

Bateries de liti-sofre: el futur de la mobilitat elèctrica? *Are Li-S batteries the future of electric mobility?*

Mateu Borràs Argemí i Flavia Palombarini
Centre Tecnològic LEITAT

Resum: L'adopció de la mobilitat elèctrica és imprescindible per avançar en l'ambició objectiu d'assolir la neutralitat climàtica de cara al 2050. És, per tant, molt important apostar per la investigació de noves tecnologies que siguin capaces de millorar l'actual tecnologia d'ió liti (tant en termes de rendiment com de sostenibilitat). En aquest context, les bateries de liti-sofre s'alcen com una alternativa gràcies a la seva elevada densitat d'energia (que permetria una autonomia més gran), i a l'abundància i el baix cost del sofre provinent de les indústries químiques i del petroli com a subproducte.

Paraules clau: Mobilitat elèctrica, bateries, bateries de liti-sofre.

Abstract: The adoption of electric mobility is essential to advance towards the ambitious goal of achieving climate neutrality by 2050. It is therefore important to develop new technologies enhancing commercial batteries. Lithium-sulfur (Li-S) has the potential to improve the current technology of Li-ion, both in terms of performance and sustainability. Li-S batteries are emerging as a medium-long term alternative thanks to their high energy density (allowing for greater autonomy) and the abundance and low cost of sulfur active material as a by-product of the chemical and oil industries.

Keywords: Electric mobility, batteries, Li-S batteries.

Introducció

El 2020 ha estat, juntament amb el 2016, l'any més càlid mai registrat [1]. La temperatura mitjana mundial va ser de 14,9 °C, és a dir, $1,2 \pm 0,1$ °C superior als nivells preindustrials (1850-1900), la qual cosa ens acosta perillosament a l'augment d'1,5 °C que seria fatal per al planeta [2]. És necessari, per tant, un canvi profund en el model energètic mundial (figura 1) per poder afrontar el que, probablement, és la crisi més important de la nostra era. En aquest sentit, la Llei europea del clima consagra el compromís de la Unió Europea (UE) d'arribar a la neutralitat climàtica d'aquí al 2050, amb l'objectiu intermedi de reduir les emissions netes de gasos d'efecte d'hivernacle (CO_2 , CH_4 i NO_2 , entre d'altres) per al 2030 en, almenys, un 55% respecte als nivells del 1990 [3].

El transport representa al voltant d'una quarta part de les emissions totals de CO_2 a la UE [5]. A més, a mesura que la demanda de transport continua creixent, les emissions d'aquest tipus de la UE han augmentat al voltant d'un 20% en comparació amb els nivells del 1990, mentre que les emissions totals de la UE han disminuït entorn d'un 20% en el mateix període.

En aquest context, es fa evident la necessitat urgent de descarbonitzar el sector del transport, mitjançant diverses tecnologies complementàries —com ara bateries, hidrogen, combustibles sintètics i biocombustibles sostenibles— que vagin acompanyades de mesures per millorar l'eficiència global del sistema.

Correspondència: Mateu Borràs Argemí
Centre Tecnològic LEITAT
C. de la Innovació, 2. 08225 Terrassa (Barcelona)
Tel.: +34 937 882 300. Fax: +34 937 891 906
A/e: mborras@leitat.org

