escenario S1, realizando una variación aleatoria de los valores de inventario relativos a la producción de la batería en un rango ± 50% y calculando los resultados para dichos valores aleatorios y analizando su influencia en los resultados. En la Tabla 14 se presentan los resultados de este análisis de sensibilidad para 2 indicadores ambientales (ADP y GWP) expresados como la contribución de ciertos parámetros a los resultados globales de estos indicadores.

Parámetro	Variación sobre el GWP	Variación sobre ADP
Capacidad energética de la	±67%	±2%
batería		
Ánodo	$\pm 10\%$	$\pm 0,3\%$
Capacidad	$\pm 10\%$	$\pm 0,3\%$
Voltaje	$\pm 10\%$	$\pm 0,3\%$
Electrolito	$\pm 9\%$	±6%
Carcasa del módulo	$\pm 1,5\%$	±78%
Módulo de electrónica	±1,2%	±75%

Tabla 14. Análisis de sensibilidad para los indicadores de los elementos GWP y ADP

De los resultados se desprende que los parámetros capacidad energética de la batería y el peso del ánodo (principalmente el litio), son los principales contribuyentes a estas categorías de impacto y, por lo tanto, una variación de sus valores puede influir en los resultados.

Para demostrarlo y proporcionar una gama de incertidumbre con un 95% de confianza en los resultados proporcionados para estos 2 indicadores, se ha realizado un análisis de incertidumbre mediante la técnica de Monte Carlo. Este análisis se ha realizado calculando la distribución de los valores para los indicadores de GWP y ADP, aplicando una variación del ±20% de los parámetros identificados en el análisis de sensibilidad. Esta variación puede considerarse como una posible variación natural de los valores de los parámetros sin una modificación significativa de las características de rendimiento de la batería.

Para el escenario S1, el rango de incertidumbre para las categorías de impacto seleccionadas, calculado mediante el análisis de Monte Carlo con un 95% de confianza, se indica en la Tabla 15.

Indicador ambiental	Valor medio	Incertidumbre
GWP	2,64E+04 kg CO <sub>2</sub> eq	±56%
ADP	2,14E-01 kg Sb eq	$\pm 34\%$

Tabla 15. Resultados del análisis de Monte Carlo para los indicadores de los elementos GWP y ADP

Tal y como se observa en la Tabla 15, los valores para los indicadores de GWP y ADP pueden situarse, con un 95% de confianza, en un rango que oscila entre el  $\pm$  56% y  $\pm$  34% respectivamente. Esto conlleva, por ejemplo, a que el GWP para el S1, puede oscilar entre 1,16 E+04 y 4,11E+04 kg de CO<sub>2</sub> equivalente. Estos rangos de incertidumbre son significativamente amplios, lo que significa que esta variación del 20% puede llevar a variaciones apreciables en los resultados. Como conclusión general de este análisis de incertidumbre, se puede destacar que variaciones relativamente pequeñas en los parámetros que definen la cantidad de litio (ánodo), la cantidad de electrolito o el peso de la carcasa afectan de manera significativa a los resultados del ACV. Tal y como se ha dicho anteriormente, los resultados del ACV aquí presentados responden al análisis de una batería construida virtualmente a partir del escalado de celdas botón desarrolladas en laboratorio. Los valores aquí presentados estarán sujetos a una variación significativa una vez se consiga una producción industrial de este tipo de baterías, ya sea por la optimización de recursos en los procesos industriales, o por el factor de economía de escala.

## 6. Resultados del análisis de viabilidad para la utilización de baterías de Li-S en segunda vida

En este capítulo se presentan los resultados del análisis de viabilidad para identificar la longevidad y el comportamiento de la batería de Li-S en una segunda vida.

Tal y como se ha descrito en el capítulo dedicado a la metodología, este análisis se articula en dos tipos de ensayo:

- 1. Ensayos de ciclabilidad y estimación del envejecimiento de la batería de Li-S.
- Cuantificación económica del desmontaje y adaptabilidad de una batería de Li-ion comercial para su utilización en segunda vida.

La combinación de estas dos series de ensayos llevará a generar resultados que permitan discutir sobre la viabilidad de utilizar en 2ª vida las baterías de Li-S.

### 6.1 Resultados de la cuantificación económica del desmontaje de una batería de Li-ion y estimación a Li-S

En esta sección se presentan los resultados obtenidos del análisis económico del proceso completo de desmontaje de la batería hasta el nivel de la celda de la batería comercial del Smart ForFour de Li-ion que contiene 3 módulos. La cuantificación económica de las operaciones de desmontaje realizadas servirá como base para estimar los costes equivalentes para una batería de 50kWh en Li-S.

En la Tabla 16 se muestra en detalle el coste de la mano de obra, el tiempo necesario y el coste correspondiente que cada etapa del proceso cuyas operaciones se describe en detalle el capítulo 3. Como podemos ver, el paso más crítico dentro de esa primera etapa es la retirada de todas las cubiertas de los vehículos debido a que se necesitan tres personas y un total de 30 minutos, lo que hace que su coste sea cuatro veces mayor que cualquiera de las otras etapas.

Tabla 16. Recursos y tiempo para la extracción de la batería del vehículo

		RRHH requerido	Tiempo s(minutos)	Coste (€)
Extracción	Preparación del vehículo	1	5	4€
de la	Desconexión de la batería	1	5	4€
batería del	Apertura de la base	2	10	17 €
veniculo	Apertura de la parte inferior de la cubierta	3	30	75€
	Descenso de la batería	2	10	17 €
	TOTAL		60	117 €

Una vez extraída la batería del vehículo, se pasa a la evaluación de su estado. La Tabla 17 muestra en detalle el tiempo de trabajo de los recursos humanos, el tiempo necesario y el coste económico para realizar la evaluación de la batería una vez finalizada su primera vida en el vehículo. Se observa cómo la caracterización de la batería requiere más tiempo que cualquiera de las otras etapas dentro del proceso. De hecho, esta etapa es clave para determinar el estado de la batería y no puede reducirse en ningún caso ya que de ello depende el poder luego determinar la mejor aplicación para la batería en una segunda vida

		RRHH requeridos	Tiempo (minutos)	Coste (€)
Evaluación	Inspección y manejo	2	60	100 €
de la	Conexión al equipo experimental	2	10	17 €
batería	Puesta a punto de las condiciones experimentales	1	100	83 €
	Caracterización de la batería	1	250	208 €
	Desconexión del equipo experimental	2	10	17 €
	Inspección final	2	10	17€
	TOTAL		440	442 €

Tabla 17. Recursos y tiempo para la evaluación de la batería

DDUU

Después de la evaluación de la batería, se pasa a la siguiente etapa, necesaria si es preciso desmontar la batería a nivel de módulos. La Tabla 18 muestra el detalle el personal necesario, el tiempo y el coste para realizar dicha operación.

		RRHH requeridos	Tiempo (minutos)	Coste (€)
Desmontaje de	<b>la</b> Extracción de la tapa de la batería	2	30	50 €
batería a	Extracción del BJB	2	45	75 €
módulos	Desconexión y extracción del CMCs	2	45	75 €
	Desconexión y extracción del BMS	2	30	50 €
	Desmantelamiento del circuito de pre-carga	2	30	50 €
	Extracción de los módulos	2	60	100 €
	Separación de la base de la batería de HV de su soporte	2	20	33€
	Extracción del depósito de humedad	2	20	33 €
	Extracción del disipador de calor	2	20	33 €
	TOTAL		300	500 €

Una vez realizada la extracción y la separación de los módulos, se puede pasar a desmontar dichos módulos y bajar otro nivel, para obtener las celdas. La Tabla 19 muestra en detalle, el tiempo de trabajo de los recursos humanos y el tiempo necesario para desmontar los módulos. En este proceso sólo se considera el desmontaje de uno de los tres módulos obtenidos en el paso anterior. Para conocer el coste del desmontaje de los tres módulos, sólo hay que multiplicar por tres los resultados de la Tabla 19. Estas etapas del proceso de desmontaje, donde se abren los módulos, para llegar a las celdas, son manuales y actualmente, no automatizadas, lo que hace que el coste dependa principalmente en el recurso humano empleado.

		RRHH requeridos	Tiempo (minutos)	Coste (€)
Desmontaje Extracción de la tapa metálica		2	60	100 €
de 1 módule	•Extracción de cableado	2	30	50 €
a nivel de	Extracción de la estructura metálica	2	45	75 €
ceidas	Desmontaje del <i>stack</i> de celdas	2	30	50 €
	TOTAL		165	275 €

Tabla 19. Recursos y tiempo para el desmontaje a celdas de los módulos

La Tabla 20 muestra el resumen de los costes de extracción y desmontaje de la batería del Smart ForFour a nivel de celdas. Cabe recordar que esta batería constaba de 3 módulos y que su capacidad era de 17,6kWh. Sorprendentemente, en este caso específico, el coste de desmontaje a nivel de módulo y a nivel de celda es igual o superior al propuesto por Neubauer y otros (Neubauer et al., 2015).

