

УДК 544.65+621.355.9

## ПРОБЛЕМЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Т. Л. Кулова, А. М. Скундин<sup>✉</sup>

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН  
119071, Россия, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4*

<sup>✉</sup> E-mail: askundin@mail.ru

Поступила в редакцию 01.06.17 г.

Приводится анализ основных публикаций за последние 15 лет, посвящённых особенностям функционирования литий-ионных аккумуляторов при низких температурах. Рассмотрены общие подходы к проблеме, роль основных составляющих поляризации при низких температурах, особенности работы отрицательных и положительных электродов при низких температурах, а также особенности низкотемпературных электролитов.

*Ключевые слова:* литий-ионные аккумуляторы, низкие температуры, поляризация.

## THE PROBLEMS OF LOW-TEMPERATURE LITHIUM-ION BATTERIES

**Tatiana L. Kulova**, ORCID: 0000-0002-5838-804X, tkulova@mail.ru  
**Alexander M. Skundin**<sup>✉</sup>, ORCID: 0000-0001-7627-5703, askundin@mail.ru

*A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochem of the RAS  
31, Leninskii Prosp., Moscow, 119071, Russia*

Received 01.06.17

The critical analysis of literature of last 15 years, concerning features of low-temperature behavior of lithium-ion batteries is presented. Some generalized approaches to the problem as well as the role of main polarization components at low temperatures; features of functioning of negative and positive electrodes are reviewed. Some low-temperature electrolytes are reviewed as well.

*Key words:* lithium-ion batteries, low-temperatures, polarization.

DOI: 10.18500/1608-4039-2017-17-2-61-88

## ВВЕДЕНИЕ

Большинство современных литий-ионных аккумуляторов предназначено для питания портативной электронной аппаратуры (сотовые телефоны, портативные компьютеры, портативный беспроводной электроинструмент и т. д.). Интервал рабочих температур таких устройств чаще всего укладывается в пределы от  $-20$  до  $+35$  °С. Большинство фирм-производителей гарантируют, что при температуре  $-20$  °С разрядная ёмкость аккумулятора в режиме *C/5* составит 80% от номинальной ёмкости. Однако появляются всё новые сферы возможного применения литий-ионных аккумуляторов,

где рабочие температуры могут опускаться до  $-40$  и даже  $-50$  °С (вооружение и военная техника, авиационная и космическая техника, транспортные устройства и т. п.). Снижение температуры приводит к принципиальным проблемам функционирования литий-ионного аккумулятора, поскольку снижаются скорости всех активационных процессов, в частности, снижаются электропроводность электролита, скорость диффузии в твёрдой и жидкой фазах, скорость переноса заряда в электрохимических процессах [1–15]. Поскольку температурная зависимость скоростей всех указанных процессов обычно описывается уравнением Аррениуса (или близким к нему), торможение

сильно увеличивается при снижении температуры. Ещё в 2001 г. было показано [4], что снижение температуры от комнатной до  $-40^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению удельной энергии коммерческих аккумуляторов типоразмера 18650 производства компании Panasonic с 100 до 5 Вт·ч/л и уменьшению их максимальной удельной мощности от 800 до 10 Вт/л. Важно отметить, что все перечисленные выше факторы взаимосвязаны [16]. Например, замена одного электролита на другой при сохранении неизменными состава и структуры электродов сопровождается не только изменением внутреннего омического сопротивления, но также и скорости переноса заряда на межфазной границе, состава и структуры пассивных слоёв Solid Electrolyte Interphase (SEI), скорости переноса ионов через эти слои и т. п. В определённых случаях можно выделить одну стадию, лимитирующую поведение всего аккумулятора при низких температурах. Например, в [7] на основе анализа данных электрохимической импедансной спектроскопии дисковых аккумуляторов с графитовым отрицательным электродом и положительным электродом на основе никелата лития было показано, что сопротивление переноса заряда  $R_{ct}$  увеличивается при снижении температуры гораздо быстрее, чем сопротивление переноса ионов через SEI ( $R_{SEI}$ ) и суммарное омическое сопротивление  $R_b$ . В результате при температуре  $+20^\circ\text{C}$  доля  $R_{ct}$  составляет около 30% от суммарного внутреннего сопротивления ( $R_{ct} + R_{SEI} + R_b$ ), а при температурах от  $-20$  до  $-60^\circ\text{C}$  эта доля очень близка к 100%. Описанный результат не позволяет выделить вклад отдельных электродов в общее значение  $R_{ct}$ , тем более что при таком анализе не проявляется сопротивление твердофазной диффузии, однако наглядно показывает сложность взаимоотношения отдельных факторов, влияющих на низкотемпературное поведение литий-ионного аккумулятора. В работе тех же авторов [17] показано, что замена одномолярного раствора  $\text{LiPF}_6$  в смеси этиленкарбоната с диметилкарбона-

том и диэтилкарбонатом на раствор  $\text{LiBF}_4$  в том же растворителе приводит к кардинальному снижению сопротивления переноса заряда при температуре  $-20^\circ\text{C}$ , несмотря на то, что проводимость раствора  $\text{LiBF}_4$  более чем в 2 раза ниже проводимости раствора  $\text{LiPF}_6$ . Близкий результат получен в [18], где, однако, приведены данные по импедансной спектроскопии индивидуального электрода на основе  $\text{LiFe}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{PO}_4$ .

В некоторых случаях снижение температуры эксплуатации литий-ионного аккумулятора приводит к неожиданным последствиям. Например, в статье [19] описана ситуация, когда в интервале температур от  $25$  до  $70^\circ\text{C}$  увеличение температуры сопровождается ускорением деградации характеристик при циклировании за счёт естественного ускорения процессов саморазряда. В то же время в интервале температур от  $25$  до  $-20^\circ\text{C}$  скорость деградации при циклировании увеличивается при снижении температуры. (В обоих случаях температурная зависимость скорости деградации описывается уравнением Аррениуса, но в диапазоне температур  $25$ – $70^\circ\text{C}$  энергия активации положительна, а в диапазоне температур от  $-20$  до  $+20^\circ\text{C}$  эффективная энергия активации отрицательна.) Ускорение деградации при снижении температуры было объяснено возможным осаждением металлического лития на отрицательном электроде при заряде аккумулятора при низкой температуре. Известное явление инкапсулирования свежесозданного лития приводит к ускорению снижения ёмкости при циклировании [20].

Характерная особенность функционирования литий-ионных аккумуляторов при низких температурах (ориентировочно  $-20^\circ\text{C}$  и ниже) состоит в том, что поляризация в процессе заряда обычно превышает поляризацию при разряде [2, 3, 10, 21]. В результате разрядная ёмкость при одной и той же отрицательной температуре оказывается тем больше, чем при более высокой температуре проводился предварительный заряд.

## ПОЛЯРИЗАЦИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

В ранних работах ухудшение характеристик литий-ионных аккумуляторов при снижении температуры приписывали в основном к ухудшению характеристик отрицательных электродов из углеродных материалов [3]. Как уже указывалось во введении, снижение температуры приводит к росту омической поляризации за счёт снижения проводимости электролита, к снижению скорости переноса ионов лития через слой *SEI* (как за счёт увеличения толщины *SEI*, так и за счёт снижения коэффициента диффузии лития в материале *SEI*), к снижению скорости переноса заряда, т. е. собственно электрохимической стадии процесса, а также к снижению скорости диффузии лития в углероде. В работах 1999 г. [21, 22] отмечалось, что при использовании в качестве электролита растворов  $\text{LiPF}_6$  в смеси этиленкарбоната (ЭК) с диметилкарбонатом (ДМК) омическое падение в электролите при температурах ниже  $-20^\circ\text{C}$  может играть заметную роль, но при переходе к более сложным растворителям, в частности к смеси ЭК-ДМК-диэтилкарбонат (ДЭК), роль этого фактора становится незначительной. Вопрос об относительном вкладе других составляющих поляризации в общую поляризацию пока не имеет однозначного ответа. Так, по данным [23] при снижении температуры от  $+60$  до  $-40^\circ\text{C}$  сопротивление электролита в ячейке с графитовым электродом возросло от 3.3 до 39 Ом, сопротивление *SEI* – от 10 до 1000 Ом и сопротивление переноса заряда – от 15 до 35000 Ом (результаты получены методом электрохимической импедансной спектроскопии). Отметим, что такая сильная температурная зависимость скорости переноса заряда соответствует довольно большому значению энергии активации – 97.4 кДж/моль. По данным этой же работы коэффициент диффузии лития в графите при переходе от 30 к  $-40^\circ\text{C}$  уменьшается в 12 раз в полностью литированном состоянии и в 25 раз в делитированном состоянии. По данным [12] снижение темпе-

ратуры от  $+25$  до  $-30^\circ\text{C}$  привело к росту сопротивления электролита в 10–12 раз, росту сопротивления *SEI* – в 28–32 раза и росту сопротивления переноса заряда в 28–41 раз. Вывод о замедленной диффузии лития в графите как об определяющем факторе ухудшения характеристик при температурах  $-20^\circ\text{C}$  и ниже сделан в работах [2, 3]. Описанное в [24] влияние размера частиц графита на ёмкость электродов при температуре  $-40^\circ\text{C}$  также объясняется диффузионным характером замедленной стадии разряда электродов. Характерно, что концентрационная поляризация, вызванная диффузией лития в графите, в процессе деинтеркаляции оказывается меньше, чем при интеркаляции графита, и это различие, не существенное при комнатной температуре, заметно увеличивается при снижении температуры [2, 3]. В то же время из данных [1, 12] следует сильное влияние природы электролита на поляризацию графитовых электродов, что опровергает выводы [2,3] и объясняет асимметрию поляризации при литировании и делитировании влиянием скорости переноса заряда.

В [25] приведены данные обстоятельного исследования кинетики электродных процессов методом электрохимической импедансной спектроскопии. В этой работе исследовались отрицательные электроды из графита (МСМВ) и положительные электроды из  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  в трёх разных электролитах – растворах  $\text{LiPF}_6$  в смесях ЭК с этилметилкарбонатом (ЭМК) несколько разных составов. Сопротивление переноса заряда на МСМВ не зависело от состава электролита и увеличивалось при снижении температуры по закону Аррениуса с энергией активации 41.6 кДж/моль. В работе [26] для графитового электрода получено значение энергии активации переноса заряда 58 кДж/моль. В [27] приведено значение 61 кДж/моль для энергии активации процесса переноса заряда на графитовом электроде. В [28] отмечено, что энергия активации переноса заряда на электродах из МСМВ, измеренная в диапазоне

от  $-20$  до  $40$  °С, заметно зависит от состава электролита: в растворах  $\text{LiPF}_6$  и  $\text{LiBF}_4$  в смеси ЭК-ДМК она возрастала от 58 до 66 кДж/моль при увеличении содержания ЭК от 0 до 40%. Близкие результаты приведены в [29].

В работе [24] проводили испытания литий-ионных аккумуляторов, в состав отрицательных электродов которых кроме МСМВ вводили большое количество порошка серебра. Этот приём позволил втрое повысить разрядную ёмкость при температуре  $-40$  °С в режиме 1С, но механизм такого эффекта в статье не обсуждается. Позже благотворное влияние добавок металлических нанопорошков к графитовому электроду было подтверждено в работе [30], причём было отмечено сильное влияние природы металла на снижение поляризации (лучшие результаты достигнуты при добавлении меди, алюминия и олова). Кроме того, снижение поляризации при низких температурах наблюдалось при лёгком поверхностном окислении графита. В более поздних работах той же группы исследователей [31–34] подробно исследовано поведение композитов графита с наноловом при низких температурах, причём олово вводилось или как вакуумное покрытие толщиной около 5 нм на отдельных частицах графита, или как примесь нанопорошка (с размером частиц менее 100 нм). Наилучшие результаты достигались при вакуумном осаждении олова. Так, если электроды из чистого слабоокисленного графита имели при комнатной температуре и температуре  $-30$  °С ёмкость 365 и 1 мА·ч/г, то электроды из смеси графита с нанопорошком олова при этих же температурах показали ёмкость 370 и 94 мА·ч/г, а электроды из графита с оловянным нанопокрыванием – соответственно 377 и 152 мА·ч/г. Механизм влияния олова проявлялся как в изменении свойств *SEI*, так и в изменении кинетики собственно переноса заряда. При комнатной температуре сопротивление *SEI* на электродах из графита составляло от 20 до 35 Ом (в зависимости от степени литирования), а сопротивление

*SEI* на композитах с оловом было в пределах от 5 до 10 Ом. Гораздо больший вклад в поляризацию вносило сопротивление переноса заряда, которое при комнатной температуре составляло 200–230 Ом на электродах из чистого графита и около 25 Ом на композитах. Понижение температуры приводило к существенному росту сопротивления переноса заряда в соответствии с уравнением Аррениуса, причём энергия активации составляла 55–60 кДж/моль для электродов из чистого графита и смеси графита с нанопорошком олова и 50–55 кДж/моль для электродов с оловянным нанопокрыванием.