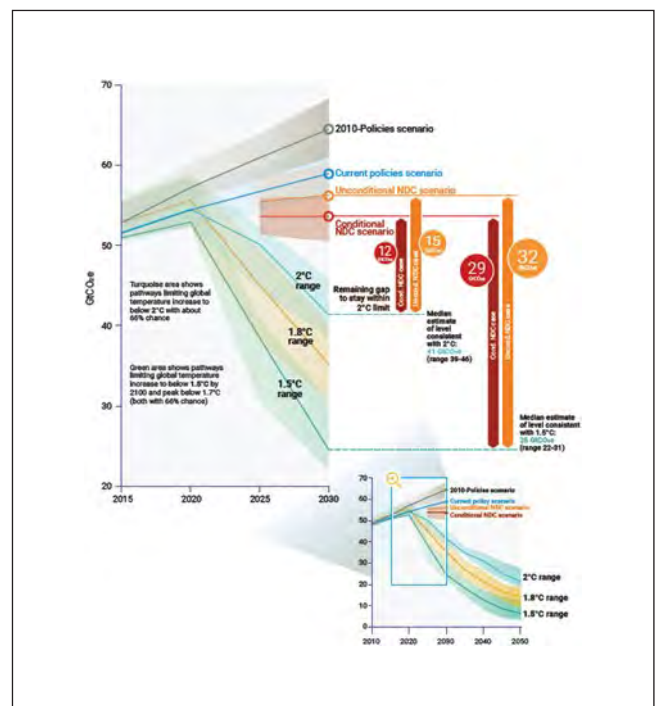


FIGURA 1. Emissions globals de gasos d'efecte d'hivernacle en diferents escenaris, especialment, el que comprèn des del 2015 fins al 2030. Reproduït de [4].

El vehicle elèctric

Per primera vegada a la història, l'estiu del 2020, les matriculacions de vehicles electrificats van superar les dels dièsel (figura 2) [6]. L'electrificació del transport s'està convertint en una realitat gràcies al suport de les diferents administracions amb l'aprovació de normes com la CAFE (Corporate Average Fuel Emissions [7]), a la millora del rendiment de les bateries i a la important baixada del seu cost en un factor de 10 els últims deu anys. En una bateria per a un vehicle elèctric sempre s'ha d'arribar a un compromís entre una potència alta, una energia elevada, un pes baix, un volum reduït, una vida útil llarga i un cost petit, a més de la seguretat, la reciclabilitat i la sostenibilitat mediambiental. L'actual tecnologia d'ió liti, que és la dominant absoluta en el mercat de la mobilitat elèctrica, ofereix una densitat d'energia d'entre 175 W h kg^{-1} i 270 W h kg^{-1} a nivell de cèl·lula i de 100 W h kg^{-1} a 150 W h kg^{-1} a nivell de paquet de bateries, amb costos d'entre 100 € / kW h i 150 € / kW h a nivell de mòdul (dades del 2020 de Bloomberg New Energy Finance (BNEF) [8]). En els turismes, això proporciona una autonomia de conducció d'uns 400 km per a una bateria relativament gran i pesant, amb una esperança de vida superior a 150.000 km. Clarament, això no és suficient per a totes les classes de vehicles. Les aplicacions de servei pesant —com ara camions i autobusos— exigeixen bateries més grans amb densitats d'energia més altes, mentre que altres aplicacions poden requerir bateries més petites i lleugeres.

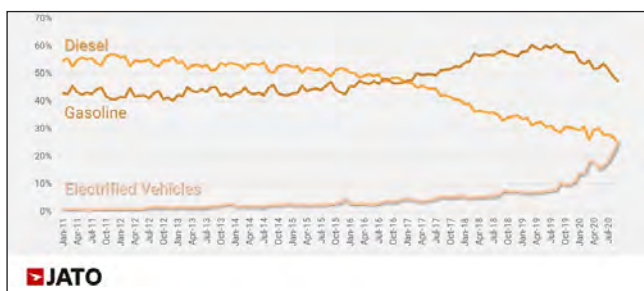


FIGURA 2. Registre mensual de cotxes segons el tipus de combustible com a percentatge del total. Període de 2011 a 2020 a l'Europa dels 27. Reproduït de [6].

Per tant, s'han d'aconseguir millores en les properes generacions de bateries per tal d'assolir una densitat d'energia (major autonomia) i una potència (càrrega ràpida) més elevades, millorar la seguretat i la reciclabilitat i eliminar la dependència de materials crítics (CRM). Aquests materials, que són molt utilitzats en la fabricació de bateries, no es troben a Eu-

ropa i, per tant, han de ser importats. Així doncs, per trobar una alternativa a l'actual generació de bateries d'ió liti, cal buscar tecnologies que potencialment puguin donar un rendiment més elevat, sempre tenint en compte tota la cadena de valor.

