

Risikanalyt av kemikalier vid tillverkning av litiumjonbatterier

Stefan Posner

Ver 090828

Innehållsförteckning

1.	Inledning	3
2.	Syfte och bakgrund	3
2.1	Avgränsningar	3
3.	Beskrivning av ingående kemikalier	3
3.1	Litium karbonat	4
3.1.1	Fysikaliska data	4
3.1.2	Exponering	4
3.1.3	Risker vid inandning	5
3.1.4	Korttidseffekter vid exponering	5
3.1.5	Långtidseffekter vid upprepad exponering	5
3.2	Litiumjärnfosfat	5
3.2.1	Fysikaliska data	5
3.2.2	Miljödata	5
3.2.3	Legala aspekter vid användning	5
3.3	N-metyl-2-pyrrolidon (NMP)	6
3.3.1	Ämnesfakta	6
3.3.2	Fysikaliska egenskaper vid rumstemperatur	6
3.3.3	Fysikaliska data	6
3.3.4	Vanliga kommersiella applikationer	6
3.3.5	Effekter vid exponering	7
3.4	Polyvinylidinfluorid (PVDF)	8
3.5	Aluminium metall	9
3.6	Kimrök (Carbon black)	9
3.6.1	Ämnesdata	9
3.6.2	Fysikaliska data	9
3.6.3	Risker och åtgärder vid exponering	9
3.6.4	Time weight values (TWA) vid exponering i luft (USA)	9
3.6.5	Kommentarer	10
4.	Kostnadsaspekter vid användning av NMP	10
5.	Diskussion	11
6.	Slutsatser	11
7.	Referenser	12

1. Inledning

Litiumbatterier, eller litium jon batterier som de bör benämnas, är dagens viktiga energibärare i en rad elektronikapplikationer från laptop datorer till hybridbilar. Som katodmaterial används olika former av litiumföreningar med järn- kobolt-, mangansalter eller andra metallsalter (Kim et.al, 2008). Några av dessa föreningar är toxiska och forskning pågår på olika håll i världen att hitta katodmaterial som fungerar bra såväl tekniskt som ur ett miljö och hälsoperspektiv i ett livscykelerspektiv. De ska vara användarvänliga vilket innebär att de ska ha låg vikt och dessutom vara billiga att tillverka och köpa relativt sin förmodade livslängd. Alla dessa aspekter är extra viktiga i synnerhet de hälso- och miljömässiga, då litiumbatterier ersatt kadmium och kvicksilverinnehållande batterier av just miljöskäl. Batterier innehållande kadmium och kvicksilver är dessutom numera reglerade i bl.a EU- direktiv [2006/66/EC] avseende producentansvar och avfallshantering.

2. Syfte och bakgrund

Syftet med denna studie är att ta ge ett underlag avseende arbetsmiljö- samt miljöriskexponering av ovan anngivna ämnen som används vid framställning av katodmaterial till litiumbatterier. Resultatet av studien kan ge goda argument att ta fram en vattenbaserad process som ersätter de idag använda kemikalierna med mindre hälso- och miljöfarliga alternativ.

Elektroder till litiumbatterier tillverkas genom att man gör en slurry av litiummetallsaltet (ca 85%), i detta fallet litiumjärnfosfat (LiFePO_4) som blandas med kimrök (ca 10%), på engeska benämnd ”Carbon Black”, samt ett polymert bindemedel (ca 5%), i detta fallet poly(vinylidid)fluorid (PVDF) med N-metyl-2-pyrrolidin (NMP) som lösningsmedel. Blandningen appliceras på en aluminiumfolie och torkas i ugn i ca 100°C i ett antal timmar.

Litiumkarbonat, som är ett viktigt utgångsämne vid tillverkning av de litiummetallsalter, i detta fallet litiumjärnfosfat, som används för att framställa katoder till litiumbatterier kommer även att omfattas av riskanalysen.