Характерно, что увеличение толщины оловянного покрытия с 5 до 50 нм способствовало снижению как сопротивления *SEI* (особенно при низких температурах), так и снижению сопротивления переноса заряда, и даже энергии активации этого последнего процесса до 35 кДж/моль [34].

В работах [35, 36] описаны аналогичные электроды с покрытием из меди или с добавлением нанопорошка меди, на которых получены качественно такие же результаты, как и на композитах графита с оловом.

Из неграфитовых материалов низкотемпературное поведение наиболее подробно изучено на титанате лития  $\text{Li}_4\text{Tl}_5\text{O}_{12}$  [37]. Ещё в самой первой работе 2006 г. [38] было обнаружено, что снижение температуры от  $+20$  до  $-30$  °С приводит к закономерному росту общей поляризации и снижению разрядной ёмкости. При циклировании с небольшими токами (С/8) разрядная ёмкость на образце с более крупными частицами (700 нм) при всех температурах была меньше, чем на образце с более мелкими частицами (350 нм), что было объяснено затруднениями твердофазной диффузии. Однако при увеличении токов циклирования ёмкости, зарегистрированные на образце с более мелкими частицами при низких температурах, оказались меньше, чем на образце с более крупными частицами, что авторы объяснили повышенными контактными (межчастичным) сопротивлением. В то же время в работе [39] показано, что электроды из тита-

ната лития, полученного технологией сжигания с использованием целлюлозы и нитрата глицина (cellulose-assisted glycine-nitrate combustion (cellulose-GN) process) [40] (при температуре на 100 °С более низкой, чем при обычном твёрдофазном синтезе) и имеющего более мелкие частицы, не отличаются по своим характеристикам от обычных электродов при комнатной температуре, но имеют намного меньшее поляризационное сопротивление и намного большую ёмкость при температуре –20 °С.

В работе той же исследовательской группы [41] с использованием электрохимической импедансной спектроскопии определён вклад разных составляющих поляризации электродов из титаната лития в общую поляризацию. Отмечается, что по мере снижения температуры заметно увеличивается роль сопротивления переноса заряда. Так, для материала без углеродного покрытия сопротивление переноса заряда при температурах 25, 0, –10 и –20 °С составило 45.3, 358.6, 1208.0 и 2943.0 Ом соответственно. (Такая температурная зависимость сопротивления переноса заряда соответствует энергии активации 58 кДж/моль.) Сопротивление поверхностной плёнки при этом составляло 2.0, 10.9, 4.1 и 2.3 Ом, т. е. *SEI* на чистом титанате лития практически не образуется. Для такого же материала с углеродным покрытием (обычным для титаната лития) сопротивление переноса заряда при тех же температурах было меньше и меньше увеличивалось при снижении температуры (соответственно 50.9, 144.9, 347.9 и 993.4 Ом). Но в этом случае уже сказывалось влияние *SEI*: сопротивление поверхностной плёнки при указанных температурах составляло 4.5, 12.6, 20.5 и 39.2 Ом. (В [9] приводится значение энергии активации переноса заряда на электроде из титаната лития 52.75 кДж/моль.)

Качественно такие же выводы о влиянии размера частиц титаната лития и углеродной оболочки на функционирование электродов при низких температурах были

сделаны в работах финских исследователей [42, 43].

В работе [44] приведены данные о кинетике электрода на основе  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  в диапазоне температур от 10 до 70 °С. Рассчитанная по этим данным энергия активации лимитирующей стадии процесса составляет всего 22.3 кДж/моль.

Одна из разновидностей наноматериала на основе  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  описана в [45]. В этой работе синтезированы гофрированные пластинки  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  с толщиной около 10 нм и размером от 0.4 до 1 мкм. Такой материал имеет площадь удельной поверхности 206 м<sup>2</sup>/г при истинной плотности 6 г/см<sup>3</sup> (!). Допирование такого материала небольшим количеством углерода (0.6%) и азота (0.1%) обеспечивает его высокую проводимость. Даже при токовой нагрузке 10С электроды из этого материала имели ёмкость 180 и 135 мА·ч/г при температурах +20 и –20 °С.

В [46] описан синтез нанотитаната лития в суперкритическом метаноле с использованием олеиламина в качестве модификатора поверхности и источника углерода. Синтез проводится за короткое время (15 мин) и в результате получается материал со структурой «ядро–оболочка», где ядро с размером 5–15 нм состояло из высококристаллического  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , а оболочка толщиной 0.7–2.3 нм представляла собой хорошо графитированный углерод. Электроды из такого материала отличались пониженными значениями всех составляющих сопротивления и при температуре –20 °С имели ёмкость около 150 мА·ч/г, что лишь на 10% уступает показателю при комнатной температуре. Подобные структуры были синтезированы и другими способами [47, 48]. Оригинальный вариант структуры «ядро–оболочка», в котором в одной цилиндрической углеродной оболочке заключено несколько титанатных ядер («структура типа стручка»), описан в [49].

Заметного улучшения низкотемпературного поведения электродов из титаната лития удалось добиться при замене обыч-

ного углеродного покрытия отдельных частиц материала на покрытие из углерода (Super-P) с нанесёнными на него наночастицами меди размером 30–50 нм [50]. Количество меди составляло всего 8.7% от массы углерода. Влияние наночастиц меди проявилось в заметном снижении поляризации переноса заряда, причём для процесса литирования этот эффект был выражен сильнее, чем для делитирования. В результате снижение ёмкости при росте тока нагрузки и снижении температуры для образца с наночастицами меди было намного меньше. Так, при токе  $C/5$  ёмкость электрода без добавок меди составила 160 и 100 мА·ч/г при температурах +20 и –30 °С, тогда как для электрода с добавкой меди эти ёмкости составляли 165 и 130 мА·ч/г. Ещё сильнее этот эффект был выражен при нагрузке  $5C$  – для электрода без добавок меди соответствующие значения ёмкости составляли 120 и 5 мА·ч/г, а для электрода с добавками меди – 140 и 80 мА·ч/г.

В недавней работе [51] было найдено, что фторидная обработка поверхности частиц титаната лития существенно улучшает его характеристики при низких температурах. Фторидное покрытие наносили твердофазным синтезом – термообработкой титаната лития с добавкой 1% фторида аммония при температуре 300 °С в течение 2 часов. Получившееся покрытие имело толщину около 50 нм и повышенную шероховатость (площадь удельной поверхности исходного титаната лития составляла 3.86 м<sup>2</sup>/г, а после поверхностного фторирования она возросла до 4.20 м<sup>2</sup>/г). Поверхностное фторирование приводило к заметному снижению сопротивления переноса заряда при литировании и делитировании и соответствующему увеличению ёмкости при повышенных нагрузках и низких температурах. В этой работе убедительно показано, что циклирование титанатных электродов при температуре –20 °С сопровождается образованием *SEI*, причём на фторированном образце пассивная плёнка получается более тонкой и более плотной.

Известно, что допирование титаната лития посторонними ионами способствует повышению его электронной проводимости. В [52] описан титанат лития, допированный лантаном, имеющий формулу  $La_{0.06}Li_{3.94}Ti_5O_{12}$ . Электроды с таким материалом развивали ёмкость 118 мА·ч/г при температуре –40 °С и токе  $C/10$ . В [53] приводятся характеристики нановолокон титаната лития, допированного хромом и имеющего состав  $Li_{3.9}Cr_{0.3}Ti_{4.8}O_{12}$ . Сочетание одномерной наноструктуры и гетеровалентного допирования (хром в данном случае встраивается в позиции как титана, так и лития) обеспечило довольно высокие электрические характеристики электродов: ёмкость 100 мА·ч/г при температуре –20 °С и токе  $1C$ .

Хотя  $TiO_2$  уступает титанату лития по своим анодным характеристикам (прежде всего из-за большого изменения потенциала по мере разряда), он всё-таки рассматривается как один из возможных материалов отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора. В [54] описаны характеристики электрода из рутила в диапазоне температур от –40 до +20 °С. Во всех случаях такой электрод оказался работоспособен, и при циклировании в интервале потенциалов от 1 до 3 В его разрядная ёмкость составляла 183 и 34 мА·ч/г при температурах 20 и –40 °С.

Несколько неожиданные результаты приведены в [55], где показано, что электроды из кристаллического кремния способны циклироваться в электролите с добавкой фторэтиленкарбоната (ФЭК), причём в диапазоне температур от –20 до –30 °С снижение ёмкости с уменьшением температуры на таких электродах было гораздо меньше, чем на графитовых электродах.

Другие материалы отрицательного электрода, изученные при низких температурах, представляют определённую экзотику. В [56] описан композит из углеродных нановолокон,  $Fe_2O_3$  и наночастиц серебра, электроды из которого испытаны при температуре –5 °С, а в [57] – аналогичный

композит из углеродных нановолокон и наночастиц  $\alpha$ -железа и  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

### ПОЛЯРИЗАЦИЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

Большинство исследований, связанных с функционированием положительных электродов литий-ионных аккумуляторов при низких температурах, относится к электродам на основе литированного фосфата железа (феррофосфата лития  $\text{LiFePO}_4$ ). Этот материал рассматривается в качестве основного для литий-ионных аккумуляторов, предназначенных для электротранспорта, поскольку он обладает достаточной удельной ёмкостью, прекрасной циклируемостью, термической стабильностью, малым саморазрядом и другими преимуществами [58–60]. Основным недостатком феррофосфата лития – его очень малая электронная и ионная проводимость [61–63]. Для преодоления этого недостатка стало общепринятым наносить на частицы  $\text{LiFePO}_4$  электропроводное покрытие (обычно, углеродное), максимально снижать размер частиц  $\text{LiFePO}_4$ , а также допировать  $\text{LiFePO}_4$  гетеровалентными ионами. Ещё в 2000 г. экспериментально было показано, что активационные процессы, определяющие кинетику электрода на основе  $\text{LiFePO}_4$ , значительно ускоряются при увеличении температуры [64]. Так, при циклировании электрода током 23 мА/г при температурах 23, 40 и 60 °С разность медианных потенциалов (потенциалов при степени литирования 50%) при заряде и разряде составляла 0.15, 0.1 и 0.05 В соответственно. Разрядная ёмкость при этих температурах была равна 60, 95 и 120 мА·ч/г. Естественно было ожидать значительного торможения процессов на феррофосфатном электроде при снижении температуры. Этот факт экспериментально был подтверждён в [58], где изучался электрод из нанопорошка  $\text{LiFePO}_4$  со сплошным углеродным покрытием толщиной 1–2 нм без электропроводных добавок. При комнатной температуре и токе 100 мА/г ёмкость такого электрода составила 160 мА·ч/г (близко

к теоретической). При температуре –20 °С ёмкость при токах 100 и 10 мА/г составляла 60 и 125 мА·ч/г, а при температуре –35 °С ёмкость при токе 10 мА/г снизилась до 80 мА·ч/г.