Les bateries de liti-sofre

En aquest context, les bateries de liti-sofre han rebut molta atenció com a sistema d'emmagatzematge d'energia d'última generació gràcies a la seva alta densitat d'energia i a una capacitat específica teòrica de $2\,600 \text{ W h kg}^{-1}$ i $1\,675 \text{ mAh g}^{-1}$, respectivament [9] (figura 3a). A més, l'alta abundància i el baix cost del sofre el converteixen en un material molt atractiu i econòmicament viable (figura 3b). Aquests avantatges fan que les bateries de liti-sofre siguin una alternativa molt suggeridora en comparació amb les d'ió liti [10]. Tot i això, la tecnologia de liti-sofre per a les bateries presenta diversos desavantatges i desafiaments tècnics que cal resoldre per superar el predomini de les bateries d'ió liti en el mercat. Entre aquests desavantatges —que centren ara la investigació d'aquesta tecnologia [11]—, hi ha la poca seguretat (deguda a l'ús del liti metàl·lic a l'ànode), la baixa densitat d'energia volumètrica en comparació amb les seves possibilitats i el baix ciclatge.

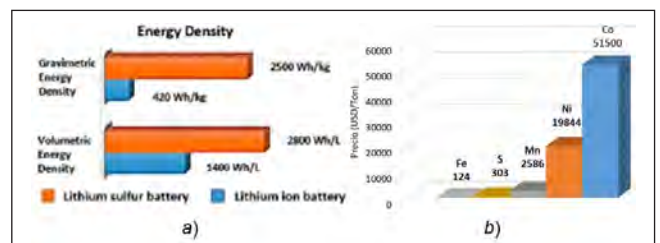


FIGURA 3. a) Comparació de la densitat d'energia entre les bateries d'ió liti i les de liti-sofre (reproduït de [12] amb permís) i b) comparació del cost dels materials que formen el càtode (elaboració pròpia).

Funcionament

Les bateries de liti-sofre estan formades per un ànode de liti metàl·lic, un separador que evita el curtcircuit del sistema, un electròlit per on es desplacen els ions i un càtode de sofre i carboni. El sofre serveix de material actiu, mentre que el carboni fa de material conductor, ja que el primer és un material aïllant.

Aquest sistema es basa en la conversió del sofre, mentre que el sistema de les bateries d'ió liti es basa en la intercalació de l'ió liti. Una altra diferència clara entre les dues bateries és que la d'ió liti s'ha de carregar, mentre que la de liti-sofre ja surt carregada de fàbrica.

Quan la bateria es posa en funcionament, es produeix la descàrrega allà on el material actiu —el S_8 (s)— és reduït a S_8^{2-} , i reacciona amb l'ió liti disponible a l'electròlit per formar Li_2S_8 . A partir d'aquest moment, el sistema passa per diverses etapes, la majoria reversibles, fins a l'obtenció de Li_2S_2 i Li_2S , ambdós sòlids —tal com es pot veure a la figura 4. Aquestes últimes reaccions es consideren de reversibilitat feble, i en aquest estadi és on comença la pèrdua del material actiu i, per tant, del temps de vida de la bateria.

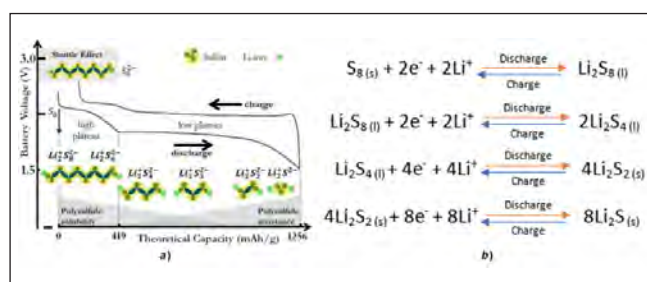


FIGURA 4. Desglossament de les reaccions que tenen lloc en una bateria de liti-sofre. Elaboració pròpia.

A més, durant el ciclatge i en certes condicions, es poden generar gasos tòxics com el H_2S i el SO_2 , els quals provoquen un escalfament excessiu de la cèl·lula i un augment de volum d'aquesta que, fins i tot, pot desencadenar l'explosió de la bateria.

