



המוסד לבטיחות ולגיהות
בטיחות ובריאות בעבודה - זה אנחנו.

סיכונים בריאותיים בעבודה עם סוללות ליתיום

ד"ר אשר פרדו

המוסד לבטיחות ולגיהות



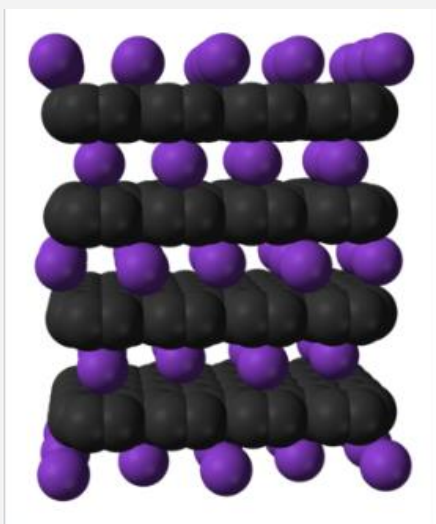
פריצת דרך בפיתוח סוללות ליתיום מודרניות

פרס נובל
2019

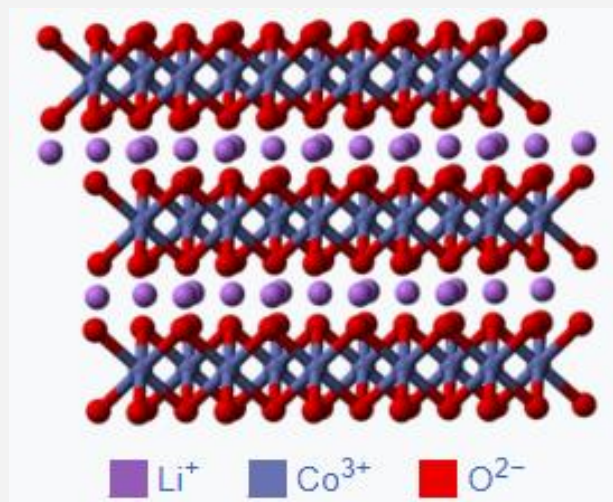
בשנות ה-70 וה-80 של המאה ה-20
פותחו תאים אלקטרוכימיים מכילי ליתיום

בקתודה ובאנודה

אנודה



קתודה



מבנה רב שכבתי
של אטומים,
מולקולות ויונים
מסודרים בשכבות
סנדוויץ'.

פריצת דרך בפיתוח סוללות ליתיום מודרניות

קיבולת אנרגיה מיוצרת:

2010 - 20 גיגהואט-שעה

2016 - 28 GWH

2020 - 767 GWH

תחזית 2023 - עד 1,100 GWH

סין היצרנית העיקרית הנושאת כ- 75% מהיצור העולמי.

שימושים



טלפון סלולרי
מחשבים ניידים
שעוני יד



טכנולוגיות חלל (לווינים)
רכבים חשמליים
כלים שונים
אביזרים רפואיים מושתלים
רובוטים



איחסון אנרגיית שמש ורוח (סוללות נטענות)

צריכת אנרגיה

ניתוח צריכת הכוח והגדלת היעילות האנרגטית משיקים תפקיד חשוב בפיתוח סוללות למטרות שונות. צריכה מוגברת של מקורות אנרגיה תעלה את צריכת החשמל ומקורות אנרגיה אחרים ולכן עלולה להיות לזה השפעה על החימום הגלובלי.

סוללות ליתיום הגדילו את צפיפות האנרגיה והיעילות האנרגטית ביחס לסוללות ניקל-קדמיום וניקל-מתכת הידריד. העדר הקדמיום הרעיל מקנה יתרון גם הוא.

יתרונות נוספים על פני סוללות ניקל-קדמיום

- העדר אפקט זכרון
- פריקה עצמית נמוכה (5% - 10% בחודש לעומת 10% עד 30% בניקל קדמיום)
- ידידותיות לסביבה באופן יחסי יותר מסוללות/מצברים אחרים (קדמיום, כספית, עופרת)
- עמידות בטמפרטורה נמוכה
- מספר מחזורי פעולה גבוה יותר
- קלה במשקל

מבנה

סוללת ליתיום מורכבת מארבעה אלמנטים היוצרים תא אלקטרוכימי:

1. אלקטרודה חיובית (קתודה) אליה מחובר גם קולט זרם

2. אלקטרודה שלילית (אנודה) אליה מחובר גם קולט זרם

3. אלקטרוליט (מוליך יונים)

4. מחיצה מפרידה בין הקתודה לאנודה.



סוללת ליתיום רגילה מספקת בד"כ מתח של 3.7 וולט, רמת אנרגיה

של 150 ואט-שעה/ק"ג וכ- 1000 או יותר מחזורי טעינה.

סיווג

ניתן לחלק את סוללות הליתיום לשני סוגים עקריים:

▪ **סוללות ליתיום-מתכת** – Lithium-Metal Batteries (LMB)

▪ **סוללות יון ליתיום** - Lithium Ion batteries (LIB)

הראשונות בד"כ אינן נטענות ונקראות סוללות ראשוניות.

האחרות נטענות ונקראות סוללות שניוניות.