Кинетика феррофосфатных электродов определяется, однако, не только омическими и диффузионными факторами, но и скоростью поверхностной реакции, что следует, в частности, из заметного влияния состава электролита на характеристики феррофосфатных электродов. Большинство работ, выполненных в последние 10–15 лет, были направлены именно на оптимизацию состава и структуры активного материала и на оптимизацию электролита. В работе [65] проводилось систематическое исследование влияния размера частиц  $\text{LiFePO}_4$  и его чистоты на характеристики электродов при разных температурах. Оказалось, что снижение размера частиц даже от 1.5 до 1.0 мкм приводит к определённом росту ёмкости, причём при снижении температуры этот эффект становится значительнее. Так, при токе  $C/5$  и температуре 25 °С ёмкость материала, синтезированного из сырья промышленной чистоты, составила 151 и 158 мА·ч/г (рост на 5%) при размерах частиц 1.5 и 1.0 мкм. При температуре –20 °С этот же показатель составлял 43.5 и 75.5 мА·ч/г (рост на 74%). Когда такие же электроды были изготовлены из материала реактивной чистоты, ёмкость при температуре 25 °С сохранилась на том же уровне (151 и 158 мА·ч/г), а при температуре –20 °С составила 78 и 113 мА·ч/г. Влияние размера частиц  $\text{LiFePO}_4$  на ёмкость при пониженной температуре отмечалось также в [66]. В [26] приводятся данные об энергии активации процесса переноса заряда на электродах из феррофосфата лития, которая оказалась равной 31 кДж/моль. В то же время в [67] приводится другое значение этой энергии активации – 40.9 кДж/моль.

Большое влияние на низкотемпературное поведение  $\text{LiFePO}_4$  оказывает морфология и толщина углеродного покрытия [68]. В этой работе активный материал был

получен твердофазным синтезом из смеси  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  с добавкой полистирола в виде сферических частиц диаметром 150–300 нм. В зависимости от содержания полистирола в исходной смеси получались частицы феррофосфата лития разного размера и с разной толщиной углеродного покрытия: с увеличением содержания полистирола (от 3 до 8%) размер частиц феррофосфата уменьшался от 1 до 0.2 мкм, количество углерода в конечном материале увеличивалось от 1.4 до 3.7%, а толщина углеродного покрытия возрастала от 1 до 5 нм. Увеличение толщины углеродного покрытия приводило к снижению поляризации при разряде при температуре  $-20^\circ\text{C}$ , особенно при повышенных токах. Так, при разряде в режиме  $C/10$  медианный потенциал образцов с минимальным и максимальным содержанием углерода составлял 3.27 и 3.35 В, тогда как при разряде в режиме  $5C$  он был равен соответственно 2.53 и 2.75 В. С точки зрения ёмкости существовал определённый оптимум содержания углерода – 3.0%. При температуре  $-20^\circ\text{C}$  в режиме  $C/10$  ёмкость образцов с содержанием углерода 1.4 и 3.0% составляла 87 и 147  $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ , а в режиме  $5C$  – 3 и 32  $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$  соответственно.

В [69] описаны электроды, изготовленные из феррофосфата лития с углеродным покрытием, синтезированного полиольным методом [70] из  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{LiOH}$ , лимонной кислоты и триэтиленгликоля. Полученный материал состоит из наностержней длиной около 160 нм и диаметром 80 нм с тонким покрытием из аморфного углерода. При токе  $C/10$  такие электроды имели ёмкость 160 и 110  $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$  при температурах 25 и  $-20^\circ\text{C}$ , а при токе  $1C$  эти величины снижались до 150 и 65  $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ . Пористый наноккомпозит из феррофосфата лития с тонким углеродным покрытием, синтезированный методом, аналогичным описанному в [46], дан в [71]. Электроды из этого материала имели при температуре  $-20^\circ\text{C}$  ёмкость 117  $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$  в режиме  $5C$ .

Авторы [72] вместо того, чтобы нанести тонкое углеродное покрытие на каждую частицу  $\text{LiFePO}_4$ , создали структуру, где наночастицы  $\text{LiFePO}_4$  размером 50–100 нм помещены в губку из хорошо графитированного углерода. Толщина стенок этой губки составляла около 10 нм. Такая структура была синтезирована пиролизом полиферроцена. Наличие графитовой губки обеспечило высокую электронную проводимость материала – 0.2 См/см. Электроды с таким композитом при температуре  $-40^\circ\text{C}$  и разряде в режиме  $C/5$  имели ёмкость около 80  $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ , тогда как ёмкость электродов из обычного  $\text{LiFePO}_4$  не превышала 20  $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ . Медианный потенциал при разряде описанного композита при температуре  $-40^\circ\text{C}$  и токе  $C/5$  был близок к 3.0 В, тогда как для сравнительного электрода этот потенциал составлял около 2.2 В. Аналогичный подход с 3D углеродной структурой описан также в [73], где углеродная структура напоминает скорее паутину, чем губку.

В работе [74] обращается внимание на влияние электропроводной добавки, которая вводится в активную массу положительных электродов на основе  $\text{LiFePO}_4$  независимо от присутствия тонкого углеродного покрытия на индивидуальных частицах, на низкотемпературные характеристики электродов. Обычно в качестве электропроводной добавки используется сажа, но во многих работах отмечается также преимущество углеродных нанотрубок. В [74] показано, что при циклировании даже в довольно мягком режиме  $C/5$  электроды из  $\text{LiFePO}_4$  без углеродного покрытия и без электропроводной добавки при температуре  $-25^\circ\text{C}$  развивают ёмкость в 53.4% от ёмкости при температуре  $+25^\circ\text{C}$ . Для электродов с углеродным покрытием толщиной 2–3 нм, но без электропроводной добавки эта величина возрастает до 66.1%, а для электрода с покрытием и с добавкой углеродных нанотрубок при общем содержании углерода 5.7% доля ёмкости при температуре  $-25^\circ\text{C}$  составила 71.4% от ёмкости при температуре  $+25^\circ\text{C}$ .



В работе [75] предложено в качестве электропроводного компонента использовать  $Ti_3SiC_2$ . Композит в этом случае представляет тесную смесь гранулярных частиц  $LiFePO_4$  с тонким углеродным покрытием и пластинчатых частиц  $Ti_3SiC_2$ . Такой композит с содержанием 4%  $Ti_3SiC_2$  имел удельную проводимость всего 3.4 мкСм/см, однако его низкотемпературные характеристики оказались вполне приемлемыми. При температуре  $-20^\circ C$  и режимах разряда  $C/10$  и  $1C$  электроды из такого композита имели ёмкость 120 и 100 мА·ч/г, а разность медианных потенциалов для заряда и разряда 0.13 и 0.38 В соответственно.

В [76] в качестве электропроводного (электронпроводящего и ионпроводящего) агента предложено использовать многостенные углеродные нанотрубки, покрытые с поверхности тонким (6–7 нм) слоем полимерного электролита на основе полиэтиленгликоля и  $LiClO_4$ . С электродами, содержащими коммерческий  $LiFePO_4$  с тонким углеродным покрытием и 10% добавку такого электропроводного агента в режиме  $C/10$  при температурах 25, 8 и  $-20^\circ C$  была получена ёмкость соответственно 160, 138 и 90 мА·ч/г.

Альтернативой углеродному покрытию может быть также покрытие из проводящих полимеров. В [77] описан композит из  $LiFePO_4$  с покрытием из полиацена (полимер, состоящий из линейной цепочки бензольных колец), полученным пиролизом фенолформальдегидной смолы. Само по себе нанесение такого покрытия привело к увеличению электронной проводимости при комнатной температуре от  $10^{-9}$  до 10 См/см. При циклировании электродов из такого композита в режиме  $1C$  при температурах 60, 40, 20, 0,  $-10$  и  $-20^\circ C$  была зарегистрирована ёмкость 145, 140, 130, 112, 100 и 88 мА·ч/г.

Интересная особенность низкотемпературного поведения электродов на основе  $LiFePO_4$  описана в [78]. Снижение температуры приводит к замедлению не только токообразующих процессов, но и к замедлению

процессов деградации. В этой работе было обнаружено, что при циклировании при температуре  $25^\circ C$  скорость деградации электрода составляет 2.25 мА·ч/г за цикл, тогда как при температуре  $-20^\circ C$  она снижается до 0.5 мА·ч/г за цикл. В результате в начальный период циклирования ёмкость при комнатной температуре заметно превосходит ёмкость при температуре  $-20^\circ C$ , а уже после 20-го цикла происходит инверсия и на 40-м цикле ёмкость при температуре  $-20^\circ C$  почти в полтора раза превосходит ёмкость при комнатной температуре.

В литературе можно найти много работ, посвящённых гетеровалентному допированию  $LiFePO_4$  с целью повышения его проводимости. Применительно к низкотемпературному функционированию таких электродов наиболее изучено допирование марганцем [18, 79, 80]. В уже цитированной работе [18] было установлено, что из трёх изученных материалов –  $LiFePO_4$ ,  $LiFe_{0.95}Mn_{0.05}PO_4$  и  $LiFe_{0.9}Mn_{0.1}PO_4$  – при повышенных токах разряда и при пониженных температурах среднедопированный материал  $LiFe_{0.95}Mn_{0.05}PO_4$  имеет преимущество. Из импедансных измерений было установлено, что с понижением температуры сильнее всего увеличивается сопротивление переноса заряда. При переходе от температуры  $+25^\circ C$  к  $-40^\circ C$  это сопротивление возрастает в 280 раз. Сопротивление пассивной плёнки при этом увеличивается в 136 раз, т. е. вдвое менее резко.

В [79] сравниваются материалы составов  $LiFePO_4$ ,  $LiFe_{0.8}Mn_{0.2}PO_4$ ,  $LiFe_{0.5}Mn_{0.5}PO_4$  и  $LiMnPO_4$ . В этом ряду все марганецсодержащие материалы уступают простому  $LiFePO_4$ , как при комнатной, так и при низких температурах.

В [80] изучено поведение материала, состоящего из наночастиц  $Li_{0.99}La_{0.01}Fe_{0.9}Mg_{0.1}PO_4$ , заключённых в матрицу из углеродного аэрогеля (т. е. структура, аналогичная описанной в [72]). Такой материал имеет явные преимущества перед аналогичным недопированным феррофосфатом лития, особенно при низких

температурах. Так, при комнатной температуре сопротивление переноса заряда для недопированного и допированного материалов составляло 79 и 65 Ом, а при температуре  $-20^{\circ}\text{C}$  эти величины были равны соответственно 780 и 391 Ом.

В практике литий-ионных аккумуляторов весьма распространён приём нанесения тонких слоёв оксидных покрытий на активные материалы положительного электрода с целью снижения контактных (межчастичных) сопротивлений и изменения характера поверхностных плёнок. В частности, описаны покрытия феррофосфата лития наночастицами оксидов циркония, кремния, меди, цинка и титана. В [81] приводятся данные о низкотемпературном поведении электродов из  $\text{LiFePO}_4$  с покрытием из частиц  $\text{CeO}_2$  размером около 50 нм. Такое покрытие обеспечило улучшение характеристик электрода, особенно при повышенных токах и пониженных температурах. Так, даже в мягком режиме ( $C/10$ ) ёмкость электрода без покрытия составляла 150.0 и 87.0 мА·ч/г при температурах  $+20$  и  $-20^{\circ}\text{C}$ , тогда как ёмкость электрода с покрытием из  $\text{CeO}_2$  при тех же температурах составляла, соответственно, 153.8 и 99.7 мА·ч/г. Увеличение ёмкости коррелировало со снижением поляризации. При температуре  $+20^{\circ}\text{C}$  разность медианных потенциалов при заряде и разряде составила 0.07 В для электрода без покрытия и 0.05 В для электрода с покрытием из  $\text{CeO}_2$ . При температуре  $-20^{\circ}\text{C}$  эта разность составляла 0.26 В для электрода без покрытия и 0.20 В для электрода с покрытием. На основании импедансных измерений был сделан вывод, что покрытие из  $\text{CeO}_2$  приводит не только к уменьшению межчастичных сопротивлений, но также и к уменьшению сопротивления переноса заряда, хотя механизм этого последнего эффекта авторами [81] не обсуждается.