El projecte LISA

Entre altres iniciatives, l'anterior projecte «Advanced Lithium Sulphur battery for xEV» (ALISE) (2015-2019; figura 5) va permetre demostrar, en una prova de conducció estàndard en vehicle híbrid endollable (PHEV) i vehicle elèctric (EV), una tecnologia de liti-sofre més lleugera —amb un rang una mica superior al del ió liti a nivell de mòdul— i validar-ne la seguretat per ser utilitzada de manera mecànica i elèctrica. Segons els tests resultants de la simulació efectuats al «Lithium Sulphur for safe road electrification» (LISA) a nivell de cotxe (NEDZ, *nano-engineered device simulation*, i WLTP, *worldwide harmonized light vehicles test procedure*), la bateria de liti-

sofre es comporta d'una manera similar a la bateria d'ió liti, amb un lleuger augment del rang elèctric del 2% i del 10% per als sistemes dels vehicles elèctrics de bateria (BEV) i els vehicles elèctrics endollables (PHEV), respectivament, amb una disminució del 15% en pes (a nivell de paquet) al mateix volum [14].

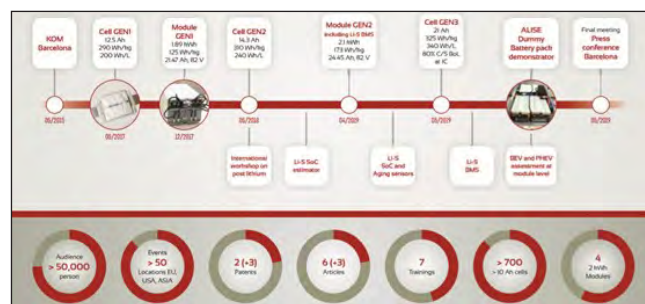


FIGURA 5. Resultats del projecte ALISE. Elaboració pròpia.

Construït a partir de les bases d'ALISE, el projecte LISA té l'ambició de millorar la bateria de liti-sofre convertint l'electròlit líquid en un electròlit sòlid, principalment per abordar els problemes relacionats amb el rendiment tèrmic i la càrrega ràpida, i assolir cicles de càrrega i descàrrega més elevats.

El projecte LISA té com a objectiu aconseguir una tecnologia de liti-sofre amb una densitat gravimètrica i volumètrica de 400 W h kg^{-1} i 700 W h L^{-1} , respectivament (vegeu la figura 6), en què grans empreses com Renault i VDL fan d'avaluadors i integradors d'aquesta tecnologia no només en els cotxes elèctrics, sinó també en els camions i els autobusos elèctrics, on el pes, la seguretat i el cost de les actuals bateries d'ió liti continuen sent un problema. A més, LISA permetrà avançar en l'escalat de la fabricació dels diferents materials (desenes de kilograms) i components (desenes de metres) per arribar a produir

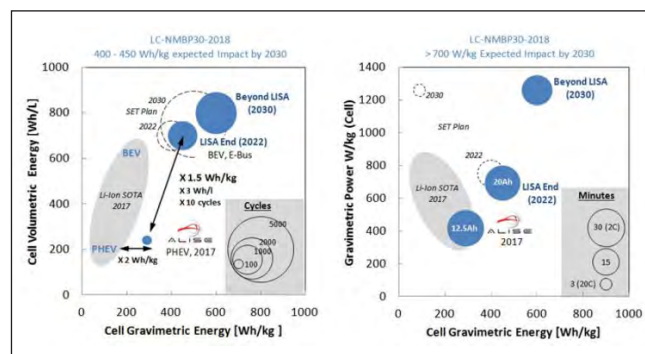


FIGURA 6. Full de ruta del projecte LISA respecte a l'impacte esperat per al 2030 del SET Plan número 7 de la UE. Les dades mostrades són a nivell de cel·la. Elaboració pròpia.

entre 50 i 200 cel·les de 20 A h. Finalment, LISA explorarà també el reciclatge de la tecnologia de liti-sofre, per millorar-ne la sostenibilitat.

L'equip del projecte LISA

La cadena de valor coberta per l'equip del projecte LISA es presenta a la figura 7. Les activitats que proposa LISA tindran un efecte important en l'R+D de materials i components, en els processos innovadors de fabricació, en la producció de cel·les verdes i en la modelització i el reciclatge, que reforçaran la posició d'Europa en la investigació de bateries.