Samtliga av de komponenter som ingår i denna blandning är ifrågasatta ur såväl hälso som miljösynpunkt, vilket blir extra anmärkningsvärt då litiumbatterier ska framstå som ”miljövänliga” alternativ till traditionella kadmium/kvicksilverbatterier.

2.1 Avgränsningar

I denna studie kommer enbart de kemikalier som är angivna i tabell 1 nedan att utvärderas avseende de eventuella risker de kan utgöra i samband med exponering i samband med tillverkning av katodmaterial samt, om relevant data finns, deras yttre miljöegenkaper.

3. Beskrivning av ingående kemikalier

I ett första steg beskrivs ämnenas fysikaliska, hälso och miljöegenskaper följt av en hälso- och miljörelaterad riskanalys för vart och en av de ingående kemikalierna. De kemikalier som beskrivs framgår av tabell 1.

Tabell 1: *Ingående kemikalier i den aktuella blandningen för katodtillverkning av Li-batterier.*

Ursprunglig kemikalie benämning	Kemiskt namn	CAS RN	Leverantörer/kommentarer
LiCO ₃	Litium karbonat	554-13-2	Utgångsämne vid tillverkning av litiumjärnkarbonat
LiFePO ₄	Litiumjärn fosfat	15365-14-7	Phostech Lithium
NMP	N-metyl-2-pyrrolidon	872-50-4	Tex VWR, Acros Organic
PVDF	Poly(vinylidin fluorid)	24937-79-9	Solvay Solexis
Al-folie	Aluminium metall (folie)	7429-90-5	LinYi DaKe Trade Co
	Aluminium metall (folie)	7429-90-5	Hohsen
Kol	Kimrök (Carbon black)	1333-86-4	Timcal

3.1 Litium karbonat

Litiumkarbonat har stor användning inom såväl industriell verksamhet som inom medicinen, där den används i samband med framtagning av psykofarmaka. Föreningen är ett viktigt utgångsämne vid tillverkning av de litiummetallsalter, i detta fallet litiumjärnfosfat, som används för att framställa katoder till litiumbatterier.

Litiumkarbonat är svårslösligt i vatten med en löslighet på endast 1,33 g/100 ml vatten vid 22 °C. Lösligheten ökar med högre temperatur.

Om människor utsätts för låga doser av litiumsalter så anses de inte utgöra någon större risk men högre doser kan leda till olika former av förgiftningssymptom som i vissa fall kan leda till döden

3.1.1 Fysikaliska data

Sönderfaller vid temperaturer under kokpunkten som ligger på 1310 °C

Smältpunkt: 723°C

Densitet: 2.1 g/cm³

Vattenlösligheten är låg (1.3 g/100 ml)

3.1.2 Exponering

Ämnet kan absorberas in i kroppen via inandning eller via föda.

3.1.3 Risker vid inandning

Förångning vid rumstemperatur (20°C) är försumbar; men en farlig koncentration av luftburna partiklar kan snabbt exponera människor i synnerhet om ämnet finns som ett fint pulver.

3.1.4 Korttidseffekter vid exponering

Ämnet irriterar ögon, hud och andningsvägar och kan påverka det centrala nervsystemet.

3.1.5 Långtidseffekter vid upprepad exponering

Ämnet kan påverka det centrala nervsystemet och njurarna samt orsaka reproduktionstoxiska effekter på människor. Den största riskgruppen är gravida kvinnor.

3.2 Litiumjärnfosfat

Litiumjärnfosfat används som katodmaterial för litiumjon batterier och ersätter litiumkoboltdioxid. Ämnet bedöms som mindre toxiskt och mera pålitligt än litiumkoboltdioxid samband med tillverkning och användning av litiumjonbatterier.

3.2.1 Fysikaliska data

Smältpunkt >300 °C, (Sigma- Aldrich 2009)

3.2.2 Miljödata

Enligt kemikaliebeskrivningen från Sigma – Aldrich (Sigma – Aldrich, 2009) anges att litiumjärnfosfat klassats enligt miljönormen WGK 3, som står för ”Wassergefährdungsklasse – WGK“. Denna norm är en tysk klassificering för ämnens farlighet i vattenmiljö. Skalan går från 1 till 3 och ju högre numerisk klassificering desto farligare anses ämnet vara för vattenmiljön och dess användare (UBA, 2003).