Resumen de los costes	Coste total para	Coste/kWh	Estimación para 50 kWh
	batería Forfour (€)	(€/kWh)	en LiS
Extracción de la batería	117	€ 7	€ 129 €
Evaluación de la batería	442	€ 25	€ 486 €
Desmontaje a nivel de módulo	<b>s</b> 500 -	€ 29	€ 1.425 €
Desmontaje de los 3 módulos a celdas	825	€ 47	€ 2.352 €
Coste/kWh	1.884	E 107	€ 4.392 €

Tabla 20. Resumen de los costes y estimación de los mismos para la batería de 50 kWh de Li-S

Como se observa en la Figura 40, las operaciones de desmontaje a nivel de módulos y consecuentemente, la operación de desmontaje a nivel de celdas son las etapas que más contribuyen, con un 71% de los costes totales.

De aquí se pueden extraer unas primeras conclusiones, que indican que la reutilización directa de batería es la opción más económica. Sin embargo, la utilización a nivel de módulos, es más versátil y proporciona una mejor salida al mercado de segunda vida, aunque a un precio de un alrededor de 3 veces superior a la anterior. Por lo tanto, teniendo en cuenta los públicos objetivos para recibir o bien una batería o bien módulos son diferentes, es preciso realizar un análisis sobre mercados potenciales para cada etapa, escoger la opción más ventajosa.



Figura 40. Desglose de los costes de la extracción y desmontaje de la batería del Smart ForFour

Para poder estimar los costes para las mismas operaciones en una batería de Li-S de 50 kWh, por un lado, se han calculado los costes por kWh para la batería real desmontada.

Para los procesos de extracción y evaluación de la batería, se han estimado unos costes superiores en un 10% para la batería de Li-S, teniendo en cuenta que, dadas las dimensiones, podría ser necesario un tiempo algo superior.

Para el proceso de desmontaje a módulos, se ha calculado el coste escalando proporcionalmente a 50kWh el coste por kWh calculado para la batería desmontada.

Como se observa en la Tabla 20, para una batería de 50 kWh de Li-S, los costes de desmontaje a nivel de celdas, pueden llegar a ser 2,5 veces superiores a las de una batería más pequeña de Liion, y por lo tanto este gasto debe ser considerado para determinar el beneficio económico de su reutilización en una segunda vida, o bien, evaluar la necesidad de alcanzar el desmontaje a nivel de celdas para la aplicación seleccionada, tal y como se ha discutido anteriormente.

Como han señalado Neubauer y otros, si los fabricantes de automóviles y baterías incluyeran un sistema de diagnosis de su estado a bordo del VE y, durante la primera vida, se tuviera la posibilidad de disponer de un sistema capaz de realizar la diagnosis que permitieran hacer un seguimiento preciso de la capacidad de las baterías, estado de salud, entre otros parámetros sería mucho más rápido y fácil determinar si esas baterías son válidas para darles una segunda vida, lo que tendría como consecuencia directa la reducción del coste de la evaluación de las baterías después de su utilización (Neubauer et al., 2015).

Las baterías con menos módulos, independientemente de su química, reducen la cantidad de componentes, por lo que el coste del desmontaje va a ser mucho menor, aunque, por otra parte, estos módulos tendrán un voltaje superior a 60V y sólo podrán ser manejados por personal acreditado para trabajar con sistemas de alta tensión.

Un posible problema grave de seguridad a tener en cuenta a partir de la batería analizada es que la desconexión de servicio puede ser alcanzada y utilizada sin necesidad de herramientas especiales a pesar de que da acceso a todo el voltaje de la batería (U>60V, voltaje de uso).

129

La reutilización a nivel de la batería, además de ser más conveniente y de menor precio que las demás opciones, presenta ventajas adicionales como la posibilidad de reutilizar el sistema de gestión de la batería (BMS). Sin embargo, esta opción presenta algunas desventajas también, ya que se necesitaría que se les diera acceso a los datos de la BMS. Si este BMS está adaptado para la segunda vida, sería perfecto, pero en principio, las que hay hoy en día en el mercado no están adaptadas a esa segunda vida y para poder reutilizar la BMS se les debería de dar acceso a la gestión de la misma o proporcionara un gateway (Canals Casals et al., 2017a) que gestione todos los parámetros requeridos por la BMS ene primera vida. De esta manera se podrían proporcionar los datos necesarios para la segunda vida (como tensión, temperatura, etc). Por otro lado, la reutilización de la batería en su totalidad requiere de una manipulación de la misma y este paso implica complejidad en términos de seguridad, maquinaria y aspectos ergonómicos, aspectos a tener en cuenta a la hora de desarrollar profesionalmente este proceso. Además, se necesitaría una interfaz electrónica adicional entre la batería y las nuevas aplicaciones, ya que los protocolos de comunicación de los vehículos son diferentes de los utilizados en los sistemas de almacenamiento energético estacionarios (SESS). A nivel de módulos, es posible encontrar soluciones más versátiles y escalables con una conexión más fácil para aumentar la capacidad y la potencia. En este caso, como no se utilizará el BMS original, aunque el coste de la aplicación final aumentará, se puede diseñar un BMS optimizado para tal uso y esto mejorará el funcionamiento del SESS. El hecho de que se empleen menos componentes de la batería original en esta segunda vida implicará un SESS más ligero. Al parecer, al igual que la reutilización a nivel de batería, la reutilización a nivel de módulo también tiene algunos inconvenientes como un mayor tiempo de manipulación y preparación, mayores costes, el requisito de diseñar y fabricar una nueva cubierta para el SESS y más tiempo para el diagnóstico del módulo.

Por lo tanto, tanto si se hace una reutilización a nivel de batería como a nivel de módulo o celda, es importante encontrar un equilibrio entre los costes de reutilización y la versatilidad y los ingresos de las diferentes soluciones finales posibles. Aunque los aspectos ambientales relacionados con la segunda vida estaban fuera del alcance de este estudio es interesante destacar que, aunque el coste aumenta junto con la profundidad en el nivel de desmontaje, llegar a un desmontaje a nivel de celdas implicará una mayor recuperación de materiales. Esta recuperación, además de evitar la extracción de nuevos materiales, puede ser interesante desde el punto de vista económico ya que éstos pueden introducirse en un mercado secundario y, por tanto, obtener ingresos económicos adicionales por su venta.

#### 6.2 Discusión sobre la viabilidad de la segunda vida en baterías de Li-S

Una vez analizados los datos de medida y estimado el envejecimiento de las baterías, tal y como se ha visto en el capítulo 4, y de analizar los resultados del coste de las operaciones de desmontaje de la batería, se presenta la discusión sobre la 2ª vida de las baterías de Li-S y sus posibilidades.

Obsérvese que la idea de la reutilización de la batería es ahora un tema candente, ya que todos los fabricantes de automóviles se han dado cuenta de que sus primeros modelos de VE difícilmente podrían llegar al final de su vida útil antes de que la batería comience a mostrar signos de fatiga (principalmente una disminución de la autonomía que podría ser fácilmente apreciada por el conductor). Los primeros VE se pusieron en el mercado en 2010 y ahora, 10 años después, estos modelos podrían comenzar a volver para el reemplazo de la batería o el desmantelamiento del vehículo (Figura 41).



Figura 41. Autonomía de conducción para diferentes modelos de VE

Sin embargo, durante estos 10 años, las baterías de Li-ion han evolucionado sustancialmente y los nuevos modelos de VE duplicaron o triplicaron la autonomía de conducción, como se muestra en la Figura 41, donde los nuevos VE comerciales tienen una autonomía de conducción de entre 200 y 300 km.

Este mayor alcance de los nuevos modelos de VE puso en duda la idea original de la segunda vida de las baterías. Efectivamente, si los primeros modelos tenían alrededor de 100 km de

autonomía, perder un 20% significaba que el coche sólo tenía 80 km y el conductor podría sentirse incómodo. Sin embargo, con los nuevos modelos, el 80% que definió la EoL cuando los VE aparecieron por primera vez, podría no ser tan relevante. De hecho, el 80% de 243 km es 194 km, que sigue siendo el doble de lo que tenían los primeros VE. De acuerdo con eso, Saxena et al. comenzaron a cuantificar el SoH de la segunda vida de acuerdo con las diferentes necesidades de los conductores (Saxena et al., 2015). En esta misma dirección, a partir de los datos de los proyectos H2020 de la UE, Green e-motion y SABINA (("SABINA," n.d.) ("Green eMotion EU project," n.d.) , se dedujo que la gran mayoría de las cargas están por debajo de los 10 kWh (Casals et al., 2019) y que sólo para los VE de 16 kWh el 80% del SoH era crítico. Esto significa que, teniendo una batería de 50 kWh en un vehículo, el 80% del SoH es quizás demasiado conservador y es probable que lleguen a una segunda vida con un SoH inferior.