Cal destacar que LISA compta amb l'única empresa del món que comercialitza aquest tipus de bateries, i que aquest mateix any 2021 ha anunciat que començarà a produir cel·les d'estat sòlid perquè puguin ser utilitzades en assaigs, proves de concepte i prototips [15].



FIGURA 7. Cadena de valor del projecte LISA. Elaboració pròpia.

Organització i paquets de treball del projecte LISA

El pla de treball per assolir els objectius del projecte està organitzat en vuit paquets de treball (*work packages*, WP) relacionats entre si, tal com es pot veure a la figura 8.

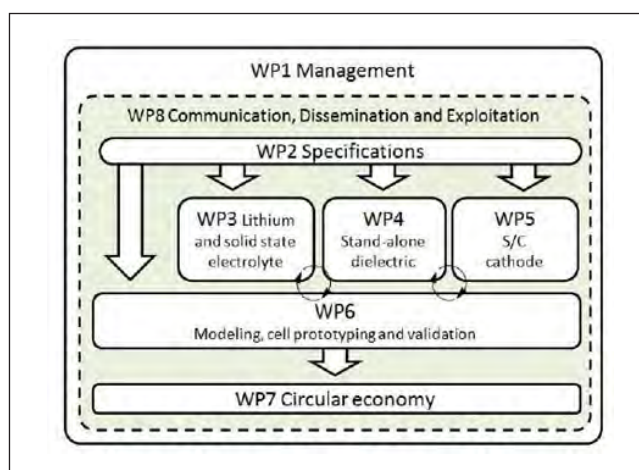


FIGURA 8. Tècnica de revisió i avaluació de programes (o projectes) (de l'anglès PERT, *program evaluation and review techniques*) del projecte LISA. Elaboració pròpia.

El WP1 s'encarrega de la direcció del projecte. El WP2 estableix les especificacions dels components de les cel·les, proves específiques, requisits de modelatge i reciclatge. El WP3 presenta un enfocament disruptiu i molt ambiciós per a la fabricació de cel·les de liti-sofre, basat en nous processos electro-

TAULA 1. Consorci del projecte LISA. Elaboració pròpia.

Soci	País	Institució	Àrea de coneixement
LEITAT	Espanya	centre de recerca	materials per a l'energia
OXIS Energy	Regne Unit	PIME	fabricant de bateries
Cranfield University	Regne Unit	universitat	estimació del SoH*
Varta Micro Battery	Alemanya	gran empresa	fabricant de bateries
CIC Energigune	Espanya	centre de recerca	materials per a l'energia
Arkema	França	gran empresa	materials
Fraunhofer	Alemanya	centre de recerca	materials per a l'energia
Pulsedion	Finlàndia	PIME	deposició de Li i electròlit sòlid mitjançant PLD**
ACCUREC Recycling	Alemanya	PIME	reciclatge
OPTIMAT	Regne Unit	PIME	pla de negoci i explotació
Technical Universität Dresden	Alemanya	universitat	modelatge de materials de carboni
VDL Enabling Transport Solutions BV	Països Baixos	gran empresa	transport
Renault SAS	França	gran empresa	transport

* SoH, estat de salut (*state of health*); ** PLD, deposició de làser pulsat (*pulsed laser deposition*).

químics, físics i tèrmics, i deposicions de liti per rotllo a rotllo (*roll-to-roll*). El WP4 està dedicat al desenvolupament d'un electròlit sòlid (polimèric i hibridat amb materials ceràmics). El WP5 està orientat a la fabricació d'un càtode que vagi més enllà del càtode postliti i més enllà dels mètodes tradicionals de tinta i recobriments, incloent-hi els processos secs i d'extrusió. Es preveu que hi hagi una bona retroalimentació de les activitats de modelatge (WP6) amb els tres grups de treball dels diferents components de la cel·la (WP2, WP4 i WP5) per minimitzar el nombre de candidats i els processos i, també, per comprendre els fenòmens que tenen lloc entre les diferents interfícies.