Litiumjärnfosfat skulle således enligt denna norm vara farlig om den förekommer i vattenmiljö som används t.ex till dricksvatten.

3.2.3 Legala aspekter vid användning

Den enda reglering som identifierats kring användningen av litiumjärnfosfat i produktion och i produkter är lagstiftningen kring nya kemikalier i Canada. Sökningen har gjorts via på internet av en rad länders regelverk.

Denna reglering syftar till användningen av litiumjärnfosfat som nanopartiklar dvs partiklar med storlekar upp till 100 nm. Då gäller följande regler i Canada, texten återges på originalspråket i sin helhet nedan.

**“Significant New Activity for which substance is subject to subsection 81(3) of the Act
CAS RN: 15365-14-7, N-S**

In relation to the substance Phosphoric acid, iron(2+) lithium salt (1:1:1), a significant new activity is any activity involving the use of the substance in quantities greater than 10 kilograms per calendar year, where the substance has a particle size between 1 and 100 nanometres. The following information must be provided to the Minister at least 90 days before the day on which the quantity of the substance exceeds 10 kg in a calendar, where the substance has a particle size between 1 and 100 nanometres:

(a) a description of the proposed significant new activity in relation to the substance;
(b) measurement of the particle size and particle size distribution of the substance that is involved in the significant new activity;
(c) the information specified in Schedule 6 of the New Substances Notification Regulations (Chemicals and Polymers) for this substance;
(d) the analytical information to determine the physical dimensions of the test substance for the duration of the health and ecological toxicity tests required pursuant to paragraph c); and
(e) the test data and a test report on the water solubility of this substance that comply with the Organization for Economic Co-operation and Development (OECD) series on testing and assessment, Number. 29, Guidance Document on Transformation/Dissolution of Metals and Metal Compounds in Aqueous Media.
The above information will be assessed within 90 days after the day on which it is received by the Minister (Canada Gazette part II, 4th of March 2009)".

3.3 N-metyl-2-pyrrolidon (NMP)

N-metyl-2-pyrrolidon (NMP) är en viktig industrikemikalie vars främsta funktion är som lösningsmedel för en rad användningar och tillämpningar. Några av dessa finns inom färgindustrin, elektronikindustrin och verkstadsindustrin. NMP används även som processkemikalie inom kemikalieindustrin för tillverkning av andra kemikalier. I detta sammanhang används NMP som lösningsmedel för PVDF vid framställning av katoder som ska användas i litiumbatterier.

3.3.1 Ämnesfakta

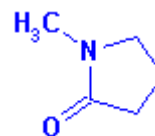
CAS RN: 872-50-4

Molvikt: 99.13 g/mol

Synonyma namn: NMP; 1-Methyl-2-pyrrolidon; n-Metyl pyrrolidinon; m-Pyrol®

Molekyl formel: C₅H₉NO

Struktur formel:



3.3.2 Fysikaliska egenskaper vid rumstemperatur

Färglös eller svagt gul vätska med en mild amin lukt.

3.3.3 Fysikaliska data

Kokpunkt: 202°C.

Ångtryck: 0.29 torr vid 20°C, dvs ämnet har låg flyktighet.

Ämnet är helt blandbart med vatten och liknande lösningsmedel.

Flampunkt: 93°C i sluten behållare samt 96°C i öppen behållare.

Brinner om ämnet utsätts för hög värme, öppen flamma eller kraftfulla oxidationsmedel dvs starka syror.

3.3.4 Vanliga kommersiella applikationer

Ämnet saluförs som vätska, spray, pastor, semi-pastor, geler samt som aerosoler och går under ett antal kommersiella märken vara några är nämnda nedan.

