

Title	リチウムイオン二次電池の性能向上のための高濃度ホウ素を含有する正極電解質界面の設計
Author(s)	劉, 含
Citation	
Issue Date	2025-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/19942
Rights	
Description	Supervisor: 松見 紀佳, 先端科学技術研究科, 博士

氏 名	Liu Zhaohan		
学 位 の 種 類	博士（マテリアルサイエンス）		
学 位 記 番 号	博材第 606 号		
学 位 授 与 年 月 日	令和 7 年 3 月 21 日		
論 文 題 目	Design of Boron-Rich Cathodic Electrolyte Interphase to Enhance the Performance of Li-ion Secondary Batteries		
論 文 審 査 委 員	松見 紀佳	北陸先端科学技術大学院大学	教授
	大島 義文	北陸先端科学技術大学院大学	教授
	後藤 和馬	北陸先端科学技術大学院大学	教授
	谷池 俊明	北陸先端科学技術大学院大学	教授
	足立 馨	京都工芸繊維大学	准教授

論文の内容の要旨

Lithium-ion batteries (LIBs) are pivotal in modern energy storage systems, powering applications ranging from portable electronics to electric vehicles (EVs) and grid-scale storage. Despite their widespread use, challenges such as limited energy density, performance degradation under high rates, and reduced stability at extreme conditions hinder their full potential. This study focuses on addressing these limitations through advanced electrolyte design and cathode optimization, emphasizing the integration of boron-containing additives and the development of stable interphases.

The research highlights the importance of cathode-active materials (CAMs) such as layered oxides, including $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC111) and nickel-rich variants like $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811), in achieving high energy densities. While these materials offer excellent performance, they face challenges such as transition metal dissolution, interfacial instability, and structural degradation during prolonged cycling. These issues underscore the need for optimized electrolytes capable of forming robust cathode-electrolyte interphases (CEIs) to mitigate degradation and enhance overall battery performance.

To address these challenges, boron-containing compounds were investigated as key components in electrolyte formulations. Mesityldimethoxyborane (MDMB) was introduced as a multifunctional electrolyte component to improve lithium-ion transport and interfacial stability. By modifying the solvation structure and reducing anion mobility, MDMB enhanced ionic conductivity and facilitated the formation of a boron-rich CEI. This interphase effectively stabilized the cathode, minimized side reactions, and improved cycling performance under high current densities. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and computational modeling validated MDMB's role in optimizing electrolyte dynamics, demonstrating reduced overpotential and enhanced lithium-ion transference.

Building on this foundation, ethylene glycol mesityl borane (EGMB), a novel cyclic boric ester, was synthesized and incorporated as a functional additive to improve battery performance under extreme conditions. EGMB exhibited significant benefits, forming a CEI enriched with boron and fluorine. This robust interphase not only improved mechanical and chemical stability but also

mitigated oxygen release and transition metal dissolution, which are common issues with Ni-rich cathodes. The enhanced CEI facilitated high lithium-ion conductivity, resulting in improved discharge capacities and extended cycle life, even under ultrahigh voltages (up to 4.8 V), fast charging, and wide temperature ranges. Electrochemical evaluations confirmed EGMB's ability to enhance compatibility with NMC cathodes, achieving high capacity retention and Coulombic efficiency over extended cycling.

The research demonstrates that boron-based additives or electrolyte component can effectively address critical issues in LIBs, including interfacial instability and poor lithium-ion transport. By tailoring electrolyte formulations to incorporate boron-containing compounds, this work provides a pathway to enhance the durability, safety, and performance of LIBs in demanding applications. These findings contribute to the advancement of next-generation LIBs capable of meeting the growing energy demands of modern technology while maintaining operational stability across diverse conditions.

This study underscores the transformative potential of electrolyte engineering in overcoming the limitations of current LIB technologies. By integrating innovative boron chemistry and interfacial design strategies, this research paves the way for the development of high-performance energy storage systems suitable for a broad range of applications, from consumer electronics to electric mobility and renewable energy solutions.

Keywords: Lithium-ion battery, electrolyte, additive, boron compounds, high voltage.

論文審査の結果の要旨

本研究では、2種類の化合物をそれぞれリチウムイオン二次電池の電解質成分、及び添加剤として活用することにより、正極電解質界面（CEI）の特性を改良し、電池特性の改善を試みている。

汎用の電解液であるエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート系に第3成分としてメシチルジメトキシボランを加えた系では、アニオントラップ効果によるリチウムイオン輸率の大幅な向上に加えて、充放電後の正極にホウ素成分が導入されることがXPS測定より示された。その結果、LiNMC型正極を用いた通常のカソード型ハーフセルと比較して、電池セルのサイクル安定性が顕著に向上した。LiPF₆塩を含む電解液系においては、充放電サイクルに伴い生成するHFが正極を劣化させることが知られているが、ホウ素が効率的にフッ化物イオンを捕捉できていることが奏功していると考えられる。また、ホウ素が界面に導入されることにより電荷移動界面抵抗も減少しており、脱溶媒和などの界面におけるプロセスがスムーズになっていることが示唆されている。また、Materials Studioを用いたリチウムイオンと solvent sheath との相互作用力の計算結果から、電解液へのホウ素の導入は、リチウムイオン周辺の電解液層のリチウムイオンとの相互作用を弱めることが示唆された。これが、アニオントラップ効果に加えて、非常に高いリチウムイオン輸率につながったと考えられる。また、電解液へのメシチルジメトキシボランの導入は電解液の電気化学的安定性をも顕著に高めることが見出された。

また、エチレングリコール-メシチルボラン縮合物である環状ホウ素化合物をエチレンカーボネート/ジエチルカーボネートの添加剤として活用したところ、大幅にLiNMC電極が安定化されることが見出され、さらに低温条件や高レート条件においても正極の活用条件の拡張につながるが見

出された。本系においても充放電後の正極へのホウ素導入が顕著であった。

以上のように、メシチルジメトキシボラン、環状ホウ素化合物をそれぞれ電解液成分もしくは添加剤として活用することにより、電解質及び、正極電解質界面（CEI）の特性の改善につながり、正極の大幅な安定化や厳しい条件（温度、充放電レート）における電池の安定動作につながることが分かった。これらの知見は学術的、実学的に両面において価値を有することから、博士学位論文として十分な価値を有するものと認めた。