В последнее время особое внимание исследователей привлекает ванадофосфат лития  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  как определённая альтернатива феррофосфату лития [82–84]. В интервале потенциалов от 3.0

до 4.3 В для этого материала возможна обратимая экстракция и внедрение двух ионов лития (что соответствует редокс-паре  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ ), причём на зарядных кривых регистрируются три площадки при потенциалах 3.65, 3.70 и 4.10 В, соответствующих двухфазным переходам  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \leftrightarrow \text{Li}_{2.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Li}_{2.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \leftrightarrow \text{LiV}_2(\text{PO}_4)_3$ . Преимущества  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  перед  $\text{LiFePO}_4$  показаны в [85]. В этой работе на электродах из  $\text{LiFePO}_4$  получена ёмкость 141.8, 92.7, 57.9 и 46.7 мА·ч/г при температурах 23, 0,  $-10$  и  $-20^{\circ}\text{C}$  в режиме 0.3C. А на электродах из  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  в тех же условиях реализована ёмкость 127.0, 109.9, 108.6 и 103.8 мА·ч/г. Измерения электрохимического импеданса показали, что ванадофосфат лития имеет преимущества перед феррофосфатом при низких температурах как по кинетике поверхностной реакции (переноса заряда), так и по твердофазной диффузии лития. При температуре  $-20^{\circ}\text{C}$  сопротивление переноса заряда на электроде из феррофосфата лития составляло 781 Ом, а на электроде из ванадофосфата лития – 505 Ом. Коэффициент диффузии лития в ванадофосфате был больше по абсолютной величине и меньше изменялся с температурой, чем в феррофосфате лития. При температурах 23, 0,  $-10$  и  $-20^{\circ}\text{C}$  коэффициент диффузии лития в феррофосфате лития составлял  $8.63 \cdot 10^{-11}$ ,  $2.16 \cdot 10^{-11}$ ,  $1.64 \cdot 10^{-11}$  и  $0.25 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с, а в ванадофосфате лития, соответственно,  $8.66 \cdot 10^{-10}$ ,  $8.02 \cdot 10^{-10}$ ,  $7.41 \cdot 10^{-10}$  и  $5.22 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с. Температурная зависимость скорости диффузии лития в феррофосфате лития и в ванадофосфате лития соответствовала, таким образом, энергии активации диффузии 47.48 и 6.57 кДж/моль. Слабая температурная зависимость характеристик электрода из нанопластинок ванадофосфата лития отмечена также в [86]: при циклировании в режиме  $C/10$  при температурах 25, 0,  $-10$  и  $-20^{\circ}\text{C}$  была зарегистрирована разрядная ёмкость 126.6, 125.8, 122.5 и 120.7 мА·ч/г. Более скромные результаты для электродов из ванадофосфата лития

доложены в [87]. В этой работе в режиме  $C/10$  при температурах 65, 40, 25, 0 и  $-20^\circ\text{C}$  ёмкость составляла 132.1, 129.2, 128.7, 111.1 и 84.3 мА·ч/г. Энергия активации диффузии лития в этой работе оказалась равной 44.61 кДж/моль. В работе [88] для энергии активации диффузии лития в  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (в диапазоне температур от  $-40$  до  $+40^\circ\text{C}$ ) было получено значение 65.15 кДж/моль, а для энергии активации процесса переноса заряда – 55.4 кДж/моль. Поскольку статьи [86] и [88] опубликованы в одно и то же время, вопрос о значительной разнице в полученных результатах в них не обсуждается.

Замечательные характеристики электрода из композита  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  с углеродными нанотрубками отмечены в [89]. Такие электроды при температуре  $-20^\circ\text{C}$  в режимах  $C/2$ ,  $1C$ ,  $2C$ ,  $5C$  и  $10C$  (!) показали разрядную ёмкость 116.2, 108.2, 103.7, 96.3 и 86.1 мА·ч/г. В [90] показан благотворный эффект нанесения покрытий из наночастиц  $\text{CeO}_2$  на ванадофосфат лития (аналогично эффекту, описанному в [81]), причём установлена явная экстремальная зависимость характеристик от количества нанесённого  $\text{CeO}_2$ . Так, при температуре  $0^\circ\text{C}$  сопротивление поверхностной плёнки на образцах без покрытия и с покрытием в количестве 1, 2 и 3% составляло 43.92, 24.62, 12.45 и 18.91 Ом. При температуре  $-20^\circ\text{C}$  эти же сопротивления составляли 83.10, 61.47, 22.90 и 56.59 Ом. Сопротивление переноса заряда при температуре  $0^\circ\text{C}$  для тех же образцов составляло 56.98, 35.19, 25.89 и 31.72 Ом, а при температуре  $-20^\circ\text{C}$  – 491.80, 129.90, 119.50 и 198.90 Ом соответственно. В [91] описаны электроды из ванадофосфата лития с покрытием из наночастиц  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Такое покрытие также приводит к улучшению характеристик при пониженной температуре, причём этот эффект также экстремальным образом зависит от количества  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  на поверхности частиц ванадата. Оптимальным оказалось покрытие 4%  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ .

Из традиционных оксидных материалов положительных электродов литий-ион-

ных аккумуляторов применительно к эксплуатации при низких температурах особого внимания заслуживают слоистые соединения с избытком лития общей формулы  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ . Такие соединения можно рассматривать как твёрдые растворы  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  и  $\text{LiMO}_2$  (здесь  $M = \text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$ ,  $\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}$  etc.) [92, 93]. При первом заряде таких электродов происходит анодная экстракция иона лития, а также потеря некоторого количества кислорода с вовлечением марганца в последующий редокс-процесс. Таким образом увеличивается обратимая удельная ёмкость материала. Скорости указанных анодных процессов по-разному зависят от температуры. В [94] была отмечена связанная с этим особенность соединения  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$  (которое можно представить в виде твёрдого раствора  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$  и  $\text{LiCoO}_2$ ). При комнатной температуре электроды из этого соединения имели разрядную ёмкость 246 мА·ч/г на первых циклах в режиме  $C/10$ , однако к 30-му циклу эта величина снижалась до 180 мА·ч/г. При температуре  $-20^\circ\text{C}$  ёмкость в течение 35 циклов сохранялась практически постоянной около 150 мА·ч/г. Рост начальной ёмкости и одновременное увеличение скорости деградации при циклировании с увеличением температуры (в интервале от 0 до  $50^\circ\text{C}$ ) были отмечены также в [95] на примере  $\text{Li}[\text{Li}_{0.144}\text{Ni}_{0.136}\text{Co}_{0.136}\text{Mn}_{0.544}]\text{O}_2$ . Такой же эффект был описан в [96] применительно к  $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiMn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ . Механизм такого эффекта подробно обсуждается в [97]. В работах [98, 99] отмечено, что в ряду соединений  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (где  $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) температурная зависимость кинетики внедрения и экстракции лития, и соответственно, разрядной ёмкости (в диапазоне температур от  $-10$  до  $45^\circ\text{C}$ ) коррелирует с проводимостью соединений. Лучшие характеристики были отмечены для соединения с  $x = 0.3$ : при температуре  $-10^\circ\text{C}$  его разрядная ёмкость составила 114.5 мА·ч/г. Близкий вывод сделан в [100]

при исследовании электрохимического поведения  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2-x}\text{Co}_{0.2x}\text{Mn}_{0.6-x}\text{O}_2$  ( $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$  и  $0.05$ ) при температурах от  $30$  до  $-20^\circ\text{C}$ . Здесь показано, что допирование  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  небольшими количествами кобальта способствует снижению сопротивления переноса заряда, а также уменьшению энергии активации разряда на первой ступени (до потенциала  $3.85$  В). Для соединения  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  эта величина составила  $34.2$  кДж/моль, а для  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  –  $25.1$  кДж/моль. Ёмкость электрода из  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  при циклировании при температуре  $-20^\circ\text{C}$  в режиме  $C/10$  снизилась за 40 циклов с  $113$  до  $58$  мА·ч/г (т. е. менее чем вдвое), тогда как ёмкость электрода из  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  в этих же условиях снизилась с  $60$  до  $15$  мА·ч/г, т. е. вчетверо.

Эксперименты при наиболее низкой температуре, при которой исследовано электрохимическое поведение  $\text{Li}_{1.1}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.9}\text{O}_2$ , описаны в цитированной ранее работе [25]. При температуре  $-40^\circ\text{C}$  в режимах  $C/20$ ,  $C/10$ ,  $C/5$  и  $1C$  была получена ёмкость  $83.4$ ,  $78.9$ ,  $70.9$  и  $13.9$  мА·ч/г. При температуре  $-50^\circ\text{C}$  (!) в режимах  $C/20$ ,  $C/10$  и  $C/5$  получена ёмкость  $50.9$ ,  $26.1$  и  $11.9$  мА·ч/г.

В [101] показано, что нанесение на частицы  $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  покрытия из бора лития  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  способствует повышению низкотемпературных характеристик, причём зависимость этого эффекта от количества нанесённого покрытия имеет экстремальный характер. Лучшими характеристиками обладал материал с 3%-ным покрытием толщиной  $5$ – $8$  нм. Разрядная ёмкость электрода из материала без боратного покрытия составила  $256.0$  и  $54.9$  мА·ч/г при температурах  $30$  и  $-30^\circ\text{C}$ , а для материала с 3%-ным покрытием соответственно  $288.0$  и  $87.6$  мА·ч/г.

Из исследований, посвящённых низкотемпературному поведению слоистых оксидов, не содержащих избыточного лития, следует отметить статьи [102–104]. В [102] показано, что нанесение тонкого поверхност-

ного слоя  $\text{AlF}_3$  на  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$  способствует улучшению циклируемости при температуре  $-10^\circ\text{C}$ , что объяснено стабилизацией пассивного слоя (*SEI*) образующегося на поверхности при циклировании. Близкий эффект описан в [103] при нанесении на  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  стеклообразного литий-боратного покрытия толщиной около  $8$  нм. При циклировании в режиме  $C/5$  на электроде без литий-боратного покрытия при температурах  $20$ ,  $0$ ,  $-20$ ,  $-30$  и  $-40^\circ\text{C}$  была зарегистрирована ёмкость соответственно  $165$ ,  $147$ ,  $120$ ,  $82$  и  $38$  мА·ч/г, тогда как на электроде с покрытием соответствующие значения ёмкости составляли  $176$ ,  $154$ ,  $133$ ,  $117$  и  $103$  мА·ч/г.

В [105] описано низкотемпературное поведение такого экзотического соединения как  $\text{Li}_2\text{Cr}_{0.2}\text{V}_{0.8}\text{O}_2\text{F}$ . При температуре  $-10^\circ\text{C}$  в режиме  $C/10$  на нём достигнута ёмкость  $250$  мА·ч/г в течение 60 циклов, а при температуре  $-20^\circ\text{C}$ , в режиме  $C/2$  получено  $160$  мА·ч/г в течение 100 циклов.

Хотя оксиды ванадия благодаря их высокой теоретической удельной ёмкости (связанной с принципиальной возможностью изменения валентности ванадия на 3 единицы) привлекают очень большое внимание как потенциальный материал положительных электродов литий-ионных аккумуляторов, их низкотемпературное поведение исследовано очень слабо. Ещё в 2005 г. отмечалось, что при использовании  $\text{V}_2\text{O}_5$  в наноструктурированной форме (волокна с диаметром менее  $100$  нм) удаётся получить вполне приемлемые результаты при низких температурах [106]. В [107] приведены данные об обстоятельном исследовании положительных электродов из ванадиевой бронзы  $\beta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  в виде стержней диаметром около  $0.5$  мкм. При снижении температуры от  $+25$  до  $-40^\circ\text{C}$  разрядная ёмкость на первом цикле снижалась от  $206$  до  $124$  мА·ч/г. Столь высокая ёмкость при температуре  $-40^\circ\text{C}$  свидетельствует о хороших перспективах разработки электродов на основе ванадиевых бронз. Важно отметить, что в [107] был зарегистрирован та-

кой же результат, как в работе [78]: деградация электродов из ванадиевой бронзы при циклировании при комнатной температуре была намного больше, чем при циклировании при пониженных температурах; в результате уже на сотом цикле ёмкость при температуре  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  не отличалась от ёмкости при температуре  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В [107] сделан несколько необычный вывод о том, что энергия активации твердофазной диффузии слегка превышает энергию активации процесса переноса заряда, так что с понижением температуры возрастает роль концентрационной поляризации.