En cuanto a las aplicaciones de segunda vida de las baterías, a la vista de los resultados obtenidos, no se considera que esta opción esté suficientemente madura. Se prevé que las futuras baterías tendrán mayores capacidades de hasta 50 kWh, como se describe en este estudio, por lo que el final de la vida útil de la batería en un vehículo eléctrico (primera vida) podría ser inferior al objetivo del 80% de SoH (60% o incluso menos) y seguir siendo capaz de satisfacer todas las necesidades de conducción hasta que el coche sea reciclado. Por lo tanto, no son sólo las complejidades inherentes a su funcionamiento normal las que limitan las aplicaciones de la segunda vida, sino también tanto el bajo SoH al comienzo de la segunda vida que corresponde a una capacidad menor como el hecho de que las baterías serán bastante viejas (posiblemente de 15 años) al final de la primera vida. Con esta duración, es probable que haya en el mercado baterías más nuevas e interesantes a precios razonables

Además de esta cuestión, hay otros aspectos a tener en cuenta en relación con la definición del SoH en el vehículo. Como ya se ha indicado, la eficiencia y la pérdida de potencia causada por un aumento de la resistencia podría ser relevante en el Li-ion. Sin embargo, como se ha visto en la sección 3.1, no hay un aumento exponencial para el Li-S, por lo tanto, no debería suponer un problema relevante para la primera vida considerando las eficiencias indicadas en la sección 3.2. Por último, desde el punto de vista ambiental, siempre es mejor utilizar los recursos el mayor tiempo posible para aquello por lo que están diseñados. Es decir, si la batería de Li-S puede estar en el VE por debajo del 80% del SoH, entonces, se sugiere que permanezca allí. Además, viendo el número de ciclos que las celdas desarrolladas en Li-S son capaces de hacer (Capítulo 4), parece razonable fomentar su uso en la primera vida hasta, al menos, el 60% de SoH.

Siguiendo los mismos criterios que en las aplicaciones de mercado de las baterías de segunda vida de VE, si el VE se deposita para su desmantelamiento y el SoH de la batería es superior al 70% de SoH, entonces, la batería podría ser reutilizada para fines automovilísticos directamente como reemplazo (es decir, vehículos que sufrieron un accidente y necesitan otra batería). Por el contrario, si la batería recibida está dentro del rango de 50% > SoH > 70 %, entonces podría ser considerada para otras aplicaciones.

Nótese que, aunque algunas celdas fueron cicladas hasta alcanzar un 20% de SoH, otras murieron repentinamente, siendo incapaces de cargar o descargar más, como en el caso de la celda SAFT, que murió poco después de alcanzar el 60% de SoH. Esto significa que pensar en aplicaciones que vayan por debajo del 50% de SoH es quizás un poco optimista, ya que todavía no se ha llegado a estudiar bien la muerte súbita de las baterías. Además, en esos casos, la capacidad residual de la batería, que tendría al menos 10 años de antigüedad, se estima que no valdría la pena pagar por ella, ya que estas podrían tener una muerte súbita en cualquier momento y al mismo tiempo habría la posibilidad de tener nuevas baterías más pequeñas, mejores y más asequibles en el mercado, que suplieran las necesidades en esas aplicaciones estacionarias o no. No obstante, en las subsecciones 6.2.1 y 6.2.2 se analiza una primera visión general de las posibilidades de reutilización de las baterías para el despliegue de los vehículos eléctricos en el período que va hasta 2030 en dos aplicaciones (Afeitado de pico- peak shaving y Autoconsumo) para las celdas Li-S desarrolladas. Tras los ensayos de envejecimiento realizados, parece poco realista sugerir baterías Li-S para la carga rápida VE (debido a las limitaciones funcionales de los ciclos de descarga rápida indicados en la sección 3.1) y para las aplicaciones UPS (donde las baterías no se utilizan durante semanas y, por lo tanto, la autodescarga de la batería se vuelve demasiado relevante, afectando seriamente la eficiencia del sistema en general).

#### 6.2.1 Aplicación de afeitado de pico-peak shaving

Las aplicaciones de afeitado de pico pretenden reducir las cargas más altas del consumo de energía aumentando los periodos de valle cuando hay menos demanda (Figura 42). Dependiendo de la cantidad de energía desplazada se dice afeitado de pico (igual que el alisado de carga) o nivelación de la carga (siguiendo una curva plana).

El afeitado de picos se considera en ambos lados de la red eléctrica, es decir, desde el lado de la distribución de energía (una mayor potencia significa mayores pérdidas) y desde el lado del consumidor (industrial, terciario o residencial). Como la capacidad de la batería no es suficiente para las aplicaciones DSO, pero es bastante mayor de lo que necesitan los edificios residenciales, se prevé que las aplicaciones en edificios comerciales o terciarios sean de aplicación directa (como en el proyecto REFER ("REFER," n.d.) ).



Figura 42. Aplicaciones de peak shaving y balance de carga (Sabihuddin et al., 2015)

Este tipo de aplicaciones tienen dos objetivos. Primero, ser capaz de reducir los costes de la instalación de la fuente de alimentación y segundo, reducir el impacto de la energía contratada en la factura de la electricidad. Este último aspecto es importante en los países donde el plazo de potencia cuenta con altas tarifas o tasas (como en España).

Técnicamente, este tipo de aplicaciones tiene sentido para las baterías de Li-S desarrolladas por varias razones:

• Si se dimensiona correctamente, la carga y descarga de la batería debería tomar alrededor de 2-4 horas. Esto es importante debido a las particularidades

funcionales de estas celdas (recuerde el déficit de capacidad en las altas tasas C, cuando se divide por dos porque no entra en la segunda meseta).

- La temperatura en los edificios es, generalmente, controlada y cercana a la temperatura ambiente. Una vez más, las particularidades funcionales (inestabilidades, pérdida de rendimiento, etc.) del Li-S a baja temperatura son cruciales.
- La batería se utiliza diariamente (o cerca de). Esto es importante por dos razones:

o El efecto del envejecimiento por calendario.

o La disminución de la eficiencia debido a la autodescarga de la batería causada por el efecto *shuttle*. Si la batería no se utiliza durante varios días, la autodescarga aparece como algo con lo que hay que contar seriamente y podría afectar a los ingresos económicos.

Obsérvese que, en lo que respecta a la evolución lineal del envejecimiento entre usos, para pasar del 70% al 50% de SoH, las aplicaciones de segunda vida de estas baterías Li-S deben considerar alrededor de 400 ciclos o menos. En este caso, esto significa 1 o 2 años de uso antes de un cambio de batería.

#### 6.2.2 Almacenamiento de energía para autoconsumo

Esta aplicación, en cuanto al uso de la batería, es similar a la anterior, por lo que los aspectos técnicos señalados en la sección anterior se aplican de manera idéntica. Por eso tiene sentido tenerlo en cuenta.

Aunque la batería puede comportarse de manera similar (carga durante el día durante varias horas y descarga más tarde) desde la perspectiva del consumidor, esta aplicación es claramente diferente. Lo que trata de hacer es maximizar el consumo de las fuentes de energía renovable instaladas en un edificio y reducir las exportaciones de energía a la red eléctrica (Figura 43).



Figura 43. Aplicación de autoconsumo (Janina Moshövel et al., 2013).

## **Bloque IV: Conclusiones**

## 7. Conclusiones

En este capítulo se presentan las principales conclusiones que se extraen de los análisis realizados.

El principal objetivo de esta tesis doctoral era el determinar y evaluar el comportamiento ambiental de una batería de Li-S para VE, mediante la metodología del análisis de ciclo de vida. Además, también se han identificado objetivos relativos a la realización de los ensayos de envejecimiento sobre las celdas de Li-S y un análisis sobre la viabilidad de la utilización de la batería en una segunda vida.

A continuación, se presentan las conclusiones extraídas para cada objetivo, teniendo en cuenta que los resultados y discusión se han presentado en lo capítulos correspondientes a la realización de cada análisis.

#### 7.1 Conclusiones relativas al análisis de ciclo de vida

Los resultados del Análisis de Ciclo de Vida han incluido la evaluación de una batería capaz de recorrer los 150000 km y llegar a un SoH del 60% y la evaluación para aquellos escenarios en los que se emplean 2 y 3 baterías y se llega a un SoH del 80%. El análisis del escenario S1 (1 batería para 150000 km, 60%SoH) fue necesario para evaluar el rendimiento ambiental de los componentes de la batería y determinar la contribución de cada uno de ellos a la evaluación global del impacto, mientras que los escenarios S2 (2 baterías hasta el 80%), S4 (2 baterías hasta el 60%) y S3( 3 baterías hasta el 80% SoH) tienen por objeto evaluar el rendimiento teniendo en cuenta que las baterías se sustituyen cuando alcanzan el 60% o el 80% de su capacidad y, por lo tanto, podrían utilizarse en una segunda vida como uso estacionario.

La inclusión de datos de pruebas de envejecimiento de las celdas de Li-S en un estudio de ACV es un paso adelante en este tipo de estudio para las baterías de Li-S. Este estudio ha completado con éxito un ACV de la cuna a la tumba, incluyendo el nuevo proceso de reciclaje y la influencia del electrolito y los resultados de las pruebas de envejecimiento de las celdas de Li-S en el análisis de sensibilidad.

Para el S1, los resultados mostraron que el GWP de la batería es de 2,64 E+04 kg de CO<sub>2</sub> equivalente, siendo la fase de uso la etapa de vida que contribuye hasta el 64% del resultado global. Para los escenarios 2 y 3, en los que se emplea más de una batería, la contribución de la fase de uso es de 47 y 37% respectivamente. De hecho, para esos escenarios, la contribución de los componentes de la batería y el consumo de materias primas como el acero, el aluminio, el cobre y las placas electrónicas contribuyen significativamente a los indicadores ADP y MD.