סוללות יון ליתיום מסווגות הלאה בהתאם לאלקטרוליט:

▪ אלקטרוליט נוזלי

▪ אלקטרוליט חצי מוצק (ג'ל) או מוצק.

**גורמי הסיכון הבולטים והעיקריים לבריאות העובד
בסוללות ליתיום הם החומרים הכימיים המשתתפים
במבנה הסוללה ותיפקודה.**



על מנת לבחון ולהכיר גורמי סיכון בריאותי אפשריים בסוללות
ליתיום יש צורך לסווג את החומרים ואת זהותם לפי תפקידם
בסוללה.

סוללות ליתיום-מתכת

- מתכלות ובלתי נטענות מחדש.
- האנודה מורכבת מליתיום מתכתי.
- קתודה משתנה לפי הסוג.

דוגמאות לקתודות:

מנגן דו חמצני (נפוץ מאד)
גרפיט-פלואוריד
ברזל סולפיד
תיוניל כלוריד (נוזלי)
תיוניל כלוריד עם ברום כלורי
גפרית דו-חמצנית מנוזלת בלחץ
יוד (עם ויניל פירידין)
כסף כרומט
נחושת חמצנית או סולפידית

זמן חיים ארוך עד להחלפה.

דוגמה: קוצבי לב.

סוללות ליתיום-מתכת (המשך)

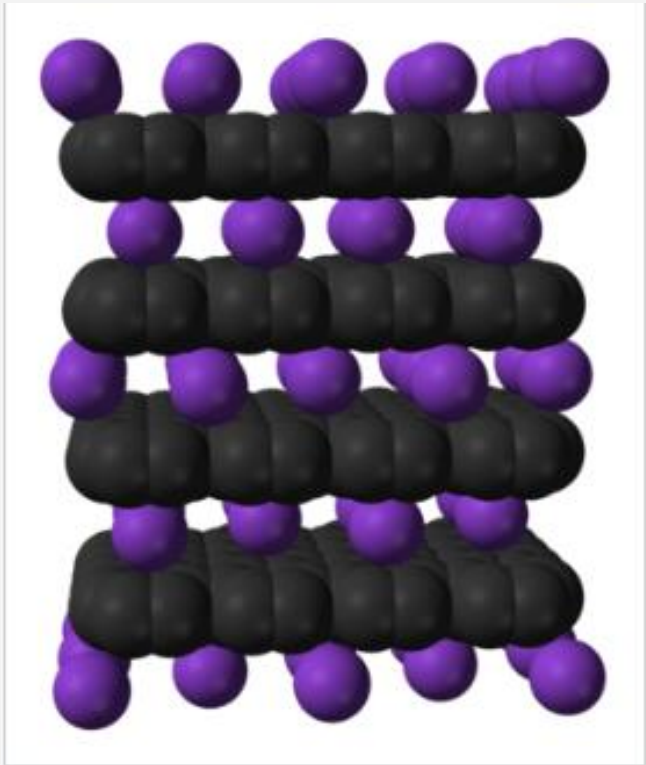
אלקטרוליט	קתודה
ליתיום פרכלורט בממיס אורגני (פרופילן קרבונט - PC)	מנגן דו חמצני (נפוץ מאד)
פרופילן קרבונט, ליתיום טטרה-פלווארו בוראט	גרפיט-פלוואוריד
דיאוקסאלאן, דימתוקסי אתן, PC	ברזל סולפיד
ליתיום טטרה-כלורו-אלומינאט	תיוניל כלוריד (נוזלי)
ליתיום טטרה-כלורו-אלומינאט בתיוניל כלוריד	תיוניל כלוריד עם ברום כלורי
ליתיום ברומיד ב- SO ₂ ואצטוניטריל	גפרית דו-חמצנית מנוזלת בלחץ
ליתיום יודיד	יוד עם ויניל פירידין
ליתיום פרכלוראט	כסף כרומט
	נחושת חמצנית או סולפידית

גורמי סיכון לבריאות בסוללות Lithium Metal

השפעות בריאותיות	חומרים משתחררים	תנאים לשחרור חומרים מסוכנים	קתודה/ אלקטרוליט
שינויים במערכת העצבים	חלקיקי מנגן חמצני	יצור, בלייה/התפרקות	מנגן דיאוקסיד
עור, עצבים	ממיס אורגני	יצור, בלייה/דליפה	ברזל סולפיד
מגרים חזקים של דרכי הנשימה	HCl, SO ₂	יצור, לחות, מים	תיוניל כלוריד
חנק כימי	ציאנידים	יצור, חום	SO ₂ ואצטוניטריל
דלקות עור, מסרטן	כרומטים	יצור, בלייה	כסף כרומט