Во многих работах отмечается заметное влияние электролита на низкотемпературное поведение положительных электродов, причём значение имеет как природа растворителя, так и природа соли. Так, при использовании  $\text{LiPF}_6$  в качестве основной электролитной соли было отмечено преимущество четырёхкомпонентного карбонатного растворителя ЭК-ДМК-ДЭК-ЭМК при работе как  $\text{LiFePO}_4$  [108], так и  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  [109]. В одной из ранних работ [110] для низкотемпературной эксплуатации электродов из феррофосфата лития предлагается раствор тетрафторбората и бисоксалатобората лития ( $90\% \text{LiBF}_4 + 10\% \text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ) в смеси пропиленкарбонат (ПК)-ЭК-ЭМК. В таком электролите при циклировании в режиме  $1\text{C}$  при температурах  $20, 10, 0, -10, -20, -30, -40$  и  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  зарегистрирована разрядная ёмкость  $131, 122, 110, 98, 87, 77, 63$  и  $43\text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ . Электролит на основе ( $80\% \text{LiBF}_4 + 20\% \text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ) предлагается также в [111]. Растворителем в данном случае является ПК-ЭК-ЭМК (1:1:3) с добавкой метилбутирата (МБ), причём точный состав растворителя заметно влияет на кинетику процессов внедрения и экстракции лития. Минимальное сопротивление переноса заряда при температуре  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  было отмечено для раствора солей лития в ПК-ЭК-ЭМК-МБ (1:1:1:2).

Влияние солевого состава электролита на низкотемпературное поведение положительных электродов наглядно пока-

зано в [112]. В этой работе установлено, что энергия активации электродного процесса на электродах из феррофосфата лития в электролите, содержащем  $0.8\text{ M LiPF}_6$  в смеси ЭК-ПК-ЭМК с добавкой  $2\%$  винилкарбоната (ВК), составляет  $58.4\text{ кДж/моль}$ , а при замене  $\text{LiPF}_6$  на  $\text{LiBF}_4$  она увеличивается до  $63.2\text{ кДж/моль}$ .

В [113] отмечается известный благотворный эффект добавки ФЭК в раствор  $\text{LiPF}_6$  в ЭК-ПК-ЭМК (1:1:3) на низкотемпературное поведение  $\text{LiFePO}_4$ . Несомненно, этот эффект связан с модификацией пассивной плёнки (*SEI*) на положительном электроде. Влияние ФЭК на низкотемпературные характеристики литий-ионных аккумуляторов отмечается также в [114]. Такой же эффект описан в [115] на примере добавок ВК и некоторых органических боратов.

#### НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

На основе самых общих соображений можно утверждать, что влияние электролита на низкотемпературное поведение литий-ионных аккумуляторов может проявляться через омические потери в электролите (определяемые его удельным сопротивлением), через свойства поверхностных плёнок на активных материалах электродов (*SEI*), а также через скорость переноса заряда на границе раздела электрода с электролитом. (Диффузионное сопротивление в жидкой фазе обычно мало по сравнению с сопротивлением твердофазной диффузии). Все эти эффекты зависят как от состава растворителя (обычно смешанного) и природы электролитной соли, так и от разнообразных добавок в электролит, содержание которых невелико, а влияние весьма значительно. В литературе можно найти несколько обзорных статей, посвящённых непосредственно низкотемпературным электролитам (напр., [116, 117]).

Ещё в 1997 г. была предпринята попытка оптимизировать состав электролита, предназначенного для низких температур (ниже  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) [118]. Предполагалось, что под-

ходящим разбавителем для ЭК (имеющего температуру плавления  $36\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) может быть метилформиат (МФ). Лимитирующим тогда принимался графитовый электрод и состав электролита оптимизировался по отношению именно к этому электроду. В качестве электролитных солей испытывались гексафторарсенат ( $\text{LiAsF}_6$ ), гексафторфосфат ( $\text{LiPF}_6$ ), бис-трифторметансульфонимид (имид,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ) и трис-трифторметансульфонилметид (метид,  $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ ) лития. Наилучшими электролитами для работы при низких температурах были признаны 1 М растворы  $\text{LiAsF}_6$  и  $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$  в смеси MF-EC (3:1). Впоследствии, однако, электролиты с МФ распространения не получили, а основное внимание было уделено тернарным или четырёхкомпонентным электролитам с минимальным содержанием ЭК [10, 21, 109, 119–121].

В [10] были получены красноречивые данные о сильном влиянии состава растворителя на низкотемпературные характеристики аккумуляторов. При исследовании серийных аккумуляторов с электродами на основе графита и  $\text{LiCoO}_2$  и 1 М  $\text{LiPF}_6$  в смесях ЭК-ДМК (3:7), ЭК-ДЭК (3:7) и ЭК-ДЭК-ДМК (1:1:1) в качестве электролита при температуре  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  была зарегистрирована ёмкость 0.105, 0.342 и 0.460 А·ч. Различие в полученных ёмкостях было обусловлено различием в суммарном сопротивлении переноса заряда и *SEI* на графитовом электроде, как это следует из результатов электрохимической импедансной спектроскопии, причём этот фактор более важен, чем различие в удельной электропроводности электролитов. (См. также [1, 12, 122–124]). 1 М  $\text{LiPF}_6$  в ЭК-ЭМК-ДМК (1:1:1) рекомендован также в [125] для работы при температурах до  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В работе [15] предложено использовать этилацетат (ЭА) и метилбутират (МБ) в качестве разбавителя в тернарных электролитах. Аккумуляторы с графитовым отрицательным электродом и положительным электродом на основе  $\text{LiCoO}_2$  при разряде при температуре  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  в режиме C/2 имели ёмкость, составляющую 81% от номиналь-

ной, если электролит имел состав 1 М  $\text{LiPF}_6$  в смеси ЭК-ДМК-ЭА, и 87% от номинальной, если в качестве электролита был использован 1 М  $\text{LiPF}_6$  в смеси ЭК-ДМК-МБ. За номинальную ёмкость принималась ёмкость при разряде в режиме C/5 и температуре  $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Положительный эффект от использования МБ отмечен также в [17, 126–129]. Близкие результаты доложены в [130] при использовании в качестве разбавителя метилацетата (МА) и этилпропионата (ЭП).

Выше уже отмечались преимущества четырёхкомпонентного карбонатного растворителя ЭК-ДМК-ДЭК-ЭМК для функционирования положительных электродов. В [14] показано, что 0.75 М  $\text{LiPF}_6$  в ЭК-ДМК-ДЭК-ЭМК (1:1:1:1) обеспечивает минимальное сопротивление переноса заряда на графите. В обстоятельном исследовании [131] также сделан вывод о целесообразности использования четырёхкомпонентных растворителей при низких температурах (ниже  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) для литий-ионных аккумуляторов с различными электродами.

В литературе есть упоминания, что различные фторсодержащие добавки благотворно сказываются на работе литий-ионных аккумуляторов при пониженных температурах. Ещё в 1998 г. при исследовании циклирования графитовых электродов в 1 М  $\text{LiClO}_4$  в смеси ЭК-ДЭК [132] установлено, что добавление к этому электролиту 4.8% дифторметилацетата  $\text{CHF}_2\text{COOCH}_3$  приводит к заметному увеличению ёмкости при температурах 0 и  $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , хотя при комнатной температуре такого эффекта не наблюдается. Добавки более высокомолекулярных фторированных эфиров никак не сказывались на поведении графита в этих условиях.

В [120] изучали влияние добавок фторированных карбонатов (метил-2,2,2-трифторэтилкарбонат (MTFEC), этил-2,2,2-трифторэтилкарбонат (ETFEC), пропил-2,2,2-трифторэтилкарбонат (PTFEC), метил-2,2,2,2',2',2'-гексафторизопропилкарбонат (MHFPC), этил-2,2,2,2',2',2'-гексафторизопропилкарбонат (EHFPC) и ди-2,2,2-три-

фторэтилкарбонат (DTFEC)) в раствор  $\text{LiPF}_6$  в бинарной или тернарной смеси ЭК с другими карбонатами на функционирование литий-ионного аккумулятора с графитовым электродом (МСМВ) и электродом из  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ . Было установлено, что поляризационное сопротивление графита во всех изученных электролитах при температуре  $23^\circ\text{C}$  почти одинаково (менее  $1\text{ кОм}$ ), тогда как при температуре  $-20^\circ\text{C}$  оно различается очень сильно: от  $12\text{ кОм}$  в электролите без фторированных добавок ( $1\text{ М LiPF}_6$  в ЭК-ДЭК-ЭМК (1:3:1)) до  $1.6\text{ кОм}$  в  $0.75\text{ М LiPF}_6$  в ЭК-ДЭК-ДМК-ETFEC (1:1:1:1). Разрядная ёмкость графитового электрода при температуре  $-20^\circ\text{C}$  в электролите без добавок составила около  $0.1\text{ А}\cdot\text{ч}$ , а в  $0.75\text{ М LiPF}_6$  в ЭК-ДЭК-ДМК-ETFEC (1:1:1:1) – почти  $0.3\text{ А}\cdot\text{ч}$ . Благоприятное влияние добавок фторированных эфиров – 2,2,2-трифторэтилбутирата (TFEB), 2,2,2-трифторэтилацетата (TFEA), этилтрифторацетата (ETFA) и метилпентафторпропионата (MPFP) – в стандартный раствор  $\text{LiPF}_6$  в ЭК-ЭМК было отмечено в [133] при исследовании аккумулятора той же электрохимической системы.

Интересные примеры усовершенствования низкотемпературных характеристик литий-ионных аккумуляторов за счёт использования таких добавок, как сополимеры на основе полидиметилсилоксана (PDMS), приведены в [134, 135]. В [134] показано, что добавки сополимера PDMS с фенилсилоксаном (PDMS-Р или фенилсилоксановое масло) и сополимера PDMS с силоксан-*g*-этиленоксидом (PDMS-ЕО или эфир-силоксановое масло) приводят к значительному (более чем вдвое) повышению электропроводности стандартного электролита ( $1\text{ М LiPF}_6$  в смеси ЭК-ДМК (1:1)) при температуре  $-20^\circ\text{C}$ , не влияя на электропроводность при температурах  $20^\circ\text{C}$  и выше. При температуре  $-20^\circ\text{C}$  ёмкость аккумулятора с обычным электролитом ( $1\text{ М LiPF}_6$  в смеси ЭК-ПК-ЭМК-ДЭК-ВК-ФЭК (20:5:55:20:2:5)) составляла  $86$  и  $56\text{ ма}\cdot\text{ч/г}$  (в расчёте на массу  $\text{LiCoO}_2$ ) на первом и пя-

тидесятом циклах, а ёмкость такого же аккумулятора с добавкой в электролит 1%-ного сополимера PDMS с силоксан-*g*-акрилатом (PDMS-А) на первом цикле составила  $96$ , а на пятидесятом –  $88\%$ . Было установлено, что положительное влияние добавок сополимеров PDMS проявляется через снижение сопротивления *SEI* на отрицательном электроде. В [135] описан некий синергический эффект от совместного введения добавок PDMS-А и силикагеля, модифицированного с поверхности группами  $-\text{SO}_3\text{Li}$  (наносоли  $\text{Li202}$ ). В то же время в [135, 136] указывается, что добавки такого модифицированного силикагеля сами по себе также модифицируют *SEI* и приводят к некоторому улучшению работы литий-ионных аккумуляторов при температуре  $-20^\circ\text{C}$ .

Важное значение для работы литий-ионных аккумуляторов имеют добавки не только растворителей, но и определённых солей. Так, в [137, 138] было показано, что небольшие добавки солей цезия в электролит, содержащий одновременно ЭК и ПК и, следовательно, способный работать при пониженных температурах, модернизируют *SEI* на графите, обеспечивая хорошую циклируемость. В [139] показано, что при работе аккумулятора с графитовым электродом и положительным электродом из  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  при температуре  $-40^\circ\text{C}$  ёмкость в режиме *C/5* составила  $33$  и  $116\text{ ма}\cdot\text{ч/г}$  (в расчёте на массу  $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ) при использовании в качестве электролитов  $1.0\text{ М LiPF}_6$  в смеси ЭК-ЭМК (3:7) и  $1.0\text{ М LiPF}_6$  в смеси ЭК-ПК-ЭМК (1:1:8) с добавкой  $0.05\text{ М CsPF}_6$ .