- Lyodell N-Methyl-2-Pyrrolidone Electronic Grade (liquid)
- Baycor® 300 Fungicid Spray
- Biostrip (semi-pasta) ▪
- Enviro Klean Enviro Strip NMC (pasta)
- Soy Clean® Graffiti Remover (spray)
- D10e Degreasing Solvent Aerosol
- X-GAL-IPTG Solution
- Soy-Gel™ Professional Stripper
- United 572 (vätska)
- Hercules Multipurpose Plastic Pipe Cement

3.3.5 Effekter vid exponering

Det finns åtskilligt med vetenskapliga belägg att NMP orsakar genetiska skador och därmed utvecklingsstörningar. De kritiska exponeringsvägarna är vid inandning och direkt hudkontakt. Slutsatser om exponeringsriskerna baseras på flera studier på försöksdjur (råttor) samt arbetsplatsstudier på olika platser i världen. Då ämnet lätt absorberas av hud så krävs mycket stränga skyddsåtgärder vid arbete med ämnet. (Quint, 2009).

Tabell 2 anger tillåtna gränsvärden för exponering i olika länder och av olika organisationer i världen.

Tabell 2: *Aktuella exponerings gränsvärden i arbetsmiljö i olika länder (TWAs)* (Quint, 2009)

Organisation/Land	TWA (Time-Weighted Average) [ppm]	Noteringar och övrig info (<i>originaltext</i>)
AIHA (Protecting workers health – intresseorganisation)	10 (1998)	Hud
HESIS (California dept of public health)	< 5ppm (2006)	Hud; rekommenderad OEL (Occupational Exposure Limit), HESIS NMP Health Hazard Advisory (2006)
Cal/OSHA (Occupational Safety and Health Administration, USA)	inga	
ACGIH (American conference of Industrial hygienists)	inga	BEI 100 mg/L (5-hydroxy-N-methyl-2-pyrrolidone i urin). <i>Developed using volunteer studies as a guide if workers were exposed to NMP for 8 hours at the AIHA WEEL (10 ppm). 2007.</i>
NIOSH	inga	

(The National Institute of safety and occupational health, USA)		
UK HSE (Health and Safety at work, UK)	25	Hud
Tyskland	20	Hud (ångexponering). <i>Pregnancy Risk Group C [There is no reason to fear damage to the embryo or foetus when MAK(cancer) and BAT values are observed]. There is no NMP BAT value..</i>
Australien	25	Hud
Canada-Ontario	100	
Finland	25	
Irland	25	Hud
Japan	1	Hud
Nederländerna	20	
Nya Zealand	25	Hud
Norge	5	Hud
Polen	30	Hud
Syd Afrika	100	
Spanien	25	Hud
Sverige	50	
Storbritanien	25	Hud

3.4 Polyvinylidinfluorid (PVDF)

Polyvinylidinfluorid, förkortat PVDF, tillhör en stor grupp polymerer så kallade fluorpolymerer, som är ett generellt begrepp för polymerer där fluor är bundet till kolet i polymerkedjan istället för väte. Vanliga fluorpolymerer utöver PVDF är polytetrafluoretylen (PTFE), fluorerad etylen-propylen (FEP) m.fl.

Kännetecknande för dessa polymerer är deras kemikalieresistens samt termiska stabilitet, vilket gör dem användbara i många specifika applikationer där dessa egenskaper är viktiga. (Poulsen et al, 2005)

Fluorpolymerer anses i sig inerta men i samband med tillverkning av dem så används bland annat perfluorerade karboxylsyror (PFCA) som processkemikalier, där perfluoroktansyra, förkortad, PFOA, är den mest kända och studerade av alla PFCAs. PFOA är idag klassad som potentiell cancerogen och även dess miljöegenskaper är ifrågasatta på många håll i världen.