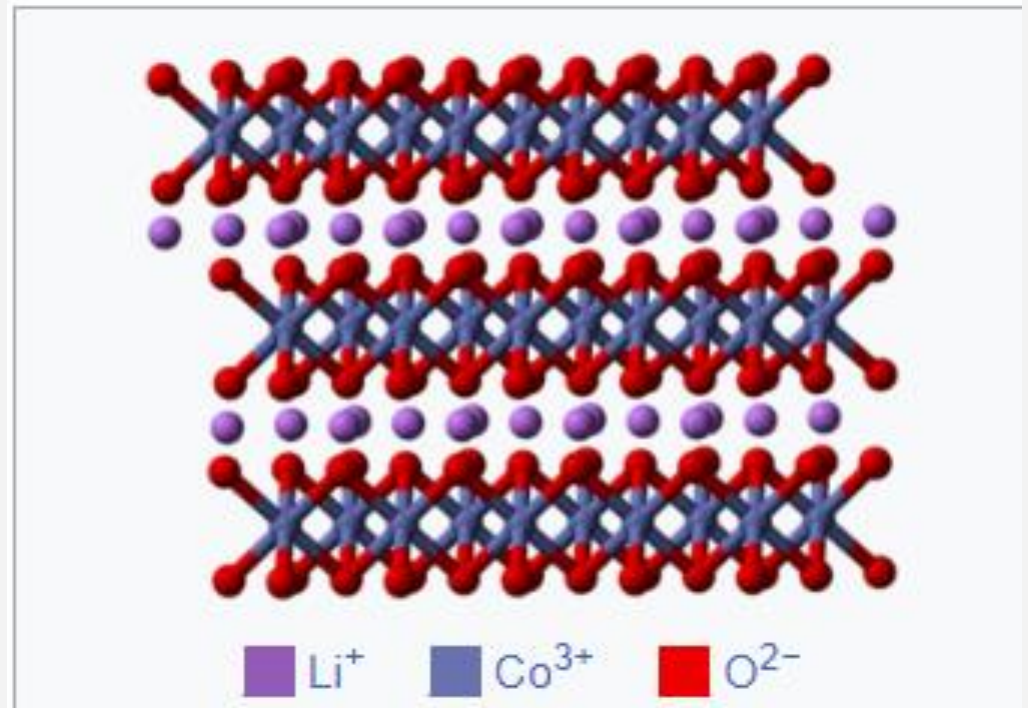
אלקטרודות בסוללות יון ליתיום - נטענות

אנודה



מודל רב שכבתי של
שכבות גרפיט ויוני
ליתיום (אינטרקלציה)

קתודה



מודל רב שכבתי של
ליתיום קובלט חמצני

התהליך האלקטרונימי - פריקה

פריקה בזמן הפעלת הסוללה

באנודה - חימצון אטומי ליתיום ליונים תוך שחרור אלקטרון ומעבר זרם חשמלי. יוני הליתיום נעים מהאנודה לקתודה דרך האלקטרוליט והאלקטרונים נעים במעגל הזרם החיצוני.

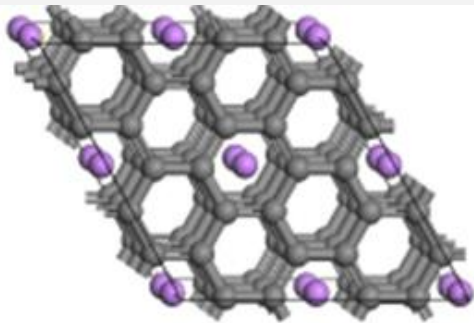
בקתודה - יוני הליתיום המגיעים לקתודה מתחברים בתגובת החימצון-חיזור עם מולקולת קובלט אוקסיד ליצירת מולקולת ליתיום קובלט חמצני שבה הקובלט מתחזר למספר חימצון 3 ע"י קבלת האלקטרון שהשתחרר מהליתיום.

התהליך האלקטרוכימי - טעינה

טעינת הסוללה

תהליך הפוך לפריקה מתרחש בתא.

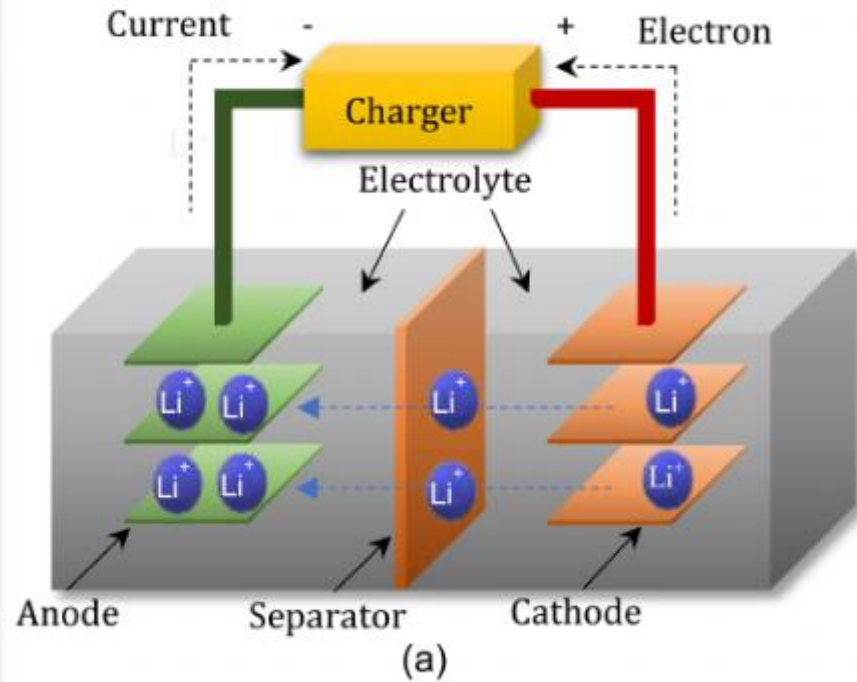
יוני ליתיום ניתקים מתחמוצת הקובלט בקתודה ונעים דרך האלקטרוליט אל האנודה שם הם מתחברים חזרה בשכבות עם שכבות הגרפיט. הקובלט החמצני חוזר למצב חימצון 4.