Sin embargo, como se ha visto, estos datos utilizados en el estudio han sido escalados a partir de celdas botón de Li-S, por lo que deben actualizarse cuando se disponga de datos sobre baterías de Li-S de mayor tamaño. Cuando se sepa más sobre el voltaje de la batería Li-S, también se podrán aplicar mejores modelos de escalado en este estudio. De hecho, los resultados que aquí se reportan, especialmente para el S1, presentan un alto grado de incertidumbre como se ha demostrado a través del análisis de Monte Carlo.

Se considera que las baterías de Li-S son una tecnología prometedora para su uso en vehículos eléctricos con el fin de alcanzar energías específicas prácticas más altas que las baterías de iones de litio y reducir la cantidad de materias primas necesarias. Por ello, a medida que se obtengan más datos deberían actualizarse los estudios de ACV para mostrar la realidad del impacto en cada momento.

#### 7.2 Conclusiones relativas a los ensayos de envejecimiento

Después de analizar los resultados de las pruebas de envejecimiento, se ha visto que las baterías de Li-S no siguen los mismos patrones de las baterías de Li-ion. De hecho, se identificó que la temperatura y la tasa C parecen no producir ninguna aceleración del envejecimiento, y que no hay ningún cambio drástico en la tendencia de envejecimiento como se observa en las baterías de Li-ion cuando llegan al punto de inflexión en la curva de envejecimiento o a la "muerte súbita". En el caso de las baterías de Li-S, o bien las celdas continúan ciclando, o bien "mueren súbitamente" lo que significa que ya no pueden absorber o entregar energía. Además, la

eficiencia de las baterías de Li-S disminuye constantemente, es decir, no se observa una pérdida exponencial de eficiencia que contrasta con el comportamiento de las baterías de Li-ion. Desde una perspectiva de envejecimiento, estos factores hacen que las baterías de Li-S sean preferibles a las de Li-ion, ya que su comportamiento parece "más predecible" y parecen no sufrir alteraciones debido a factores externos relacionados con el entorno de la aplicación.

Los resultados obtenidos durante las pruebas de envejecimiento han sido claves para poder determinar, por un lado, el comportamiento de las celdas y poder analizar correctamente la fase de uso para el análisis de ciclo de vida. Por otro lado, los resultados han servido para poder determinar la viabilidad de la utilización de la batería en una segunda vida, pero este análisis de viabilidad de utilización en más complejo.

### 7.3 Conclusiones relativas a la viabilidad de su utilización en segunda vida

La primera cuestión a abordar una vez que técnicamente se demuestra que es factible, es la logística de la recogida de la batería en la EoL en el EV. Es de notar que el fabricante de vehículos es responsable de la gestión de la batería en la EoL por tanto son unos de los actores interesados en esta segunda vida. Como hemos visto en los capítulos 3 y 6, se deben considerar varios puntos clave a la hora de analizar esta recogida y tratamiento para adaptar las baterías a esa segunda vida que garanticen el buen funcionamiento y las normativas pertinentes, así como las garantías a cliente.

Si esta segunda vida se prevé en aplicaciones estacionarias se debería de estimar el envejecimiento y la vida útil de la batería para cada una de dichas aplicaciones, como se ha mostrado en el capítulo 6, aunque se han obtenido puntos relevantes y positivos que mejorarían las barreras actuales que tienen las baterías de Li-ion en utilizaciones de segunda vida.

Sin embargo, el estado preliminar de las baterías con su aún bajo número de ciclos no es suficiente para pensar en la reutilización de la batería en esta etapa.

A nivel de viabilidad económica de estas segundas vidas, en esta tesis, como ya se ha explicado en el capítulo 6, se ha partido de una batería real de Li-ion para poder estimar el coste de un posible desmontaje de una batería de Li-S. En concreto el análisis se realizó en la batería de Liion de Smart ForFour. Como hemos visto desde un punto de vista económico el proceso de evaluación de la batería post- auto con un coste de 442 € es el que requiere de más tiempo de ejecución con 440 minutos, frente al desmontaje que tiene un coste similar de 500€ pero requiere de 300 minutos para su realización, aunque este último requiere de mayor demanda de mano de obra.

La profundidad del nivel del desmontaje de la batería determina directamente el uso de éstas en su segunda vida considerando que la reutilización a nivel de módulo aumenta el coste en 28 euros y la reutilización a nivel de celda en 44 € sólo viendo el proceso de desmontaje. En consecuencia, se puede afirmar que hoy en día, sólo la reutilización de toda la batería tendría sentido en términos de beneficio económico.

Por otra parte, la reutilización a nivel de módulo presenta ventajas interesantes como la posibilidad de diseñar soluciones más versátiles y escalables, que podrían ser más interesantes a pesar de sus inconvenientes iniciales para muchas aplicaciones de segunda vida.

La transposición los resultados obtenidos a los que se obtendrían para una batería de Li-S se ha realizado considerando el coste total de desmontaje, prorrateado por kWh y corregido un 10% al alza. Esta se ha considerado como una primera aproximación ya que actualmente no se ha podido realizar estas operaciones con una batería de Li-S real. En este caso, se ha observado que los costes de desmontaje de la batería de 50kWh de Li-S podrían ser hasta 2.5 veces superiores a los calculados para la batería de Li-ion.

Otro aspecto importante que hay que tener en cuenta es que el coste de desmontar las baterías debido a las grandes configuraciones de baterías que emplea actualmente la industria de fabricación de automóviles podría tener un cambio significativo a corto plazo, teniendo en cuenta los esfuerzos de los fabricantes para estandarizar componentes y procesos.

A fin de calcular el coste total de la batería de segunda vida ya apta para la reutilización, sería necesario añadir a los costes indicados, los costes de acondicionamiento para adaptar las baterías de reutilización a la nueva aplicación, que no se han incluido en este estudio como ya se ha mencionado y se dejan para una futura investigación.

#### 7.4 Futuras líneas de investigación

A través de esta tesis doctoral se ha realizado el ACV de una batería de 50 kWh con celdas de Li-S. Además, se han presentado los resultados de los ensayos de envejecimiento de estas celdas para poder tener información sobre el estado de la batería una vez termina su vida útil en el vehículo y de esta manera determinar su posible utilización en segunda vida para aplicaciones estacionarias. A pesar de que los resultados extraídos de estos análisis puedan considerarse válidos y aporten conocimiento sobre las baterías de Li-S, aún queda mucho campo por investigar con relación a este tipo de baterías. Por lo tanto, se plantean los siguientes estudios futuros para poder corroborar y ajustar los resultados obtenidos:

- Realización de un ACV sobre una batería de Li-S real de 50kWh
- Realización de ensayos de envejecimiento sobre la batería de Li-S real de 50kWh
- Estudio técnico, ambiental y económico de las operaciones de desmontaje y acondicionamiento de baterías de Li-S

#### 7.4.1 Análisis de Ciclo de Vida sobre una batería real

Por un lado, cabe destacar que el ACV se ha realizado sobre una batería virtual a partir del escalado de celdas botón realizadas en el laboratorio de IREC, utilizando datos bibliográficos para poder estimar el peso total de la batería considerando también su pack.

Un posible estudio futuro sería poder realizar el mismo tipo de análisis, pero utilizando datos reales de una batería de 50 kWh ya existente. De esta manera se podrían corroborar o ajustar los datos relativos al impacto provocado por todo el *battery pack* y ajustar los valores de la composición de las celdas.
También sería conveniente poder hacer una extrapolación a los consumos de energía y de materiales previstos para la fabricación de la batería, considerando un escenario de producción de este tipo de baterías a escala industrial. De esta manera, se podría ajustar y seguramente reducir, los valores indicados para la fabricación del cátodo obtenidos a partir de datos de laboratorio.

#### 7.4.2 Ensayos de envejecimiento sobre toda la batería

De la misma manera que se ha indicado para el ACV, los ensayos de envejecimiento para este estudio se han realizado sobre celdas botón. Será por lo tanto interesante investigar cuál sería el comportamiento de una batería completa ante las pruebas de envejecimiento. Para realizar estos ensayos, sería necesario poder disponer de varias baterías y módulos separados para poder analizar su comportamiento ante diferentes condiciones de ciclado, temperatura, corriente y voltaje. Estos análisis permitirían poder tener una información mucho más ajustada y realista del comportamiento de la batería en el vehículo y de esta manera poder determinar su SoH una vez alcanzado su máximo de rendimiento para aplicaciones de movilidad.

Esta información, y el comportamiento de la batería hasta que alcanzan su fin de vida, permitirían también poder determinar con más claridad cuál es la aplicación en segunda vida más idónea.

## 7.4.3 Estudio técnico, ambiental y económico de las operaciones de desmontaje y acondicionamiento de baterías de Li-S

Esta tesis doctoral ha presentado los resultados de la evaluación económica del proceso de desmontaje de una batería de Li-ion real extraída del vehículo Smart ForFour, y se ha discutido como el procedimiento de desmontaje se podría asimilar, en muchas etapas, al proceso a realizar en el caso esta batería fuese de Li-S. Sin embargo, no se ha podido discutir qué operaciones podrían tener un coste diferente y, sobre todo, qué operaciones podrían ser realizadas de manera más simplificada en el caso de que la batería estuviese diseñada para ofrecer, también, una segunda vida.