I samband med tillverkning av PVDF används en kusin till PFOA benämnd PFNA, som är en förkortning av perfluoronansyra. I stort sett all information av den här typen är obefintlig från den PVDF- tillverkande industrin. De har valt att tigen. Detta har fått till

följd att frågor som i vilken omfattning PFNA används samt i hur stora kvantiteter det exponeras förblir obesvarade. Området är dock högt prioriterat hos myndigheter och miljöforskare världen över där fokus ligger på kartläggningar hur PFCAs sprids till omgivningen och påverkar oss människor vid exponering. I ljuset av detta intresse har flertalet analyser gjorts på bl.a. mänskligt blod samt i biota som visar på stadigt ökande halter i framförallt människor som arbetar vid tillverkning av fluorpolymerer och perfluorerade ämnen men även i den yttre miljön.

I dagsläget känner forskarna inte till särskilt mycket om hälso och miljöegenskaperna hos PFNA, men på basis av de data man trots allt har samt kända data om angränsande PFCAs, såsom PFOA och PFDA (perfluordekansyra), så misstänker forskarna på god vetenskaplig grund att PFNA är såväl miljö- som hälsofarligt, med bland annat nyligen publicerade data om signifikanta reproduktionstoxiska effekter hos möss (Grung 2008).

3.5 Aluminium metall

Metallen aluminium faroklassificeras som mycket brandfarlig men endast i formen som pulver. Då aluminium i detta sammanhang används som folie är denna faroklassificering inte relevant. (ESIS)

3.6 Kimrök (Carbon black)

3.6.1 Ämnesdata

CAS RN: 1333-86-4

Molekylvikt: 12 g/mol

Synonyma namn/handelsnamn:

Acetylene black, Channel black, Furnace black, Lamp black, Thermal black, Pigment Black 7, Carbon black.

3.6.2 Fysikaliska data

Smältpunkt: sublimerar

Kokpunkt: sublimerar

Löslighet: olöslig i vatten

Ångtryck: 0 mm Hg vid normaltryck.

Kimrök kan antändas om det innehåller brännbara kolväten.

Kan reagera kraftigt med starka oxidationsmedel såsom klorater, bromater och nitrater. (NIOSH, 2005)

3.6.3 Risker och åtgärder vid exponering

Användare bör undvika direktkontakt via inandning, hud samt skydd för ögonen. Ämnet är klassat som cancerogent då det kan innehålla polyaromatiska kolväten (PAH) som kan ha bildats vid tillverkning av kimröken. Vid arbete med kimrök bör skyddsmask användas för att undvika inandning av partiklar. (NIOSH, 2005)

3.6.4 Time weight values (TWA) vid exponering i luft (USA)

Nedan anges de rekommenderade (NIOSH) och tillåtna exponeringsvärden som arbetare i regelbunden kontakt med kimrök får utsättas för.

NIOSH Recommended exposure limit (REL) : TWA= 3.5 mg/m³

NIOSH Recommended exposure limit (REL): TWA= 0.1 mg PAHs/m³

OSHA permissible exposure limits (PEL): TWA= 3.5 mg/m³

Det kan noteras att kimrök med definierat innehåll av PAHs tillåter mycket lägre exponeringsvärden än motsvarande utan konstaterat innehåll av PAH pga den ökande cancerisken vid exponering.

3.6.5 Kommentarer

Kimrök kommer hanteras som en slurry i detta sammanhang och som sådant så bedöms riskerna vara små för farlig exponering.

4. Kostnadsaspekter vid användning av NMP

Resultatet av denna studie kan ge goda argument att ta fram en tekniskt fungerande vattenbaserad process, som ersätter de idag använda kemikalierna med mindre hälso- och miljöfarliga alternativ. Detta är en praktisk tillämpning av substitutionsprincipen, som innebär att farliga ämnen successivt ska ersättas med mindre farliga ämnen om detta är tekniskt och ekonomiskt genomförbart.

Tabellen nedan anger kilopriset för de idag ingående kemikalierna och komponenterna vid tillverkning av katodmaterial till litiumjonbatterier.