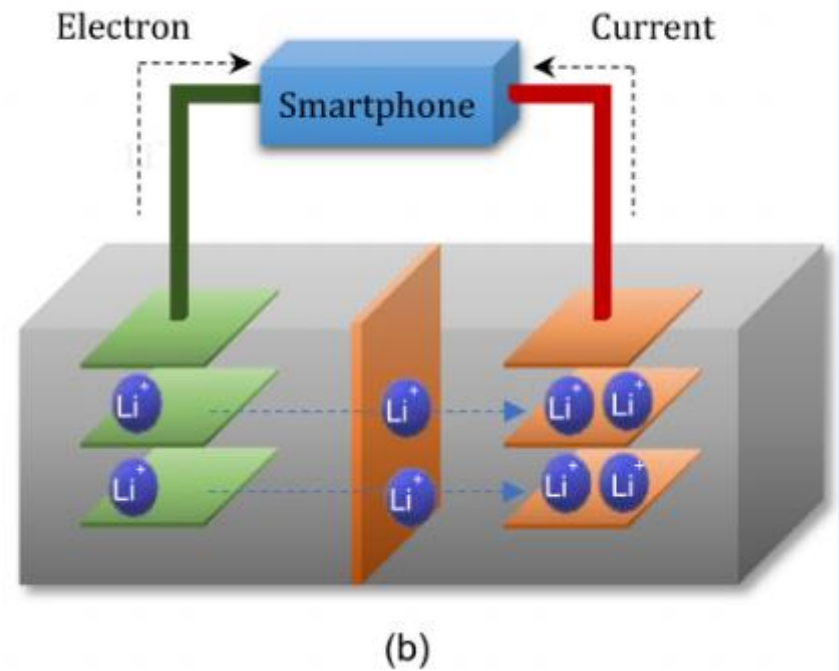
Lithiated
Graphite



ליתיום מוטמע בגרפיט



טעינה



פריקה

מבנה כימי בסוללות יון ליתיום עם אלקטרוליט נוזלי

האלקטרודות מורכבות מתווך נושא, תוסף מוליך (קולט זרם) וחומר קשרן (PVDF)