Por este motivo, en futuros estudios, no sólo se debería evaluar económicamente el desmontaje y las operaciones de acondicionamiento de una batería de Li-S real, sino también evaluar el coste ambiental de dichas operaciones. En este sentido, se podría tener información muy valiosa que incluyese no sólo la cuantificación ambiental de la batería en primera vida, sino también los impactos generados para poder realizar una segunda vida, y de esta manera, decidir qué aplicación es más idónea también desde un punto de vista ambiental.

Cabe destacar que el alargamiento de la vida útil en el vehículo, y, por lo tanto, la primera vida, puede afectar al rendimiento de la batería para una segunda vida. Encontrar el equilibrio entre ambas aplicaciones, encontrando el momento en el cual se pueden obtener mínimos impactos ambientales ya sea en la primera vida como en la segunda vida, llevaría a poder ofrecer una tecnología de almacenamiento consecuente con los principios de economía circular.

Estos estudios futuros deberían partir de un diseño (o ecodiseño) inicial de la batería que permitiese poder minimizar los impactos ambientales ya sea en la primera vida (materiales, energía consumida durante la fabricación, eficiencia de la batería, alargamiento de su vida útil) que en la segunda vida (operaciones de desmontaje y acondicionamiento y durabilidad de la batería en segunda vida). Además, este diseño debería poder permitir la máxima recuperación de materiales y su reciclaje.

## Bloque V: Información adicional

#### Referencias bibliográficas

(UNECE), R.N. 100 of the E.C. for E. of the U.N., 2019. Uniform provisions concerning the approval of vehicles with regard to specific requirements for the electric power train.

4R Energy [WWW Document], n.d. URL https://www.nissanglobal.com/EN/ZEROEMISSION/APPROACH/COMPREHENSIVE/4RBUSINESS/

Abruña, J.G. and H.D., 2014. Key Parameters Governing the Energy Density of Rechargeable Li/S Batteries. Phys. Chem. Lett.

Accurec, n.d. ACCUREC [WWW Document].

- Adams, B.D., Carino, E. V, Connell, J.G., Sung, K., Cao, R., Chen, J., Zheng, J., Li, Q., Mueller, K.T., Henderson, W.A., 2017. Nano Energy Long term stability of Li-S batteries using high concentration lithium nitrate electrolytes. Nano Energy 40, 607–617. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.09.015
- Ahmadi, L., Yip, A., Fowler, M., Young, S.B., Fraser, R.A., 2014. Environmental feasibility of reuse of electric vehicle batteries. Sustain. Energy Technol. Assessments 6, 64–74. https://doi.org/10.1016/j.seta.2014.01.006
- Amarakoon, S., Smith, J., Segal, B., 2013. Application of Life-Cycle Assessment to Nanoscale Technology: Lithium-ion Batteries for Electric Vehicles. United States Environ. Prot. Agency 25, 1–119. https://doi.org/10.1038/nchem.2085
- Arvidsson, R., Janssen, M., Svanström, M., Johansson, P., Sandén, B.A., 2018. Energy use and climate change improvements of Li/S batteries based on life cycle assessment. J. Power Sources 383, 87–92. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.054
- Baghdadi, I., Briat, O., Delétage, J.-Y., Gyan, P., Vinassa, J.-M., 2016. Lithium battery aging model based on Dakin's degradation approach. J. Power Sources 325, 273–285. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.036

- Baldo, G.L., Marino, M., Rossi, S., 2005. Analisi del ciclo di vita LCA. Materiali, prodotti, processi, Saggistica e manuali. Edizioni Ambiente.
- Barghamadi, M., Kapoor, A., Wen, C., 2013. A Review on Li-S Batteries as a High Efficiency Rechargeable Lithium Battery. J. Electrochem. Soc. 160, A1256–A1263. https://doi.org/10.1149/2.096308jes
- Barré, A., Deguilhem, B., Grolleau, S., Gérard, M., Suard, F., Riu, D., 2013. A review on lithiumion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications. J. Power Sources 241, 680–689. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.040

Beeplanet [WWW Document], n.d. URL https://beeplanetfactory.com/en/

Belchi-lorente, D., Zwolinski, P., Mandil, G., 2015. Ecodesign of Li-ion batteries.

- Benveniste, Gabriela, Perálvarez, M., Higuera, J., Carreras, J., 2018. Life cycle assessment of spectrally tunable light engines. Int. J. Life Cycle Assess. 23, 279–294. https://doi.org/10.1007/s11367-017-1313-z
- Benveniste, G., Rallo, H., Casals, L.C., Merino, A., Amante, B., 2018. Comparison of the state of Lithium-Sulphur and Lithium-ion batteries applied to electromobility. J. Environ. Manage. 226, 1–12. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.008
- Bonges, H.A., Lusk, A.C., 2016. Addressing electric vehicle (EV) sales and range anxiety through parking layout, policy and regulation. Transp. Res. Part A Policy Pract. 83, 63– 73. https://doi.org/10.1016/j.tra.2015.09.011
- Bresser, D., Passerini, S., Scrosati, B., 2013. Recent progress and remaining challenges in sulfur-based lithium secondary batteries – a review. Chem. Commun. Chem. Commun 49, 10545–10562. https://doi.org/10.1039/c3cc46131a
- Bruce, P.G., Freunberger, S.A., Hardwick, L.J., Tarascon, J.-M., 2011. Li–O2 and Li–S batteries with high energy storage. Nat. Mater. 11, 172–172. https://doi.org/10.1038/nmat3237

Buchmann, I., 2016. Batteries in a portable world: a handbook on rechargeable batteries for

non-engineers, Fourth edi. ed.

- Bugga, K., Jones, S., Pasalic, J., Jones, J., Krause, C., 2017. HIGH ENERGY AND LONG-LIFE LITHIUM-SULFUR CELLS. Li-SM3 2017 Conf.
- Canals Casals, L., Amante García, B., 2016. Assessing electric vehicles battery second life remanufacture and management. J. Green Eng. 6, 77–98. https://doi.org/10.13052/jge1904-4720.614
- Canals Casals, L., Amante García, B., Cremades, L. V., 2017a. Electric vehicle battery reuse: Preparing for a second life. J. Ind. Eng. Manag. 10, 266–285. https://doi.org/10.3926/jiem.2009
- Canals Casals, L., Amante Garcia, B., Gonzalez Benitez, M., 2014. A Cost Analysis of Electric Vehicle Batteries Second Life Businesses. Proj. Manag. Eng. Res. https://doi.org/10.1007/978-3-319-26459-2
- Canals Casals, L., Amante García, B., González Benítez, M., 2015. Modelo de envejecimiento de baterías de vehículo eléctrico reutilizadas para aplicaciones estacionárias. XIX Int. Congr. Proj. Manag. Eng.
- Canals Casals, L., Amante García, B., González Benítez, M.M., 2017b. Aging Model for Re-used Electric Vehicle Batteries in Second Life Stationary Applications, in: J.L. Ayuso Muñoz (Ed.), Project Management and Engineering Research. pp. 139–151. https://doi.org/10.1007/978-3-319-51859-6
- Canals Casals, L., Martinez Laserna, E., Amante García, B., Nieto, N., 2016. Sustainability analysis of the electric vehicle use in Europe for CO2 emissions reduction. J. Clean. Prod. 127, 425–437. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.03.120
- Casals, L.C., García, B.A., 2016. Communications concerns for reused electric vehicle batteries in smart grids Communications concerns for reused electric vehicle batteries in smart grids . 1–10. https://doi.org/10.1109/MCOM.2016.7565258

- Casals, L.C., García, B.A., Aguesse, F., Iturrondobeitia, A., 2015. Second life of electric vehicle batteries: relation between materials degradation and environmental impact. Int. J. Life Cycle Assess. https://doi.org/10.1007/s11367-015-0918-3
- Casals, L.C., Rodríguez, M., Corchero, C., Carrillo, R.E., 2019. Evaluation of the end-of-life of electric vehicle batteries according to the state-of-health. World Electr. Veh. J. 10, 1–11. https://doi.org/10.3390/wevj10040063
- Cee, R., Del, N., 1997. Directiva 2000/53/CE 13, 1-46.
- Chen, H., Wang, C., Dai, Y., Qiu, S., Yang, J., Lu, W., Chen, L., 2015. Rational Design of Cathode Structure for High Rate Performance Lithium–Sulfur Batteries. Nano Lett. 15, 5443–5448. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01837
- Cheon, S.-E., Ko, K.-S., Cho, J.-H., Kim, S.-W., Chin, E.-Y., Kim, H.-T., 2003. Rechargeable Lithium Sulfur Battery. J. Electrochem. Soc. 150, A800. https://doi.org/10.1149/1.1571533
- Cleantech [WWW Document], n.d. URL https://www.cleantech.com/ev-batteries-creating-acircular-economy/
- Comisión Europea, 2020. Communicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las Regiones: Nuevo plan de acción para la economía circular: por una Europa mas limpia y competitiva (COM (2020) 98 final) 23.