Природа электролитной соли вообще оказывает заметное влияние на низкотемпературные характеристики литий-ионных аккумуляторов. Уже указывалось на то, что замена  $\text{LiPF}_6$  на  $\text{LiBF}_4$  приводит к снижению активационной поляризации при температуре  $-20^\circ\text{C}$  [17, 18]. Такой же эффект отмечен в [140, 141]. В [142] показано, что определённая добавка бисоксалатобората лития (LiBOB) к  $\text{LiBF}_4$  в электролитах на основе ПК приводит к существенному улучше-

нию *SEI* и к соответствующему повышению характеристик всего аккумулятора. Ещё более качественные *SEI* на графите при низких температурах образуются при использовании вместо LiBOB структурно более простого соединения оксалилдифторбората лития (LiODFB) [129, 143]. В [144] показано, что использование в качестве электролитной соли уже упоминавшегося бис-трифторметансульфонилимида  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  снижает сопротивление переноса заряда при пониженных температурах, что позволяет аккумулятору с электролитом, содержащим 0.9 M  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  в смеси ЭК-ДМК-ЭМК (15:37:48), при температуре  $-40^\circ\text{C}$  иметь разрядную ёмкость более 20% от ёмкости при температуре  $25^\circ\text{C}$ .

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Большинство современных литий-ионных аккумуляторов предназначено для питания портативной электронной аппаратуры и рассчитано на работу при обычных температурах. В то же время расширяются новые сферы возможного применения литий-ионных аккумуляторов, где рабочие температуры могут опускаться до  $-40$  и даже

$-50^\circ\text{C}$ , включая вооружение и военную технику, авиационную и космическую технику, транспорт и т. п. При снижении температуры снижаются скорости всех активационных процессов (электропроводность электролита, скорость диффузии в твёрдой и жидкой фазах, скорость переноса заряда в электрохимических процессах). Анализ литературы показывает, что наибольшая энергия активации присуща обычно процессам переноса заряда, т. е. собственно электрохимической стадии, и именно она определяет кинетику электродных процессов в литий-ионных аккумуляторах при пониженных температурах. Вторым по важности процессом, определяющим работоспособность литий-ионных аккумуляторов при низких температурах, является твердофазная диффузия, поэтому существенный фактор, обеспечивающий работоспособность аккумуляторов при низких температурах, – это использование наноматериалов при изготовлении электродов. Отдельную проблему представляет разработка электролитов, обеспечивающих высокие скорости разряда и особенно заряда при низких температурах.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

*Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН по Программе фундаментальных исследований «Поисковые фундаментальные научные исследования в интересах развития Арктической зоны Российской Федерации» на 2017 год.*

#### ACKNOWLEDGEMENTS

*The work was financially supported by the Presidium of the Russian Academy of Sciences in the Program for Basic Research “Search for Basic Scientific Research for the Development of the Arctic Zone of the Russian Federation” for 2017.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. The low temperature performance of Li-ion batteries // J. Power Sources. 2003. Vol. 115. P. 137–140.
2. Huang C.-K., Sakamoto J. S., Wolfenstine J., Surampudia S. The Limits of Low-Temperature Performance of Li-Ion Cells // J. Electrochem. Soc. 2000. Vol. 147. P. 2893–2896.
3. Lin H.-P., Chua D., Salomon M., Shiao H. C., Hendrickson M., Plichta E., Slane S. Low-Temperature Behavior of Li-Ion Cells // Electrochem. Solid-State Lett. 2001. Vol. 4. P. A71–A73.

4. Nagasubramanian G. Electrical characteristics of 18650 Li-ion cells at low temperatures // J. Appl. Electrochem. 2001. Vol. 31. P. 99–104.
5. Zhu G., Wen K., Lv W., Zhou X., Liang Y., Yang F., Chen Z., Zou M., Li J., Zhang Y., He W. Materials insights into low-temperature performances of lithium-ion batteries // J. Power Sources. 2015. Vol. 300. P. 29–40.
6. Fan J., Tan S. Studies on Charging Lithium-Ion Cells at Low Temperatures // J. Electrochem. Soc. 2006. Vol. 153. P. A1081–A1092.



7. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. Electrochemical impedance study on the low temperature of Li-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2004. Vol. 49. P. 1057–1061.
8. Fan J. On the discharge capability and its limiting factors of commercial 18650 Li-ion cell at low temperatures // *J. Power Sources*. 2003. Vol. 117. P. 170–178.
9. Abraham D. P., Heaton J. R., Kang S.-H., Dees D. W., Jansen A. N. Investigating the Low-Temperature Impedance Increase of Lithium-Ion Cells // *J. Electrochem. Soc.* 2008. Vol. 155. P. A41–A47.
10. Smart M. C., Ratnakumar B. V., Surampudi S. Electrolytes for Low-Temperature Lithium Batteries Based on Ternary Mixtures of Aliphatic Carbonates // *J. Electrochem. Soc.* 1999. Vol. 146. P. 486–492.
11. (Alex) Shiao H.-C., Chua D., Hsiu-ping Lin, Slane S., Salomon M. Low temperature electrolytes for Li-ion PVDF cells // *J. Power Sources*. 2008. Vol. 87. P. 167–173.
12. Wang Ch., Appleby A. J., Little F. E. Low-Temperature Characterization of Lithium-Ion Carbon Anodes via Microperturbation Measurement // *J. Electrochem. Soc.* 2002. Vol. 149. P. A754–A760.
13. Sawai K., Ohzuku T. Factors Affecting Rate Capability of Graphite Electrodes for Lithium-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2003. Vol. 150. P. A674–A678.
14. Plichta E. J., Hendrickson M., Thompson R., Au G., Behl W. K., Smart M. C., Ratnakumar B. V., Surampudi S. Development of low temperature Li-ion electrolytes for NASA and DoD applications // *J. Power Sources*. 2001. Vol. 94. P. 160–162.
15. Herreyre S., Huchet O., Barrusseau S., Per-ton F., Bodet J. M. New Li-ion electrolytes for low temperature applications // *J. Power Sources*. 2001. Vol. 97–98. P. 576–580.
16. Ohta A., Koshina H., Okuno H., Mural H. Relationship between carbonaceous materials and electrolyte in secondary lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 1995. Vol. 54. P. 6–10.
17. Smart M. C., Lucht B. L., Dalavi S., Krause F. C., Ratnakumara B. V. The Effect of Additives upon the Performance of MCMB/LiNi<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> Li-Ion Cells Containing Methyl Butyrate-Based Wide Operating Temperature Range Electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 2012. Vol. 159. P. A739–A751.
18. Li Ch., Hua N., Wang Ch., Kang X., Wumair T., Han Y. Effect of Mn<sup>2+</sup>-doping in LiFePO<sub>4</sub> and the low temperature electrochemical performances // *J. Alloys and Compounds*. 2011. Vol. 509. P. 1897–1900.
19. Waldmann T., Wilka M., Kasper M., Fleisshammer M., Wohlfahrt-Mehrens M. Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 262. P. 129–135.
20. Christensen J., Newman J. Cyclable Lithium and Capacity Loss in Li-Ion Cells // *J. Electrochem. Soc.* 2005. Vol. 152. P. A818–A829.
21. Smart M. C., Ratnakumar B. V., Surampudi S., Wang Y., Zhang X., Greenbaum S. G., Hightower A., Ahn C. C., Fultz B. Irreversible Capacities of Graphite in Low-Temperature Electrolytes for Lithium-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 1999. Vol. 146. P. 3963–3969.
22. Wrodnigg G. H., Besenhard J. O., Winter M. Ethylene Sulfite as Electrolyte Additive for Lithium-Ion Cells with Graphitic Anodes // *J. Electrochem. Soc.* 1999. Vol. 146. P. 470–472.
23. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. Low temperature performance of graphite electrode in Li-ion cells // *Electrochim. Acta*. 2002. Vol. 48. P. 241–246.
24. Puglia F., Gitzendanner R., Marsh C., Curran T. Development of true prismatic lithium-ion cells for high rate and low temperature applications // *J. Power Sources*. 2001. Vol. 96. P. 40–46.
25. Smart M. C., Whitacre J. F., Ratnakumar B. V., Amine K. Electrochemical performance and kinetics of Li<sub>1+x</sub>(Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> cathodes and graphite anodes in low-temperature electrolytes // *J. Power Sources*. 2007. Vol. 168. P. 501–508.
26. Jow T. R., Marx M. B., Allen J. L. Distinguishing Li<sup>+</sup> Charge Transfer Kinetics at NCA/Electrolyte and Graphite/Electrolyte Interfaces, and NCA/Electrolyte and LFP/Electrolyte Interfaces in Li-Ion Cells // *J. Electrochem. Soc.* 2012. Vol. 159. P. A604–A612.
27. Jow R., Zhang S. S., Xu K., Allen J. Electrolytes for Low Temperature Operations of Li-Ion Batteries // *ECS Trans.* 2007. Vol. 3, № 27. P. 51–58.
28. Xu K. «Charge-Transfer» Process at Graphite/Electrolyte Interface and the Solvation Sheath Structure of Li<sup>+</sup> in Nonaqueous Electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 2007. Vol. 154. P. A162–A167.
29. Jow T. R., Allen J. L., Marx M., Nechev K., Deveney B., Rickman S. Electrolytes, SEI and Charge Discharge Kinetics of Li-ion Batteries // *ECS Trans.* 2010. Vol. 25, № 36. P. 3–12.
30. Nobili F., Dsoke S., Mecozzi T., Marassi R. Metal-oxidized graphite composite electrodes for lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2005. Vol. 51. P. 536–544.
31. Nobili F., Mancini M., Dsoke S., Tossici R., Marassi R. Low-temperature behavior of graphite-tin composite anodes for Li-ion batteries // *J. Power Sources*. 2010. Vol. 195. P. 7090–7097.
32. Nobili F., Meschini I., Mancini M., Tossici R., Marassi R., Croce F. High-performance Sn@carbon nanocomposite anode for lithium-ion-batteries: Lithium storage processes characterization and low-temperature behavior // *Electrochim. Acta*. 2013. Vol. 107. P. 85–92.
33. Elia G. A., Nobili F., Tossici R., Marassi R., Savoini A., Panero S., Hassoun J. Nanostructured tin-carbon/LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> lithium-ion battery operating at low temperature // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 275. P. 227–233.