אנודה – התווך הנושא הוא גרפיט. אטומי הליתיום מסודרים

בשכבות בין שכבות הגרפיט. $[LiC_6]$

חימצון

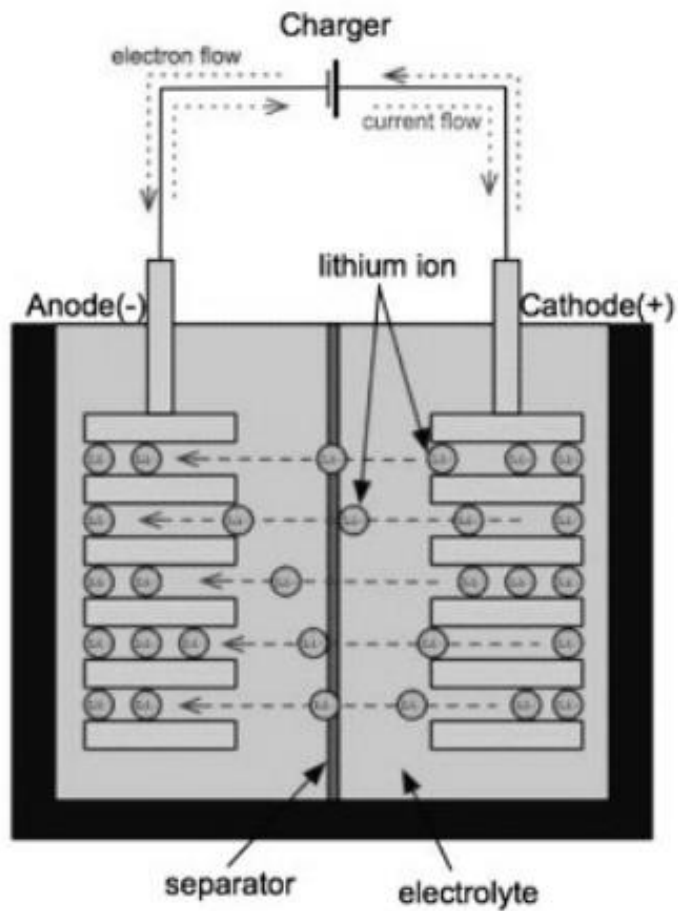


קתודה - התווך הנושא הוא תחמוצת קובלט שבה מספר

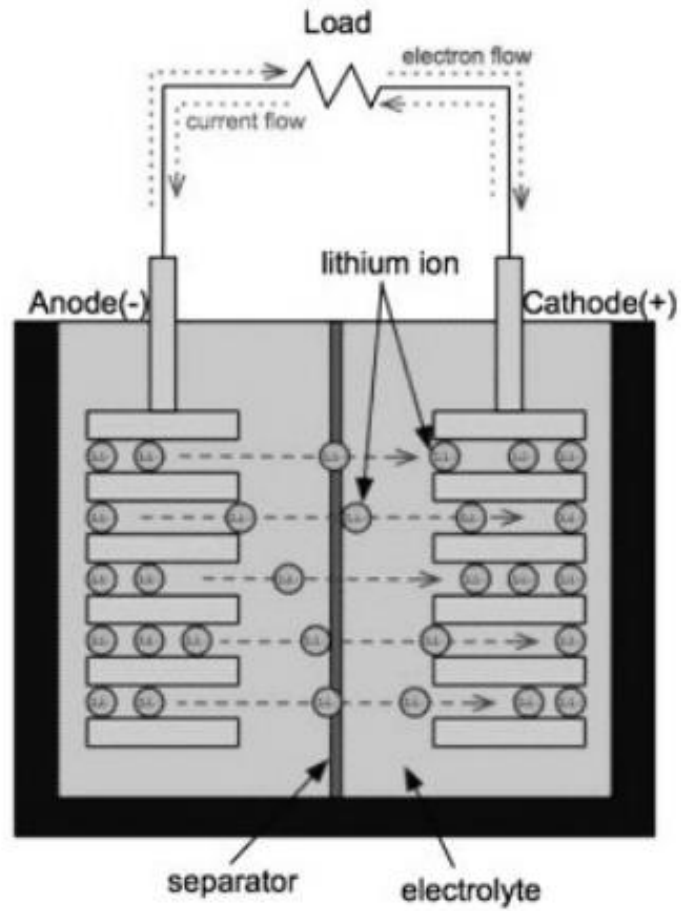
החימצון של קובלט הוא 4. $[LiCoO_2]$

חיזור





(During Charging)



(During Discharging)

סוגי אלקטרוניטיים בסוללות יון ליתיום נטענות

הרכב:

מלחי ליתיום בתווך נוזלי או מוצק או חצי מוצק (ג'ל).

תכולת המתכת בסוללה נעה בין 20% ל- 35% ממשקל

הסוללה. תכולת הגרפיט היא 10% - 15%.

דווקא במקומות בהם כמות הסוללות גדולה יש פחות

סיכון להתלקחות עקב בקרה יותר טובה.

1. מלח ליתיום בתווך של ממיס אורגני.

בתצורה זו המלח נתון באלקטרוליט נוזלי והיא אופיינית לסוללות יון ליתיום הוותיקות יותר.

מלח שכיח הוא ליתיום-זרחן פלואוריד $[LiPF_6]$.
מלחים נוספים: ליתיום-בורון-פלואוריד, ליתיום-ארסן פלואוריד.

ממיסים אורגניים שכיחים: אתילן קרבונט, פרופילן קרבונט, דימתיל קרבונט, דיאתיל קרבונט

2. מלח ליתיום בתווך של חצי מוצק פולימרי בצורת ג'ל.

הג'ל נוצר מתערובת של הפולימר המוצק עם ממס.
הפולימרים הבולטים:

פולי אתילן אוקסיד – PEO

פולי וינילידן פלואוריד – PVDF

פולי אקרילוניטריל - PNA

פולי מתיל מתאקרילט (PMMA)

המחיצות המפרידות בין האלקטרודות גם הן עשויות מפולימרים נקבוביים - פוליאתילן ופוליפרופילן, המאפשרים מעבר יונים בלבד.

3. מלח ליתיום בתווך של מוצק נקבובי

תווכים אופייניים:

פוליאתילן אוקסיד (PEO)