CRM alliance [WWW Document], n.d. URL https://www.crmalliance.eu/critical-raw-materials

- Deng, D., 2015. Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. Energy Sci. Eng. 3, 385–418. https://doi.org/10.1002/ese3.95
- Deng, Y., Li, J., Li, T., Gao, X., Yuan, C., 2017. Life cycle assessment of lithium sulfur battery for electric vehicles. J. Power Sources 343, 284–295. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.01.036
- Diao, Y., Xie, K., Xiong, S., Hong, X., 2012. Analysis of Polysulfide Dissolved in Electrolyte in **150**

Discharge-Charge Process of Li-S Battery. J. Electrochem. Soc. 159, A421. https://doi.org/10.1149/2.060204jes

- Ding, Y., Cano, Z.P., Yu, A., Lu, J., Chen, Z., 2019. Automotive Li-Ion Batteries: Current Status and Future Perspectives. Electrochem. Energy Rev. 2, 1–28. https://doi.org/10.1007/s41918-018-0022-z
- Dominko, R., 2015. Horizon 2020 Call: H2020-SC5-2014-two-stage Topic: SC5-03a-2014 Type of action: RIA Proposal number: SEP-210185198 Proposal acronym: VIVACE Table of contents.
- Dunn, J.B., Gaines, L., Kelly, J.C., James, C., Gallagher, K.G., Gaines, L., Gallagher, K.G., Dai,
   Q., Kelly, J.C., 2014. Material and Energy Flows in the Production of Cathode and Anode
   Materials for Lithium Ion Batteries. Argonne Natl. Lab. 1–5.
   https://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2
- Ebadi, M., Lacey, M.J., Brandell, D., Araujo, C.M., 2017. Density Functional Theory Modeling the Interfacial Chemistry of the LiNO <sub>3</sub> Additive for Lithium–Sulfur Batteries by Means of Simulated Photoelectron Spectroscopy. J. Phys. Chem. C 121, 23324–23332. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07847
- EP, 2011. REGULATION (EU) No 510/2011 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 11 May 2011: CO<sup>2</sup> Efficiency. Off. J. Eur. Union 2011, 18.
- Eurobat [WWW Document], n.d. URL https://www.eurobat.org/news-publications/pressreleases/421-circular-economy-action-plan-and-industrial-strategy-recognise-the-needfor-a-coherent-legislative-framework-on-batteries

European Commission, 2018a. Raw Materials for Battery Applications. Brussels, 22.11.2018.

European Commission, 2018b. Report on Critical Raw Materials and the Circular Economy Part 1/3, Commission staff working document. https://doi.org/10.1097/PPO.0b013e3181b9c5d5

- European Commission, 2017. Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las Regiones relativa a la lista de 2017 de materias primas fundamentales para la UE 8.
- European Commission, 2015. Energy Union Package A Framework Strategy for a Resilient Energy Union with a Forward-Looking Climate Change Policy. COM(2015) 80 Final 1–21. https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004
- Eurostat Statistics, 2019. Eurostat Statistics Explained [WWW Document]. URL https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Main\_Page (accessed 10.25.19).
- Fajar, N., 2015. COMMUNICATION FROM THE COMMISSIONTowards an Integrated Strategic Energy Technology (SET) Plan: Accelerating the European Energy System Transformation. 53, 1 زن و فرهنگ.
- Fang, X., Peng, H., 2015. A Revolution in Electrodes: Recent Progress in Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries. Small 11, 1488–1511. https://doi.org/10.1002/smll.201402354
- Foster, M., Isely, P., Standridge, C.R., Hasan, M.M., 2014. Feasibility assessment of remanufacturing, repurposing, and recycling of end of vehicle application lithium-ion batteries. J. Ind. Eng. Manag. 7, 698–715. https://doi.org/10.3926/jiem.939
- Fotouhi, A., Auger, D., O'Neill, L., Cleaver, T., Walus, S., 2017a. Lithium-Sulfur Battery Technology Readiness and Applications—A Review. Energies 10, 1937. https://doi.org/10.3390/en10121937
- Fotouhi, A., Auger, D.J., Member, S., Propp, K., Member, S., Purkayastha, R., Neill, L.O., Walus, S., 2017b. Lithium-Sulfur Cell Equivalent Circuit Network Model Parameterization and Sensitivity Analysis. https://doi.org/10.1109/TVT.2017.2678278
- Fotouhi, A., Auger, D.J., Propp, K., Longo, S., 2017c. Lithium-Sulfur Battery State-of-Charge Observability Analysis and Estimation. IEEE Trans. Power Electron. 1–1.

https://doi.org/10.1109/TPEL.2017.2740223

- Fotouhi, A., Propp, K., Auger, D.J., 2015. Electric vehicle battery model identification and state of charge estimation in real world driving cycles. 2015 7th Comput. Sci. Electron. Eng. Conf. 243–248. https://doi.org/10.1109/CEEC.2015.7332732
- Fotouhi, A., Shateri, N., Auger, D.J., Longo, S., Propp, K., 2016. A MATLAB Graphical User Interface for Battery Design and Simulation; From Cell Test Data to Real-World Automotive Simulation.
- Gaines, L., Cuenca, R., 2000. Costs of Lithium-Ion Batteries for Vehicles. Energy 48, 73. https://doi.org/10.1002/art.10781
- Gama- UB [WWW Document], n.d. URL http://gama.am.ub.es/edrinacas/canvi climatic/caracteristiquescc.htm
- GHG emissions by sector [WWW Document], n.d. URL https://www.c2es.org/content/international-emissions/

Goedkoop, M., Huijbregts, M., 2013. ReCiPe 2008 Characterisation 4-20.

- Green eMotion EU project [WWW Document], n.d. URL https://egvi.eu/researchproject/green-emotion/
- Hackbarth, A., Madlener, R., 2013. Consumer preferences for alternative fuel vehicles : A discrete choice analysis 25, 5–17. https://doi.org/10.1016/j.trd.2013.07.002
- Hagen, M., Hanselmann, D., Ahlbrecht, K., Maça, R., Gerber, D., Tübke, J., 2015. Lithium-Sulfur Cells: The Gap between the State-of-the-Art and the Requirements for High Energy Battery Cells. Adv. Energy Mater. 5. https://doi.org/10.1002/aenm.201401986
- Hawkins, T.R., Gausen, O.M., Strømman, A.H., 2012. Environmental impacts of hybrid and electric vehicles—a review. Int. J. Life Cycle Assess. 17, 997–1014. https://doi.org/10.1007/s11367-012-0440-9

Hawkins, T.R., Singh, B., Majeau-Bettez, G., Strømman, A.H., 2013. Comparative Environmental Life Cycle Assessment of Conventional and Electric Vehicles. J. Ind. Ecol. 17, 53–64. https://doi.org/10.1111/j.1530-9290.2012.00532.x

HELIS, 2016. Helis - High energy lithium sulphur cells and batteries.

- Hofmann, A.F., Fronczek, D.N., Bessler, W.G., 2014. Mechanistic modeling of polysulfide shuttle and capacity loss in lithium–sulfur batteries. J. Power Sources 259, 300–310. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.02.082
- Hunt, I., Zhang, T., Patel, Y., Marinescu, M., Purkayastha, R., Kovacik, P., Walus, S., Swiatek,
  A., Offer, G.J., 2018. The Effect of Current Inhomogeneity on the Performance and
  Degradation of Li-S Batteries. J. Electrochem. Soc. 165, A6073–A6080.
  https://doi.org/10.1149/2.0141801jes

International Energy Agency., 2019. Hybrid and electric vehicles annual report 2018.

International Energy Agency [WWW Document], n.d. URL https://www.iea.org/fuels-andtechnologies/electric-vehicles

IREC website [WWW Document], n.d. URL https://www.irec.cat/

- ISO 14040:2006, 2006. Environmental management Life Cycle Assessment Principles and Framework. Int. Organ. Stand. 1997.
- Janina Moshövel, Kai-Philipp Kairies, Matthias Leuthold, 2013. PV-Benefit: A Critical Review of the Effect of Grid Integrated PV-Storage-Systems, in: International Renewable Energy Storage Conference (IRES). Berlin.
- Jolliet, O., Müller-wenk, R., Bare, J., Brent, A., Goedkoop, M., Heijungs, R., Itsubo, N., Peña, C., Pennington, D., Potting, J., Rebitzer, G., Stewart, M., 2004. UNEP / SETAC Life Cycle Initiative UNEP / SETAC Life Cycle Initiative The LCIA Midpoint-damage Framework of the UNEP / SETAC Life Cycle Initiative 9, 394–404.