34. Nobili F., Mancini M., Stallworth P. E., Croce F., Greenbaum S. G., Marassi R. Tin-coated graphite electrodes as composite anodes for Li-ion batteries. Effects of tin coatings thickness toward intercalation behavior // *J. Power Sources*. 2012. Vol. 198. P. 243–250.
35. Mancini M., Nobili F., Dsoke S., D'Amico F., Tossici R., Croce F., Marassi R. Lithium intercalation and interfacial kinetics of composite anodes formed by oxidized graphite and copper // *J. Power Sources*. 2009. Vol. 190. P. 141–148.
36. Marinaro M., Mancini M., Nobili F., Tossici R., Damen L., Marassi R. A newly designed Cu/Super-P composite for the improvement of low-temperature performances of graphite anodes for lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 222. P. 66–71.
37. Huang Q., Yang Z., Mao J. Research progress on the low-temperature electrochemical performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material // *Ionics*. 2017. Vol. 23. P. 803–811.
38. Allen J. L., Jow T. R., Wolfenstine J. Low temperature performance of nanophase  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 159. P. 1340–1345.
39. Yuan T., Cai R., Ran R., Zhou Y., Shao Z. A mechanism study of synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  from  $\text{TiO}_2$  anatase // *J. Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 505. P. 367–373.
40. Yuan T., Wang K., Cai R., Ran R., Shao Z. Cellulose-assisted combustion synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  adopting anatase  $\text{TiO}_2$  solid as raw material with high electrochemical performance // *J. Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 477. P. 665–672.
41. Yuan T., Yu X., Cai R., Zhou Y., Shao Z. Synthesis of pristine and carbon-coated  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and their low-temperature electrochemical performance // *J. Power Sources*. 2010. Vol. 195. P. 4997–5004.
42. Pohjalainen E., Kallioinen J., Kallio T. Comparative study of carbon free and carbon containing  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrodes // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 279. P. 481–486.
43. Pohjalainen E., Rauhala T., Valkeapää M., Kallioinen J., Kallio T. Effect of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Particle Size on the Performance of Lithium Ion Battery Electrodes at High C-Rates and Low Temperatures // *J. Phys. Chem. C*. 2015. Vol. 119. P. 2277–2283.
44. Zhu Y.-R., Yin L.-C., Yi T.-F., Liu H., Xie Y., Zhu R.-S. Electrochemical performance and lithium-ion intercalation kinetics of submicron-sized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material // *J. Alloys and Compounds*. 2013. Vol. 547. P. 107–112.
45. Liu, J., Wei, X., Liu, X.-W. Two-dimensional wavelike spinel lithium titanate for fast lithium storage // *Scientific Reports*. 2015. Vol. 5. Paper № 9782.
46. Nugroho A., Chang W., Su Jin Kim, Kyung Yoon Chung, Kim J. Superior high rate performance of core-shell  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /carbon nanocomposite synthesized by a supercritical alcohol approach // *RSC Adv*. 2012. Vol. 2. P. 10805–10808.
47. Shen L., Li H., Uchaker E., Zhang X., Cao G. General Strategy for Designing Core–Shell Nanostructured Materials for High-Power Lithium Ion Batteries // *Nano Lett*. 2012. Vol. 12. P. 5673–5678.
48. Yuan T., Cai R., Shao Z. Different Effect of the Atmospheres on the Phase Formation and Performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Prepared from Ball-Milling-Assisted Solid-Phase Reaction with Pristine and Carbon-Precoated  $\text{TiO}_2$  as Starting Materials // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115. P. 4943–4952.
49. Peng L., Zhang H., Fang L., Zhang Y., Wang Y. Novel peapod  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  nanoparticles for high-rate and ultralong-life rechargeable lithium ion batteries at room and lower temperatures // *Nanoscale*. 2016. Vol. 8. P. 2030–2040.
50. Marinaro M., Nobili F., Birrozzi A., Eswara Moorthy S. K., Kaiser U., Tossici R., Marassi R. Improved low-temperature electrochemical performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  composite anodes for Li-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2013. Vol. 109. P. 207–213.
51. Zhang Y., Luo Y., Chen Y., Lu T., Yan L., Cui X., Xie J. Enhanced rate capability and low temperature performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material by facile surface fluorination // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 9. P. 17145–17154.
52. Bai Y.-J., Gong C., Qi Y.-X., Lun N., Feng J. Excellent long-term cycling stability of La-doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material at high current rates // *J. Mater. Chem*. 2012. Vol. 22. P. 19054–19060.
53. Zou H. L., Xiang H. F., Liang X., Feng X. Y., Cheng S., Jin Y., Chen C. H. Electrospun  $\text{Li}_{3.9}\text{Cr}_{0.3}\text{Ti}_{4.8}\text{O}_{12}$  nanofibers as anode material for high-rate and low-temperature lithium-ion batteries // *J. Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 701. P. 99–106.
54. Marinaro M., Pfanzelt M., Kubiak P., Marassi R., Wohlfahrt-Mehrens M. Low temperature behaviour of  $\text{TiO}_2$  rutile as negative electrode material for lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196. P. 9825–9829.
55. Markevich E., Salitra G., Aurbach D. Low Temperature Performance of Amorphous Monolithic Silicon Anodes: Comparative Study of Silicon and Graphite Electrodes // *J. Electrochem. Soc*. 2016. Vol. 163. P. A2407–A2412.
56. Zou M., Li J., Wen W., Chen L., Guan L., Lai H., Huang Z. Silver-incorporated composites of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  carbon nanofibers as anodes for high-performance lithium batteries // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 270. P. 468–474.
57. Li J., Wen W., Xu G., Zou M., Huang Z., Guan L. Fe-added  $\text{Fe}_3\text{C}$  carbon nanofibers as anode for Li ion batteries with excellent low-temperature performance // *Electrochim. Acta*. 2015. Vol. 153. P. 300–305.
58. Wang Y., He P., Zhou H. Olivine  $\text{LiFePO}_4$ : development and future // *Energy Environ. Sci*. 2011. Vol. 4. P. 805–817.
59. Ellis B. E., Kyu Tae Lee, Nazar L. F. Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries // *Chem. Mater*. 2010. Vol. 22. P. 691–714.

60. Zaghbi K., Guerfi A., Hovington P., Vijn A., Trudeau T., Mauger A., Goodenough J. B., Julien C. M. Review and analysis of nanostructured olivine-based lithium rechargeable batteries: Status and trends // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 232. P. 357–369.
61. Chung S. Y., Bloking J. T., Chiang Y.-M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes // *Nat. Mater.* 2002. Vol. 1. P. 123–128.
62. Amin R., Maier J., Balaya P., Chen D. P., Lin C. T. Ionic and electronic transport in single crystalline  $\text{LiFePO}_4$  grown by optical floating zone technique // *Solid State Ionics*. 2008. Vol. 179. P. 1683–1687.
63. Li J., Yao W., Martin S., Vaknin D. Lithium ion conductivity in single crystal  $\text{LiFePO}_4$  // *Solid State Ionics*. 2008. Vol. 179. P. 2016–2019.
64. Andersson A. S., Thomas J. O., Kalska B., Häggström L. Thermal Stability of  $\text{LiFePO}_4$ -Based Cathodes // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2000. Vol. 3. P. 66–68.
65. Zhao N., Li Y., Zhao X., Zhi X., Liang G. Effect of particle size and purity on the low temperature electrochemical performance of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode material // *J. Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 683. P. 123–132.
66. Zhao N., Zhi X., Wang Li., Liu Y., Liang G. Effect of microstructure on low temperature electrochemical properties of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode material // *J. Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 645. P. 301–308.
67. Liao L., Zuo P., Ma Y., Chen X., An Y., Gao Y., Yin G. Effects of temperature on charge/discharge behaviors of  $\text{LiFePO}_4$  cathode for Li-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2012. Vol. 60. P. 269–273.
68. Zhou Y., Gu C. D., Zhou J. P., Cheng L. J., Liu W. L., Qiao Y. Q., Wang X. L., Tu J. P. Effect of carbon coating on low temperature electrochemical performance of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  by using polystyrene sphere as carbon source // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 56. P. 5054–5059.
69. Li Sh., Liu X., Liu G., Wan Y., Liu H. Highly enhanced low-temperature performances of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode materials prepared by polyol route for lithium-ion batteries // *Ionics*. 2017. Vol. 23. P. 19–26.
70. Li S.-M., Liu X. C., Mi R., Liu H., Li Y. C., Lau W.-M., Mei J. A facile route to modify ferrous phosphate and its use as an iron containing resource for  $\text{LiFePO}_4$  via a polyol process // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. Vol. 6. P. 9449–9457.
71. Fan J. M., Chen J. J., Chen Y. X., Huang H. H., Wei Z. K., Zheng M. S., Dong Q. F. Hierarchical structure  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  synthesized by oleylamine-mediated method for low temperature applications // *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2. P. 4870–4873.
72. Yao B., Ding Z., Zhang J., Feng X., Yin L. Encapsulation of  $\text{LiFePO}_4$  by *in-situ* graphitized carbon cage towards enhanced low temperature performance as cathode materials for lithium ion batteries // *J. Solid State Chem*. 2014. Vol. 216. P. 9–12.
73. Zheng J.-C., Zhang B., Zhang M., Wu L. Low-temperature Electrochemical Performance of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  Cathode with 3D Conducting Networks // *Chem. Lett*. 2012. Vol. 41. P. 232–233.
74. Wu X.-L., Guo Y.-G., Su J., Xiong J.-W., Zhang Y.-L., Wan L.-J. Carbon-Nanotube-Decorated Nano- $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  Cathode Material with Superior High-Rate and Low-Temperature Performances for Lithium-Ion Batteries // *Adv. Energy Mater*. 2013. Vol. 3. P. 1155–1160.
75. Cai G., Guo R., Liu L., Yang Y., Zhang C., Wu C., Guo W., Jiang H. Enhanced low temperature electrochemical performances of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  by surface modification with  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 288. P. 136–144.
76. Gong C., Xue Z., Wang X., Zhou X.-P., Xie X.-L., Mai Y.-W. Poly(ethylene glycol) grafted multi-walled carbon nanotubes/ $\text{LiFePO}_4$  composite cathodes for lithium ion batteries // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 246. P. 260–268.
77. Xie H.-M., Wang R.-S., Ying J.-R., Zhang L.-Y., Jalbout A. F., Yu H.-Y., Yang G.-L., Pan X.-M., Su Z.-M. Optimized  $\text{LiFePO}_4$ -Polyacene Cathode Material for Lithium-Ion Batteries // *Adv. Mater*. 2006. Vol. 18. P. 2609–2613.
78. Chang W., Kim S.-J., Park I.-T., Cho B.-W., Chung K. Y., Shin H.-C. Low temperature performance of  $\text{LiFePO}_4$  cathode material for Li-ion batteries // *J. Alloys and Compounds*. 2013. Vol. 563. P. 249–253.
79. Zou B., Yu R., Deng M., Zhou Y., Liao J., Chen C. Solvothermal synthesized  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{C}$  nanopowders with excellent high rate and low temperature performances for lithium-ion batteries // *RSC Advances*. 2016. Vol. 6. P. 52271–52278.
80. Zhang H., Xu Y., Zhao C., Yang X., Jiang Q. Effects of carbon coating and metal ions doping on low temperature electrochemical properties of  $\text{LiFePO}_4$  cathode material // *Electrochim. Acta*. 2012. Vol. 83. P. 341–347.
81. Yao J., Wu F., Qiu X., Li N., Su Y. Effect of  $\text{CeO}_2$ -coating on the electrochemical performances of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode material // *Electrochim. Acta*. 2011. Vol. 56. P. 5587–5592.
82. Huang H., Yin S.-C., Kerr T., Taylor N., Nazar L. F. Nanostructured Composites: A High Capacity, Fast Rate  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Carbon}$  Cathode for Rechargeable Lithium Batteries // *Adv. Mater*. 2002. Vol. 14. P. 1525–1528.
83. Saïdi M. Y., Barker J., Huang H., Swoyer J. L., Adamson G. Performance characteristics of lithium vanadium phosphate as a cathode material for lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2003. Vol. 119–121. P. 266–272.
84. Qiao Y. Q., Wang X. L., Zhou Y., Xiang J. Y., Zhang D., Shi S. J., Tu J. P. Electrochemical performance of carbon-coated  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  cathode materials derived from polystyrene-based carbon-thermal reduction