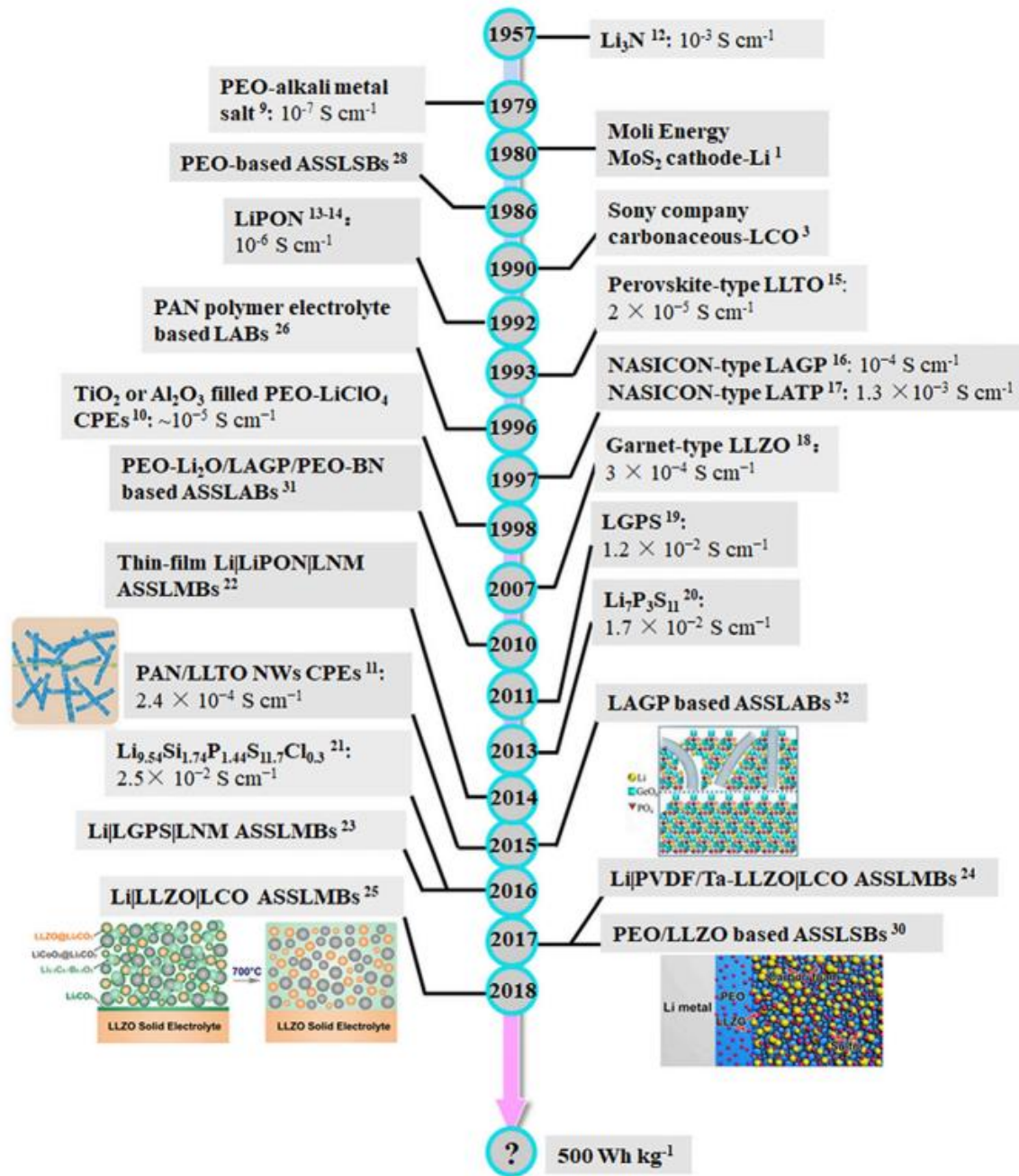
פולי פרופילן אוקסיד (PPO)

פולי טרימתילן קרבונט (PTMC)

פולי פוספאזן (MEEP)

שימושים: ציוד מבוקר רדיו, רכבים חשמליים, מכשירים ומחשבים

ניידים, קונסולות של מכשירי וידאו ועוד.



Xia et al, 2018

עבר	הווה/עתיד	עתיד
LMB Lithium-Metal	LIB Lithium-Ion	LMB חדשות Lithium-Metal
אנודה עם ליתיום מתכת	אנודת גרפיט עם יוני ליתיום ואלקטרוליט נוזלי	אנודת ליתיום מתכת ואלקטרוליט מוצק
קבולת אנרגיה נמוכה יחסית	קבולת גבוהה של אנרגיה מאוחסנת	קבולת גבוהה יותר של אנרגיה מאוחסנת
מענה לא מספק לגידול בת-קיימא נדרשת	מענה מבטיח לגידול בצפיפות אנרגיה	מענה מבטיח לגידול בצפיפות אנרגיה גבוהה בת קיימא
		ידידותי יותר לסביבה, אורך חיים גבוה
בטיחות נמוכה	בטיחות מוגבלת	בטיחות גבוהה

נזקי פיצוץ והתלקחות - כוויות

במחקר רטרוספקטיבי שנעשה בסינגפור על 30 מקרי כוויה מסוללות ליתיום של מכשירים ניידים אישיים ואופניים חשמליים בין השנים 2016 – 2020 נמצאו הממצאים הבאים:

- 43% מהנפגעים היו ילדים ונוער
- אחוז שטח הכוויה הממוצע בגוף היה 14.5% (תחום 0 עד 80%)
- 73% מהנפגעים הדגימו נזק נשימתי
- 50% הדגימו נזק נשימתי ועורי יחד
- ב- 27% מהנפגעים היה שטח הכוויה גדול מ- 20% משטח הגוף
- שיעור התמותה היה 10%.

מאז 2016 ועד 2021 עלה שיעור המקרים הידועים פי 20.



פיצוץ והתלקחות סוללות יון ליתיום רזרביות לסיגריה אלקטרונית שנישאו בכיס מכנסיים. נגרמו כוויות ונשארו צלקות. סיבה: מגע סוללה רופפת עם מטבעות שהיו בכיס.

סכנת בליעה של סוללות ליתיום עגולות וקטנות

דווחו 3 מקרים.

באחד מהם תינוק בן שנה הובא לבית חולים עם סימנים דומים לאלו של חשיפה ממושכת לליתיום. הסוללה יצאה בצואה אבל חודש אחרי כן התינוק מת מכיב חמור בושט.



במקרה השני והשלישי אלה היו ילדים שהסוללה העגולה צולמה במערכת העיכול והצליחו להוציאה. הילדים החלימו אך היו סימני כוויה פנימית.

בחינת אפשרויות של השפעת חומרים

- חומרים נקיים (יסודות ותרבות עצמן)
- תגובה בין החומרים ליצירת תרכובות לא רצויות מבחינה בריאותית
- פירוק בחום לתרכובות רעילות

יש להבחין בין פוטנציאל הסיכון בתהליכי יצור לעומת שימוש.