Kang, D.H.P., Chen, M., Ogunseitan, O.A., 2013. Potential Environmental and Human Health

Impacts of Rechargeable Lithium Batteries in Electronic Waste. Environ. Sci. Technol. 47, 5495–5503. https://doi.org/10.1021/es400614y

- Kang, W., Deng, N., Ju, J., Li, Q., Wu, D., Ma, X., Li, L., Naebe, M., Cheng, B., 2016. A review of recent developments in rechargeable lithium-sulfur batteries. Nanoscale 1, 16541–16588. https://doi.org/10.1039/C6NR04923K
- Knap, Vaclav, Stroe, D.-I., Swierczynski, M., Purkayastha, R., Propp, K., Teodorescu, R., Schaltz, E., 2016. A self-discharge model of Lithium-Sulfur batteries based on direct shuttle current measurement. J. Power Sources 336, 325–331. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.10.087
- Knap, V., Stroe, D.-I., Swierczynski, M., Teodorescu, R., Schaltz, E., 2016. Investigation of the Self-Discharge Behavior of Lithium-Sulfur Batteries. J. Electrochem. Soc. 163, A911– A916. https://doi.org/10.1149/2.0641606jes
- Knap, V., Stroe, D.I., Christensen, A.E., Propp, K., Fotouhi, A., Auger, D.J., Schaltz, E.,
  Teodorescu, R., 2017. Self-balancing feature of Lithium-Sulfur batteries. J. Power Sources 372, 245–251. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.10.078
- Kolosnitsyn, V.S., Karaseva, E. V., 2008. Lithium-sulfur batteries: Problems and solutions. Russ. J. Electrochem. 44, 506–509. https://doi.org/10.1134/S1023193508050029
- Li, J., Zhang, J., Zhang, X., Yang, C., Xu, N., Xia, B., 2010. Study of the storage performance of a Li-ion cell at elevated temperature. Electrochim. Acta 55, 927–934. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.09.077
- Lloberas-Valls, J., Benveniste Perez, G., Gomis-Bellmunt, O., 2015. Life-Cycle Assessment Comparison between 15-MW Second-Generation High temperature Superconductor and Permanent-Magnet Direct-Drive Synchronous Generators for Offshore Wind Energy Applications. IEEE Trans. Appl. Supercond. 25. https://doi.org/10.1109/TASC.2015.2493121

- Lv, D., Zheng, J., Li, Q., Xie, X., Ferrara, S., Nie, Z., Mehdi, L.B., Browning, N.D., Zhang, J.G., Graff, G.L., Liu, J., Xiao, J., 2015. High Energy Density Lithium-Sulfur Batteries: Challenges of Thick Sulfur Cathodes. Adv. Energy Mater. 5, 1–8. https://doi.org/10.1002/aenm.201402290
- Manthiram, A., Fu, Y., Su, Y.-S., 2013. Challenges and Prospects of Lithium–Sulfur Batteries. Acc. Chem. Res. 46, 1125–1134. https://doi.org/10.1021/ar300179v
- Marinescu, M., Zhang, T., Offer, G.J., 2015. A zero dimensional model of lithium-sulfur batteries during charge and discharge. Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 584–593. https://doi.org/10.1039/C5CP05755H
- Marmiroli, B., Messagie, M., Dotelli, G., Van Mierlo, J., Marmiroli, B., Messagie, M., Dotelli, G., Van Mierlo, J., 2018. Electricity Generation in LCA of Electric Vehicles: A Review. Appl. Sci. 8, 1384. https://doi.org/10.3390/app8081384
- Mártil, I., n.d. Funcionamiento de una batería de Li-ion [WWW Document]. URL https://blogs.cdecomunicacion.es/ignacio/2019/02/21/funcionamiento-de-una-bateria-deion-litio-pros-y-contras/
- Melin, E., Storage, C.E., 2019. State-of-the-art in reuse and recycling of lithium-ion batteries A research review 1, 1–57.
- Meloni, M., Souchet, F., Sturges, D., 2018. Circular Consumer Electronics: an Initial Exploration. Ellen MacArthur Found. 1–17.
- Messagie, M., Oliveira, L., Rangaraju, S., Forner, J.S., Rivas, M.H., 2015. Environmental performance of lithium batteries, Rechargeable Lithium Batteries. Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-090-3.00011-0
- Mikhaylik, Y. V., Akridge, J.R., 2004. Polysulfide Shuttle Study in the Li/S Battery System. J. Electrochem. Soc. 151, A1969. https://doi.org/10.1149/1.1806394

MITECO [WWW Document], n.d. URL https://www.miteco.gob.es/es/prensa/ultimas-

noticias/el-gobierno-declara-la-emergencia-climática-/tcm:30-506550

Mitsui [WWW Document], n.d. URL

https://www.mitsui.com/jp/en/topics/2019/1229529\_11243.html

- Neubauer, J., Smith, K., Wood, E., Pesaran, A., 2015. Identifying and Overcoming Critical Barriers to Widespread Second Use of PEV Batteries Identifying and Overcoming Critical Barriers to Widespread Second Use of PEV Batteries 23–62.
- Nissan- Utility dive [WWW Document], n.d. URL https://www.utilitydive.com/news/nissanedf-energy-to-test-second-life-ev-batteries-in-demand-response-appl/539926/
- Nitta, N., Wu, F., Lee, J.T., Yushin, G., 2015. Li-ion battery materials: Present and future. Mater. Today 18, 252–264. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040
- Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea, 2006. Directiva 2006/66/CE, de 6 se septiembre de 2006, relativa a las pilas y acumuladores y a los residuos de pilas y acumuladores y por la que se deroga la Directiva 91/157/CEE. D. Of. la Unión Eur. 26/09/2006.
- Peled, E., Goor, M., Schektman, I., Mukra, T., Shoval, Y., Golodnitsky, D., 2017. The Effect of Binders on the Performance and Degradation of the Lithium/Sulfur Battery Assembled in the Discharged State. J. Electrochem. Soc. 164, A5001–A5007. https://doi.org/10.1149/2.0161701jes
- Peled, E., Shekhtman, I., Mukra, T., Goor, M., Belenkaya, I., Golodnitsky, D., 2018. Improving the Durability and Minimizing the Polysulfide Shuttle in the Li/S Battery. J. Electrochem. Soc. 165, A6051–A6057. https://doi.org/10.1149/2.0101801jes
- Peled, E., Sternberg, Y., Gorenshtein, A., Lavi, Y., 1989. Lithium-Sulfur Battery: Evaluation of Dioxolane-Based Electrolytes. J. Electrochem. Soc. 136, 1621–1625. https://doi.org/10.1149/1.2096981

Peng, H.J., Huang, J.Q., Cheng, X.B., Zhang, Q., 2017. Review on High-Loading and High-

Energy Lithium–Sulfur Batteries. Adv. Energy Mater. 7, 1–54. https://doi.org/10.1002/aenm.201700260

- Pope, M.A., Aksay, I.A., 2015. Structural Design of Cathodes for Li-S Batteries. Adv. Energy Mater. 5, 1–22. https://doi.org/10.1002/aenm.201500124
- Poullikkas, A., 2015. Sustainable options for electric vehicle technologies. Renew. Sustain. Energy Rev. 41, 1277–1287. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.09.016

Products \_ 4R ENERGY 4R Energy Corporation, n.d.

REFER [WWW Document], n.d. URL https://refer.upc.edu/ca

- Regulation, E., 2019. Europe needs an ambitious regulatory framework to guarantee sustainability of batteries.
- Ruiz, V., Di Persio, F., 2018. Standards for the performance and durability assessment of electric vehicle batteries - Possible performance criteria for an Ecodesign Regulation. https://doi.org/10.2760/24743
- Sabihuddin, S., Kiprakis, A.E., Mueller, M., 2015. A numerical and graphical review of energy storage technologies. Energies 8, 172–216. https://doi.org/10.3390/en8010172
- SABINA [WWW Document], n.d. URL https://sabina-project.eu/
- Saxena, S., Le Floch, C., MacDonald, J., Moura, S., 2015. Quantifying EV battery end-of-life through analysis of travel needs with vehicle powertrain models. J. Power Sources 282, 265–276. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.072
- Schiffer, A., 2016. Thermal analysis and modelization of li-ion batteries used in electric and hybrid vehicles. Universitat Politècnica de Catalunya.
- Shang, X., Guo, P., Qin, T., Liu, M., Lv, M., Liu, D., He, D., 2018. Sulfur Immobilizer by Nanoscale TiO2 Trapper Deposited on Hierarchical Porous Carbon and Graphene for Cathodes of Lithium–Sulfur Batteries. Adv. Mater. Interfaces 5, 1701602.

https://doi.org/10.1002/admi.201701602

- Smip, E.S.S., Ess, S., Dev, S., 2020. Supplier Market Intelligence Program H1 2020 Report Executive Summary.
- Song, M., Cairns, J., Zhang, Y., 2013. Lithium/sulfur batteries with high specific energy: old challenges and new opportunities. RSC Publ. 2186–2204. https://doi.org/10.1039/c2nr33044j
- SUNBATT [WWW Document], n.d. URL https://movilidadelectrica.com/sunbatt-segundavida-las-baterias/
- Tan, P., Ni, M., Chen, B., Kong, W., Kong, W., Shao, Z., 2017. Numerical investigation of a nonaqueous lithium-oxygen battery based on lithium superoxide as the discharge product. Appl. Energy 203, 254–266. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.05.185
- Thackeray, M.M., Wolverton, C., Isaacs, E.D., 2012. Electrical energy storage for transportation—approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries. Energy Environ. Sci. 5, 7854. https://doi.org/10.1039/c2ee21892e
- The Ellen MacArthur Foundation, 2018. Circular Consumer Electronics: an Initial Exploration 1–17.
- Thinkstep, 2020. ThinkStep-GaBi Software [WWW Document].
- Toyota [WWW Document], n.d. URL https://greencarjournal.com/news/toyota-aims-at-reuseof-ev-batteries/
- UE, 2008. Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008 , sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas. Parlam. Eur. 28 pags. (43 articulos).
- UN Environment [WWW Document], n.d. URL https://www.unenvironment.org/es/noticiasy-reportajes/reportajes/el-mundo-registra-concentracion-record-de-dioxido-de-carbonopesar