En el WP6 es desenvolupen nous estimadors d'estat de càrrega (*state of charge*, SoC) i envelliment. A més, s'hi durà a terme l'avaluació del prototip final per analitzar-ne el rendiment i demostrar-ne la seguretat en un entorn controlat. El WP7 cobreix un treball experimental sobre el reciclatge de cel·les, que considera tant l'anàlisi del cicle de vida / cost del cicle de vida (LCA/LCC) com l'avaluació d'economia circular. Finalment, el WP8 està dedicat a la promoció de la tecnologia i a la difusió dels resultats del projecte LISA per tal de garantir que es compartiran i que acabaran arribant al mercat dels vehicles i els autobusos elèctrics en el futur.

Pel que fa a la gestió i la coordinació del projecte, correspon al WP1, sempre molt important a causa del gran nombre d'empreses i de països implicats.

Conclusions

La investigació en el desenvolupament de bateries, ja sigui per millorar les bateries d'ió liti actuals o per aplicar-la a noves tecnologies, és clau per poder fer el pas definitiu cap a la mobilitat elèctrica, una meta que és a l'agenda de la Unió Europea amb l'objectiu d'assolir la neutralitat climàtica el 2050. En aquest sentit, un informe de la Federació Europea de Transport i Medi Ambient estima que, a partir del 2030, a tot el territori de la UE només s'haurien de vendre aquest tipus de vehicles [16] per poder mantenir a ratlla l'augment de la temperatura global i no arribar als fatídics 1,5 °C.

Gràcies al bon rendiment i a l'avançat grau d'industrialització de la tecnologia d'ió liti, és clar que aquesta continuarà sent la solució per a la mobilitat elèctrica com a mínim durant la

propera dècada. No obstant això, i d'una manera paral·lela, cal continuar avançant en la recerca de noves tecnologies basades en l'ús de materials abundants i amb capacitat de millorar-ne el rendiment i la seguretat, a més d'abaixar-ne el preu. En aquest context, la tecnologia de liti-sofre destaca entre altres tecnologies com una possible alternativa de futur, gràcies a la seva alta densitat d'energia teòrica, la gran abundància de sofre que hi ha i el baix cost dels materials utilitzats, a més del seu avançat grau de desenvolupament en comparació amb altres tecnologies emergents com poden ser les bateries metall-aire (Zn, Al, Li, etc.) o metall-íó (Na, Ca, Zn, Mg, etc.).

En aquest sentit, projectes com el LISA són clau, ja que permeten a les empreses i als centres de recerca sumar forces per fer front als desafiaments tecnològics que presenten les tecnologies emergents, les quals, a causa del baix grau de maduresa que tenen, encara no disposen d'una indústria forta al darrere que permeti afrontar les grans inversions en R+D necessàries per accelerar-ne el desenvolupament i, finalment, permetre que arribin al mercat en el futur.

Agraïments

Els projectes ALISE i LISA han estat finançats per la Unió Europea (UE) sota els convenis de subvenció 666157 i 814471, respectivament.

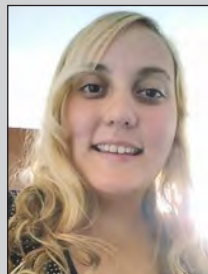
Referències i altres fonts

- [1] COPERNICUS CLIMATE CHANGE SERVICE. «European state of the climate 2020» [en línia]. <<https://climate.copernicus.es/ESOTC/2020>> [Consulta: 3 maig 2021].
- [2] COPERNICUS CLIMATE CHANGE SERVICE. «Global temperature trend monitor» [en línia], 2021. <<https://cds.climate.copernicus.eu/cdsapp#!/software/app-c3s-global-temperature-trend-monitor?tab=app>> [Consulta: 3 maig 2021].
- [3] EUROPEAN COMMISSION. «Proposal for a REGULATION OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL establishing the framework for achieving climate neutrality and amending Regulation (EU) 2018/1999 (European Climate Law) COM/2020/80 final» [en línia]. <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?qid=1588581905912&uri=CELEX%3A52020PC0080>> [Consulta: 3 maig 2021].