Tabell 3: *Prisuppgifter på ingående aktuella katodkomponenter*

Produkt	Ca pris	Leverantör
LiFePO ₄	640 kr/kg	Phostech Lithium
NMP	500-1000 kr	Tex VWR, Acros Organic
PVDF	310 kr/kg	Solvay Solexis
Al-folie	352 kr/kg	LinYi DaKe Trade Co
	2800 kr	Hohsen
Kol	192 kr/kg	Timcal

För en kostnadsanalys antar vi att de aktuella elektroderna till litiumbatterier tillverkas genom att man gör en slurry av litiummetallsaltet (ca 85%), i detta fallet litiumjärnfosfat (LiFePO₄) som blandas med kimrök (ca 10%), på engelska benämnd "Carbon Black", samt ett polymert bindemedel (ca 5%), i detta fallet poly(vinylidin)fluorid (PVDF) med N-metyl-2-pyrrolidin (NMP) som lösningsmedel. Detta ger följande kostnadsbild räknat per kilo katodmaterial.

Tabell 4: *Kostnad per kilogram katodmaterial räknat enbart på ingående komponenter baserat på kostnadsuppgifter från respektive leverantör.*

Produkt	Mängd av ämne	Kostnad per kg katodmaterial
LiFePO ₄	85%	0,85 x 640 kr = 544 kr
NMP	Okänd kvantitet	Går ej att beräkna pga okänd kvantitet
PVDF	5 %	0,05 x 310 kr = 15,50 kr
Al-folie	Okänd kvantitet	Går ej att beräkna pga okänd kvantitet
Kol	10%	0,10 x 192 kr = 19,20 kr
SUMMA:		

På motsvarande sätt som i tabell 4, bör kostnaden för de ingående komponenterna i det alternativa katodmaterialet beräknas för att sedan jämföras med uppgifterna i tabell 4.

5. Diskussion

6. Slutsatser

Det mesta tyder på att de stora riskerna ur ett kemikaileperspektiv kring litiumjonbatterier ligger i tillverkningsfasen med min reservation om de begränsade eller obefintliga uppgifter jag besitter i övrigt exvis kring andra kemikalier som används, processbetingelser, risker vid användning, avfallsfrågan etc.

7. Referenser

Canada Gazette , Part II, OTTAWA, WEDNESDAY, MARCH 4, 2009, Statutory Instruments 2009 SOR/2009-39 to 71 and SI/2009-15 Page 257 .

Deutsches Umvelts Bundesamt (UBA), ”*Water, drinking water and water protection – substances hazardous to water*”, (2003). <http://www.umweltbundesamt.de/wgs-e/news.htm>

Do Kyung Kim, P. Muralidharan, Hyun-Wook Lee, Riccardo Ruffo, Yuan Yang, Candace K. Chan, Hailin Peng,§ Robert A. Huggins, and Yi Cui, “*Nanorods as Lithium Ion Battery Cathodes*”, Nano Lett., Vol. 8, No. 11, (2008)

European Substance Information System (ESIS), <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>

Europaparlamentets och kommissionens direktiv 2006/66/EG från 6 September 2006, för batterier och ackumulatorer innehållande tungmetaller.

Grung Merete, “*Literature study – persistence, bioaccumulation and toxicity of PFNA*”, NIVA (2008).

IPCS International programme of chemicals safety (Inchem) Lithiumcarbonate (1999), <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics1109.htm>

National Institute for Occupational Health and Safety (NIOSH) of Carbon Black (2005) <http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0102.html>

Poulsen Pia, Jensen Allan Astrup, Wallström Eva, “*More environmentally friendly alternatives to PFOS-compounds and PFOA*”, Danish Ministry of the Environment (2005)

Quint Julia, ”*N-Methylpyrrolidone (NMP) HEAC Health-Based Assessment and PEL Recommendation*”, HEAC, (2009)

Sigma-Aldrich, substance information on LiFePo4 (2009) http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?N4=649058|ALDRICH&N5=Product%20No.|BRAND_KEY&F=SPEC