הסיכוי למגע עם ליתיום מתכת בתהליכי יצור של סוללות ליתיום יון הוא

נמוך מאד למעט תקלות וכשל ביצור.

חשיפה כרונית ליון הליתיום מזיקה.

סיכון בריאותי ממתכות ובעיקר מתכות כבדות (מתכות מעבר)

Real Dan



פיצוצים ודליקות



השפעות בריאותיות של ליתיום המצויינות בגליון הבטיחות

גירוי אף, גרון, ריאות (חשיפה אקוטית), סיכון לכוויה

בצקת ריאות במקרים קיצוניים

חשיפה כרונית עלולה לגרום:

- בחילה
- הקאה
- איבוד תיאבון
- כאב ראש
- חולשת שרירים
- איבוד קואורדינציה
- עוויתות
- בלבול
- השפעה על תיפקודי בלוטת התריס, כליות, לב

סימוני ה- GHS (מערכת הרמונית גלובלית)

מיוחס למתכות שונות ומספר תרכובות של ליתיום

H317 - עלול לגרום לתגובות אלרגיות בעור

H350 – עלול לגרום לסרטן (הכוונה בעיקר לסרטן ריאות)

H360 - עלול לגרום לנזק לפוריות ולעובר

- ליתיום מגיב באופן סוער ואקזותרמי עם מים.
- חומר קורוזיבי במגע עם לחות או מים

סיכונים נוספים

כתוצאה משהות הסוללה בסביבה חמה (מעל 130°C) או טעינת יתר עלולה התחמוצת להתפרק תוך שחרור חמצן שמגיב עם האלקטרוליט בתגובה אקזותרמית וזו משחררת חום רב הגורם להתלקחות חומרים מתלקחים ובעירים ולפיצוץ.

סיכון: צמיחת דנדריטים של מבנים מתכתיים על גבי האנודה וניקוב המחיצה עד למגע עם הקתודה ויצירת קצר שעלול להוביל להתלקחות ופיצוץ.

סיכונים נוספים

- הלחות צריכה להיות נמוכה בחדר הייצור ולכן עור כלול להסדק ולהגביר חדירה עורית של חומרים. הלחות היחסית שגורמת ליובש נמוכה מ- 40%.
- יש למנוע לחות מהאלקטרוליט כי הוא משחרר גזים רעילים במגע עם מים.
- בזמן התפרקות עצמית של האלקטרוליט נוצרים פחמן חד חמצני, פחמן דו-חמצני ומימן.

מתכות ומטלואידים הנמצאים בשימוש בייצור סוללות ליתיום ובפיתוחים חדשים:

ליתיום
קובלט
מנגן
ניקל
ברזל
אלומיניום
טיטניום
טנטלום
לנתאן
צירקוניום
גרמניום
סילקון
בורון

פולימרים אורגניים

פולי-אקרילוניטריל
פולי-אתילן אוקסיד
פולי-וינילידן פלואוריד
פולי-מתילמתאקרילט
שימוש בחומרי ננו
שפופרות ננו-פחמניות
טיטניום חמצני, אלומיניום חמצני

יסודות אנאורגניים

גפרית
זרחן
חמצן
כלור
פלואור

תקינת בריאות תעסוקתית

לליתיום אין רמה מרבית מותרת למעט ליתיום הידריד.



אין תקנות ספציפיות לליתיום הנוגעות לסיכוני בריאות וצמצומם.



בחוק הישראלי יש תקנות לגבי מספר מתכות הנמצאות בשימוש בייצור סוללות ליתיום לרבות בדיקות רפואיות.



תקנת גורמים מזיקים מתייחסת גם לפלואורידים.



אזהרות ומניעה בגיליונות בטיחות

P261 - הימנעו מנשימת אבק, נדפים, תרסיס, אדים וכו'

P272 - אין לצאת בבגדים מזוהמים משטח העבודה.

P280 - הגנה על כל חלקי הגוף

P302+ 352 - רחץ בהרבה מים זיהום חומר על העור

P308 + 323 - אם ננשם חומר רב פנו לעזרה או ייעוץ רפואי

פיקטוגרמות של ה-GHS



**אזהרה לסיכון בריאותי
או פגיעה בשכבת האוזון**



אזהרה לנזק בריאותי חמור

צמצום סיכונים ליתיום-ברזל פוספט (LFP)

חומרי אנודה בעלי יתרונות של סיכונים בטיחותיים ובריאותיים
נמוכים ויציבות ועמידות טובים

- זמינות גבוהה של זרחן וברזל בקרקע
- העדר קובלט, ניקל, מנגן (מתכות רעילות) בסוללה
- חומרים ידידותיים יותר לסביבה מניקל וקובלט
- בטיחות גבוהה, יציבות כימית גבוהה יותר, התפשטות נפחית דומה בטעינה ופריקה, שחרור איטי של אטומי חמצן במקרה של קצר
- קשה להצתה ולא עובר פירוק בחום

ליתיום-ברזל פוספט (LFP) (המשך)

- מחיר נמוך יותר לואט-שעה
- אורך חיים גבוה (יותר מ- 3000 מחזורי טעינה בשימוש רגיל)
- קצב נמוך יותר של איבוד קיבולת אנרגיה
- אלטרנטיבה למצברי עופרת ע"י חיבור בטור של תאים
- צפיפות אנרגיה נמוכה יותר מסוללות ליתיום אחרות, אבל ניתנת לפיצוי ע"י שימוש בסוללה גדולה יותר
- השימוש בסוללות אלה עלה ברכבים חשמליים