- Väyrynen, A., Salminen, J., 2012. Lithium ion battery production. J. Chem. Thermodyn. 46, 80– 85. https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.09.005
- Vetter, J., Novák, P., Wagner, M.R., Veit, C., Möller, K.C., Besenhard, J.O., Winter, M., Wohlfahrt-Mehrens, M., Vogler, C., Hammouche, A., 2005. Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. J. Power Sources 147, 269–281. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.006
- Wadia, C., Albertus, P., Srinivasan, V., 2011. Resource constraints on the battery energy storage potential for grid and transportation applications. J. Power Sources 196, 1593– 1598. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.056
- Wagner, N., Eneli, H., Ballauff, M., Friedrich, K.A., 2016. Correlation of capacity fading processes and electrochemical impedance spectra in lithium / sulfur cells. J. Power Sources 323, 107–114. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.032
- Warnecke, A., 2015. Ageing effects of Lithium-ion batteries, in: 17th Conference on Power Electronics and Applications. pp. 1–20.
- Warner, J., 2015. Chapter 4 Battery Pack Design Criteria and Selection, in: The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design. pp. 35–49. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801456-1.00004-X
- Warth, J., Von der Gracht, H.A., Darkow, I.L., 2013. A dissent-based approach for multistakeholder scenario development - The future of electric drive vehicles. Technol. Forecast. Soc. Change 80, 566–583. https://doi.org/10.1016/j.techfore.2012.04.005
- Wikner, E., Thiringer, T., 2018. Extending battery lifetime by avoiding high SOC. Appl. Sci. 8. https://doi.org/10.3390/app8101825
- Wood, E., Alexander, M., Bradley, T.H., 2011. Investigation of battery end-of-life conditions for plug-in hybrid electric vehicles. J. Power Sources 196, 5147–5154. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.02.025

- Xiong, S., Xie, K., Diao, Y., Hong, X., 2014. Characterization of the solid electrolyte interphase on lithium anode for preventing the shuttle mechanism in lithium-sulfur batteries. J. Power Sources 246, 840–845. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.041
- Yan, J., Liu, X., Li, B., 2014. Recent progress in Li-rich layered oxides as cathode materials for Li-ion batteries. RSC Adv. 4, 63268–63284. https://doi.org/10.1039/C4RA12454E
- Yousif, S.E.A., Fotouhi, A., Auger, D.J., Propp, K., 2018. Self-Discharge Effects in Lithium-Sulfur Equivalent Circuit Networks for State Estimation. J. Electrochem. Soc. 165, A6081– A6090. https://doi.org/10.1149/2.0121801jes
- Zackrisson, M., Avellán, L., Orlenius, J., 2010. Life cycle assessment of lithium-ion batteries for plug-in hybrid electric vehicles – Critical issues. J. Clean. Prod. 18, 1519–1529. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.06.004
- Zakeri, B., Syri, S., 2015. Electrical energy storage systems: A comparative life cycle cost analysis. Renew. Sustain. Energy Rev. 42, 569–596. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.011
- Zhang, S.S., 2012. Improved cyclability of liquid electrolyte lithium/sulfur batteries by optimizing electrolyte/sulfur ratio. Energies 5, 5190–5197. https://doi.org/10.3390/en5125190

### Difusión de los resultados

Durante la tesis doctoral se ha llevado a cabo una intensa actividad para la difusión de los resultados entre la comunidad científica.

En total, se han publicado 3 artículos para revisitas científicas indexadas (de las cuales 2 pertenecen al primer cuartil) y se ha participado a 4 congresos internacionales de temáticas relativas a análisis ambiental y a electromobilidad. A continuación, se enumeran los 3 artículos ya publicados.

**Título**: Comparison of the state of Lithium-Sulphur and Lithium-ion batteries applied to electromobility

Autores: G. Benveniste, H. Rallo, L. Canals Casals, A. Merino, B. Amante<sup>)</sup>

Revista: Journal of Environmental Management

Índice de impacto (2019): 5,647

Cuartil: Q1

**Citas**: 12

**DOI**: https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.008

**Título**: The Effects of Lithium Sulfur Battery Ageing on Second-Life Possibilities and Environmental Life Cycle Assessment Studies

Autores: D.Wolff, L. Canals Casals, G. Benveniste, C. Corchero, Ll. Trilla

Revista: Energies

Índice de impacto (2019): 2,702

Cuartil: Q2

Citas: 2

DOI: https://doi.org/10.3390/en12122440

**Título**: Economic analysis of the disassembling activities to the reuse of Electric Vehicles Liion batteries

Autores: H.Rallo, G. Benveniste, I.Gestoso, B.Amante

Revista: Conservation & Recycling

Índice de impacto (2019): 8,086

Cuartil: Q1

**Citas**: 1

**DOI:** https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104785

A continuación, se listan las aportaciones a congresos internacionales

**Título de la presentación**: LCA and Cost Analysis of innovative Li-S batteries for electric vehicles

Autoras: G.Benveniste, C.Corchero

Nombre del congreso: 22nd SETAC Europe LCA Case Study Symposium

Formato: Póster + presentación

Localidad y país: Montpellier (Francia) 20-22 Septiembre 2016

**Título de la presentación**: Li-S batteries for electric vehicles, challenges for circular economy objectives

Autoras: G.Benveniste, C.Corchero, B.Amante

Nombre del congreso: SETAC Europe 28th Annual Meeting

Formato: Póster

Localidad y país: Roma (Italia) 17-22 Mayo 2018

**Título de la presentación**: Li-S batteries for electric vehicles, challenges for circular economy objectives

Autoras: G.Benveniste, C.Corchero, B.Amante

**Nombre del congreso:** Conference on Circular Economy of Batteries: Production and Recycling-CEB 2018

Formato: presentación

Localidad y país: Gotheborg (Suecia) 26 Septiembre 2018

**Título de la presentación**: Life Cycle Assessment of Li-Sulfur of Batteries for Electric Vehicles

Autoras: G.Benveniste, L.Canals, C.Corchero, B.Amante

Nombre del congreso: International Electric Vehicle Symposium -EVS32

Formato: presentación

Localidad y país: Lyon (Francia) 22 mayo 2019

### Modelos para el ACV

A continuación se presentan las figuras relativas a los modelos de calculo utilizados para en anàlisis de ciclo de vida. Tal y como se ha explicado en el capítulo 3, para la modelización del comportamiento ambiental de las celdas de Li-S y su escalado a batería de 50 kWh, se ha utilizado el software GaBi 9 (Thinkstep, 2020).

El listado de las figuras y su descripción se muestran a continuación:

- Figura 44. Modelo general de cálculo
- Figura 45. Modelo de la carcasa de las celdas
- Figura 46. Modelo del la junta de las celdas
- Figura 47. Modelo del cátodo
- Figura 48. Modelo del separador en las celdas
- Figura 49. Modelo del electrolito
- Figura 50. Modelo del ánodo
- Figura 51. Modelo del separador
- Figura 52. Modelo del resorte de las celdas
- Figura 53. Modelo del escalado de las celdas a batería
- Figura 54. Modelo del proceso de reciclaje del sistema de enfriamiento
- Figura 55. Modelo del reciclaje de la carcasa de los módulos de la batería
- Figura 56. Modelo del reciclaje de la carcasa de los módulos
- Figura 57. Detalle del modelo de la producción del electrolito



Figura 44. Modelo general de cálculo



Figura 45. Modelo de la carcasa de las celdas



Figura 46. Modelo del la junta de las celdas

#### Cathode (Copy) p Diagrama proceso GaBdMagnitudes de referencia Se muestran los nombres de los procesos básicos.



Figura 47. Modelo del cátodo



Figura 48. Modelo del separador en las celdas



Figura 49. Modelo del electrolito







Figura 52. Modelo del resorte de las celdas

Scale to HELIS Battery including battery pack **p** Diagrama process GaBMagnitudes de referencia Se muestran bs nombres de las procesos básicos.



Figura 53. Modelo del escalado de las celdas a batería

Recycling Cooling System Diagrama proceso GaBi:Magnitudes de referencia Se muestran los nombres de los procesos básicos.



Figura 54. Modelo del proceso de reciclaje del sistema de enfriamiento

Recycling Module Packaging Diagrama proceso GaBitMagnitudes de referencia Se muestran los nombres de los procesos básicos.



Figura 55. Modelo del reciclaje de la carcasa de los módulos de la batería

# Recycling Pack Packaging Diagrama proceso GaB: Magnitudes de referencia Se muestran los nombres de los procesos básicos.



Figura 56. Modelo del reciclaje de la carcasa de los módulos



Figura 57. Detalle del modelo de la producción del electrolito