- [4] UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. «Emissions Gap Report 2020» [en línia]. <<https://www.unep.org/emissions-gap-report-2020>> [Consulta: 3 maig 2021].
- [5] EUROPEAN COMMISSION. «EU energy in figures – statistical pocket book (2019)» [en línia]. <https://www.euneighbours.eu/sites/default/files/publications/2019-09/MJAB19001ENN.en_.pdf> [Consulta: 3 maig 2021].
- [6] JATO. «In September 2020, for the first time in European history, registrations for electrified vehicles overtook diesel» [en línia]. <<https://www.jato.com/in-september-2020-for-the-first-time-in-european-history-registrations-for-electrified-vehicles-overtook-diesel>> [Consulta: 14 maig 2021].
- [7] NATIONAL HIGHWAY TRAFFIC SAFETY ADMINISTRATION. «Corporate average fuel economy» [en línia]. <<https://www.nhtsa.gov/laws-regulations/corporate-average-fuel-economy>> [Consulta: 14 maig 2021].
- [8] BLOOMBERG NEF. «Battery pack prices cited below \$100/kWh for the first time in 2020, while market average sits at \$137/kWh» [en línia]. <<https://about.bnef.com/blog/battery-pack-prices-cited-below-100-kwh-for-the-first-time-in-2020-while-market-average-sits-at-137-kwh/>> [Consulta: 14 maig 2021].
- [9] BRUCE, P. G.; FREUNBERGER, S. A.; HARDWICK, L. J.; TARASCON, J. M. «LiO₂ and Li-S batteries with high energy storage», *Nat. Mater.*, 11 (1) (2012), p. 19-29.
- [10] KNOOP, J. E.; AHN, S. «Review recent advances in nanomaterials for high-performance Li-S batteries». *J. Energy Chem.*, 47 (2020), p. 86-106.
- [11] BENVENISTE, G.; RALLO, H.; CANALS CASALS, L.; MERINO, A.; AMANTE, B. «Comparison of the state of lithium-sulphur and lithium-ion batteries applied to electromobility». *J. Environ. Manage.*, 226 (2018), p. 1-12.
- [12] SEH, Z. W.; SUN, Y.; ZHANG, Q.; CUI, Y. «Designing high-energy lithium-sulfur batteries». *Chem. Soc. Rev.*, 45 (20) (2016), p. 5605-5634.
- [13] PROPP, K. [et al.]. «Multi-temperature state-dependent equivalent circuit discharge model for lithium-sulfur batteries». *J. Power Sources*, 328 (2016), p. 289-299.
- [14] EUROPEAN COMMISSION. *Innovation Radar* [en línia]. <<https://www.innoradar.eu/resultbykeyword/ALISE>> [Consulta: 14 maig 2021].
- [15] OXIS ENERGY. «OXIS Energy set to make solid-state lithium-sulfur cell technology a reality» [en línia]. <<https://oxisenergy.com/wp-content/uploads-2020-11-press-release-nov-2020-final-pdf-2/>> [Consulta: 3 maig 2021].
- [16] TRANSPORT AND ENVIRONMENT. «Support in European cities for only selling emissions-free cars after 2030» [en línia]. <<https://www.transportenvironment.org/publications/support-european-cities-only-selling-emissions-free-cars-after-2030>> [Consulta: 3 maig 2021].



M. Borràs



F. Palombarini

Mateu Borràs Argemí és llicenciat en química per la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB). Cursà el Màster en Electroquímica, Ciència i Tecnologia de la Universitat Autònoma de Madrid (UAM), on va ser intern del Grup de Recerca Electroquímica, treballant en bateries d'alumini-aire i d'ió liti. Actualment desenvolupa la seva tasca professional a LEITAT, on és investigador del Grup d'Emmagatzematge d'Energia, centrat en la investigació de bateries postliti i supercondensadors. També participa en activitats d'execució, gestió i explotació de diversos projectes nacionals i internacionals, finançats per contractes públics competitius o industrials.

Flavia Palombarini és llicenciada en química per la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB) i té el Màster en Electroquímica de la UAB - Centre Nacional de Microelectrònica (CNM). Actualment cursa un doctorat en física a la Universitat del País Basc (UPB/EHU) i desenvolupa la seva tasca professional a LEITAT, on és investigadora del Grup d'Emmagatzematge d'Energia, centrat en la investigació de bateries postliti i bateries de flux redox. També participa en activitats d'execució, gestió i explotació de diversos projectes nacionals i internacionals, finançats per contractes públics competitius o industrials.