שימושים בסוללות ליתיום-ברזל פוספט

- רכב חשמלי
- מלגזות חשמליות (אין צורך במהירות גבוהה)
- צבירת אנרגיה חשמלית לשימוש ביתי
- מערכות תאורה הניזונות מאנרגיה סולרית
- מערכות חשמל ימיות והנעת מדחפים
- פנסים
- תאורת חירום
- מערכות מבוקרות רדיו
- מערכות ניידות בעלות מנוע
- סיגריות אלקטרוניות
- חיישנים במערכות תעשייתיות

פיתוח סוללות ליתיום-אוויר לצמצום סיכונים

הקתודה היא תא אוויר (ניצול החמצן)

הקטנת הסיכון עקב שימוש בחומרים בעלי סיכון בריאותי
נמוך יותר באנודה:

אלומיניום

גרמניום

סידן

ברזל

מגנזיום

אשלגן

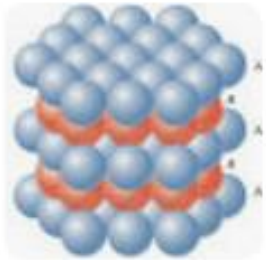
ברזל

בדיל

אבץ

פיתוחים נוספים

- שימוש בגראפן ננומטרי
- נסיון להשתמש בסיליקון יחד עם גראפן או לחוד
- פיתוח מתקדם של מוליכים במצב מוצק (פולימרים ומלחים)
- נסיון למצוא שילוב מתכות שונות לקתודה וחומרים מרוכבים להעלאת הצפיפות והניצולת האנרגטית



- פיתוח מבני HCP (Hexagonal Close Packing) המהווים את אחד המבנים הגבישיים היציבים ביותר למבנה רב שכבתי ומבנה זה הוא בעל צפיפות אריזה גבוהה ביותר ומחזק את יציבות התא האלקטרוכימי.

שיפורים בתהליך הייצור שמקטינים פוטנציאל חשיפה

1. שימוש בחומרים חדשים.

2. שיפור בתהליך ערבוב חומרים תוך הגברת אוטומציה.

3. קיצור זמן הציפוי ע"י ציפוי שטח עליון ותחתון בו-זמנית של קולט הזרם.

4. ציפוי יבש של אבקה כך שנמנע שימוש בממס.

5. שיפורים בתהליכי חימום/יבוש ע"י שימוש בקרינת IR ובעירום תאים.

6. יצור סוללות עם תאי ליתיום-אוויר למכוניות חשמליות וייצור סוללות היברידיות (אשלגן-אוויר) בהן חלק מהאנרגיה הנדרש מסופק ע"י אנרגיה סולרית. כיוון שיש הפחתה במתכות וחומרים רעילים סוללות אלה ידידותיות יותר לסביבה אך לא מנועות מחסרונות כמו ריאקציות משניות, ירידה בניצולת חשמלית ואפשרות תגובה עם מיסץ.

נוהג טוב – good practice

נוהג טוב ביצור ושימוש תעשייתי בסוללות ליתיום נוגע בהיבטים הבאים:

- בקרה הנדסית (הכלה ואיוורור)
- בקרת סיכוני פיצוץ והתלקחות
- הגנה אישית
- גיהות אישית (אכילה, שתייה, עישון, נקיון אישי)
- הפרדת בגדים מזוהמים מנקיים, כביסה
- סימון ותיווי מתאימים
- איחסון לפי כללים, איחסון מיכלים סגורים בהידוק במקום מוצל וקריר
- טיפול בשפך ופינוי פסולת
- הדרכה על סיכונים ועזרה ראשונה
- הימנעות מעבודה במכשירים היכולים ליצור ניצוץ
- ציוד חשמלי מוגן פציצות בעת שימוש בליתיום

בשלב הטעינה והפריקה במהלך הייצור ובדיקת הסוללה יוני הליתיום שמוטמעים בגרפיט באנודה יוצרים שכבת מגן בין האלקטרוליט והאלקטרודה שמאטה תהליך של פריקה עצמית לא בזמן שימוש ומאריכה את חיי הסוללה.

תקינה ורגולציה ותנאי איחסון, פינוי פסולת וכו' לנושאי בטיחות אש יש בגופים אמריקאים ואירופאים לדוגמה: RCRA IATA ,DOT ,NFPA איחסון אופטימלי הוא בין 8 – 20 מעלות צלסיוס כאשר מקסימום הטמפרטורה הבטיחותית לאיחסון היא 48 מעלות

ציוד מגן אישי

מסכת מפוח עם לחץ חיובי

מנ"פ עצמאי במקרה של חשיפות גבוהות מאד לליתיום

הערה: מסיכת חצי פנים או מסיכה מלאה עלולות

ליצור גירוי ודמיעה עקב אפשרות לזליגת ליתיום

לחלל המסיכה ותגובה עם אדי מים הנפלטים לחלל המסכה.

כפפות: בוטל, ניטריל, ניאופרן, מגן כסף/4H

סרבל טייבק

הגנת עיניים