- synthesis // *Electrochim. Acta*. 2010. Vol. 56. P. 510–516.
85. Rui X. H., Jin Y., Feng X. Y., Zhang L. C., Chen C. H. A comparative study on the low-temperature performance of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  and  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  cathodes for lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196. P. 2109–2114.
86. Teng F., Hu Z.-H., Ma X.-H., Zhang L.-C., Ding C.-X., Yu Y., Chen C.-H. Hydrothermal synthesis of plate-like carbon-coated  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  and its low temperature performance for high power lithium ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2013. Vol. 91. P. 43–49.
87. Qiao Y. Q., Tu J. P., Wang X. L., Gu C. D. The low and high temperature electrochemical performances of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  cathode material for Li-ion batteries // *J. Power Sources*. 2012. Vol. 199. P. 287–292.
88. Liu Z., Kang X., Li C., Hua N., Wumair T., Han Y. Low-temperature behavior of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  as cathode material for lithium ion batteries // *J. Solid State Electrochem*. 2012. Vol. 16. P. 1917–1923.
89. Tai L.-H., Zhao Q., Sun L.-Q., Cong L.-N., Wu X.-L., Zhang J.-P., Wang R.-S., Xie H.-M., Chen X.-H. A study of the electrochemical behavior at low temperature of the  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  cathode material for Li-ion batteries // *New J. Chem*. 2015. Vol. 39. P. 9617–9626.
90. Cai G., Yang Y., Guo R., Zhang C., Wu C., Guo W., Liu Z., Wan Y., Jiang H. Synthesis and low temperature electrochemical properties of  $\text{CeO}_2$  and C co-modified  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  cathode materials for lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2015. Vol. 174. P. 1131–1140.
91. Sun D., Wu C., Guo R., Liu Z., Xie D., Zheng M., Wang B., Peng J., Jiang H. Enhanced low temperature electrochemical properties of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  modified by a mixed conductive network of  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  and C // *Ceramics International*. 2017. Vol. 43. P. 2791–2800.
92. Lu Z., MacNeil D., Dahn J. Layered Cathode Materials  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{(1/3-2x/3)}\text{Mn}_{(2/3-x/3)}]\text{O}_2$  for Lithium-ion Batteries // *Electrochem. Solid. State Lett*. 2001. Vol. 4. P. A191–A194.
93. Lu Z., Beaulieu L., Donaberger R., Thomas C., Dahn J. Synthesis, Structure, and Electrochemical Behavior of  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$  // *J. Electrochem. Soc*. 2002. Vol. 149. P. A778–A791.
94. Li Z., Wang Y., Bie X., Zhu K., Wang C., Chen G., Wei Y. Low temperature properties of the  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}]\text{O}_2$  cathode material for Li-ion batteries // *Electrochem. Comm*. 2011. Vol. 13. P. 1016–1019.
95. Qiu B., Wang J., Xia Y., Wei Z., Han S., Liu Z. Temperature dependence of the initial coulombic efficiency in Li-rich layered  $\text{Li}[\text{Li}_{0.144}\text{Ni}_{0.136}\text{Co}_{0.136}\text{Mn}_{0.544}]\text{O}_2$  oxide for lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 268. P. 517–521.
96. Liu G., Li S., Mei J., Liu L.-M., Cui Y., Liu H. New insights into low temperature properties of Li-rich layered cathode materials // *J. Power Sources*. 2017. Vol. 353. P. 51–57.
97. Takahashi I., Fukuda K., Kawaguchi T., Komatsu H., Oishi M., Murayama H., Hatano M., Terai T., Arai H., Uchimoto Y., Matsubara E. Quantitative Analysis of Transition-Metal-Migration Induced Electrochemically in “Lithium-Rich Layered Oxide Cathode” and Its Property to Contribution at High and Low Temperatures // *J. Phys. Chem. C*. 2016. № 120. P. 27109–27116.
98. Yu H., Wang Y., Asakura D., Hosono E., Zhang T., Zhou H. Electrochemical kinetics of the  $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot 0.5\text{LiMn}_{0.42}\text{Ni}_{0.42}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$  ‘composite’ layered cathode material for lithium-ion batteries // *RSC Adv*. 2012. Vol. 2. P. 8797–8807.
99. Yu C., Wang H., Guan X., Zheng J., Li L. Conductivity and electrochemical performance of cathode  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot(1-x)\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ ) at different temperatures // *J. Alloys Compd*. 2013. Vol. 546. P. 239–245.
100. Kou J., Chen L., Su Y., Bao L., Wang J., Li N., Li W., Wang M., Chen S., Wu F. Role of Cobalt Content in Improving the Low-Temperature Performance of Layered Lithium-Rich Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // *ACS Appl. Mater. and Interfaces*. 2015. Vol. 7. P. 17910–17918.
101. Chen S., Chen L., Li Y., Su Y., Lu Y., Bao L., Wang J., Wang M., Wu F. Synergistic effects of stabilizing the surface structure and lowering the interface resistance in improving the low temperature performances of layered lithium-rich materials // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 9. P. 8641–8648.
102. Park B.-C., Kim H.-B., Bang H. J., Prakash J., Sun Y.-K. Improvement of Electrochemical Performance of  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$  Cathode Materials by  $\text{AlF}_3$  coating at Various Temperatures // *Ind. Eng. Chem. Res*. 2008. Vol. 47. P. 3876–3888.
103. Tan S. Y., Wang L., Bian L., Xu J. B., Ren W., Hu P. F., Chang A. M. Highly enhanced low temperature discharge capacity of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  with lithium boron oxide glass modification // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 277. P. 139–146.
104. Li Y., Qian K., He Y.-B., Kaneti Y. V., Liu D., Luo D., Li H., Li B., Kang F. Study on the reversible capacity loss of layered oxide cathode during low-temperature operation // *J. Power Sources*. 2017. Vol. 342. P. 24–30.
105. Chen R., Ren S., Mu X., Maawad E., Zander S., Hempelmann R., Hahn H. High-Performance Low-Temperature  $\text{Li}^+$  Intercalation in Disordered Rock-Salt Li–Cr–V Oxyfluorides // *ChemElectroChem*. 2016. Vol. 3. P. 892–895.
106. Sides C. R., Martin C. R. Nanostructured Electrodes and the Low-Temperature Performance of Li-Ion Batteries // *Adv. Mater*. 2005. Vol. 17. P. 125–128.
107. Wang P.-P., Xu C.-Y., Li W.-D., Wang L., Zhen L. Low temperature electrochemical performance of  $\beta\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  cathode for lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2015. Vol. 169. P. 440–446.

108. Liao X.-Z., Ma Z.-F., Gong Q., He Y.-S., Pei L., Zeng L. J. Low-temperature performance of Li-FePO<sub>4</sub>/C cathode in a quaternary carbonate-based electrolyte // *Electrochem. Comm.* 2008. Vol. 10. P. 691–694.
109. Smart M. C., Ratnakumar B. V., Whitcanack L. D., Chin K. B., Surampudi S., Croft H., Tice D., Staniewicz R. Improved low-temperature performance of lithium-ion cells with quaternary carbonate-based electrolytes // *J. Power Sources.* 2003. Vol. 119–121. P. 349–358.
110. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. An improved electrolyte for the LiFePO<sub>4</sub> cathode working in a wide temperature range // *J. Power Sources.* 2006. Vol. 159. P. 702–707.
111. Lai Y., Peng B., Zhang Z., Li J. A Wide Operating Temperature Range Electrolyte Containing Lithium Salts Mixture and a Co-Solvent for the Li-FePO<sub>4</sub> Cathode // *J. Electrochem. Soc.* 2014. Vol. 161. P. A875–A879.
112. Li J., Yuan C. F., Guo Z. H., Zhang Z. A., Lai Y. Q., Liu J. Limiting factors for low-temperature performance of electrolytes in LiFePO<sub>4</sub>/Li and graphite/Li half cells // *Electrochim. Acta.* 2012. Vol. 59. P. 69–74.
113. Liao L., Cheng X., Ma Y., Zuo P., Fang W., Yin G., Gao Y. Fluoroethylene carbonate as electrolyte additive to improve low temperature performance of LiFePO<sub>4</sub> electrode // *Electrochim. Acta.* 2013. Vol. 87. P. 466–472.
114. Liu B., Li B., Guanz S. Effect of Fluoroethylene Carbonate Additive on Low Temperature Performance of Li-Ion Batteries // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2012. Vol. 15. P. A77–A79.
115. Contestabile M., Morselli M., Paraventi R., Neat R. J. A comparative study on the effect of electrolyte/additives on the performance of ICP383562 Li-ion polymer (soft-pack) cells // *J. Power Sources.* 2003. Vol. 119–121. P. 943–947.
116. Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries // *Chem. Rev.* 2004. Vol. 104. P. 4303–4417.
117. Zhang S. S. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries // *J. Power Sources.* 2006. Vol. 162. P. 1379–1394.
118. Ein-Eli Y., Thomas S. R., Chadha R., Blakley T. J., Koch V. R. Li-ion Battery Electrolyte Formulated for Low-Temperature Applications // *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144. P. 823–829.
119. Smart M. C., Ratnakumar B. V., Surampudi S. Use of Organic Esters as Cosolvents in Electrolytes for Lithium-Ion Batteries with Improved Low Temperature Performance // *J. Electrochem. Soc.* 2002. Vol. 149. P. A361–A370.
120. Smart M. C., Ratnakumar B. V., Ryan-Mowrey V. S., Surampudi S., Prakash G. K. S., Hu J., Cheung I. Improved performance of lithium-ion cells with the use of fluorinated carbonate-based electrolytes // *J. Power Sources.* 2003. Vol. 119–121. P. 359–367.
121. Xiao L. F., Cao Y. L., Ai X. P., Yang H. X. Optimization of EC-based multi-solvent electrolytes for low temperature applications of lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2004. Vol. 49. P. 4857–4863.
122. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. A new approach toward improved low temperature performance of Li-ion battery // *Electrochem. Comm.* 2002. Vol. 4. P. 928–932.
123. Zhang S. S., Xu K., Allen J. L., Jow T. R. Effect of propylene carbonate on the low temperature performance of Li-ion cells // *J. Power Sources.* 2002. Vol. 110. P. 216–221.
124. Hamlen R., Au G., Brundage M., Hendrickson M., Plichta E., Slane S., Barbarello J. US Army portable power program // *J. Power Sources.* 2001. Vol. 97–98. P. 22–24.
125. Plichta E. J., Behl W. K. A low-temperature electrolyte for lithium and lithium-ion batteries // *J. Power Sources.* 2000. Vol. 88. P. 192–196.
126. Krause F. C., Hwang C., Ratnakumar B. V., Smart M. C., McOwen D. W., Henderson W. A. The Use of Methyl Butyrate-Based Electrolytes with Additives to Enable the Operation of Li-Ion Cells with High Voltage Cathodes over a Wide Temperature Range // *ECS Trans.* 2014. Vol. 58, № 48. P. 97–107.
127. Smart M. C., Ratnakumar B. V., Chin K. B., Whitcanack L. D. Lithium-Ion Electrolytes Containing Ester Cosolvents for Improved Low Temperature Performance // *J. Electrochem. Soc.* 2010. Vol. 157. P. A1361–A1374.
128. Smart M. C., Hwang C., Krause F. C., Soller J., West W. C., Ratnakumar B. V., Amine K. Wide Operating Temperature Range Electrolytes for High Voltage and High Specific Energy Li-Ion Cells // *ECS Trans.* 2013. Vol. 50, № 26. P. 355–364.
129. Cappetto A., Cao W. J., Luo J. F., Hagen M., Adams D., Shelikeri A., Xu K., Zheng J. P. Performance of wide temperature range electrolytes for Li-Ion capacitor pouch cells // *J. Power Sources.* 2017. Vol. 359. P. 205–214.
130. Sazhin S. V., Khimchenko M. Yu., Tritichenko Y. N., Lim H. S. Performance of Li-ion cells with new electrolytes conceived for low-temperature applications // *J. Power Sources.* 2000. Vol. 87. P. 112–117.
131. Yaakov D., Gofer Y., Aurbach D., Halalay I. C. On the Study of Electrolyte Solutions for Li-Ion Batteries That Can Work Over a Wide Temperature Range // *J. Electrochem. Soc.* 2010. Vol. 157. P. A1383–A1391.
132. Nakajima T., Dan K.-I., Koh M. Effect of fluoroesters on the low temperature electrochemical characteristics of graphite electrode // *J. Fluorine Chem.* 1998. Vol. 87. P. 221–227.
133. Smith K. A., Smart M. C., Prakash G. K. S., Ratnakumar B. V. Electrolytes Containing Fluorinated Ester Co-Solvents for Low-Temperature Li-Ion Cells // *ECS Trans.* 2008. Vol. 11, № 29. P. 91–98.

134. Kim K. M., Ly N. V., Won J. H., Lee Y.-G., Cho W. I., Ko J. M., Kaner R. B. Improvement of lithium-ion battery performance at low temperature by adopting polydimethylsiloxane-based electrolyte additives // *Electrochim. Acta*. 2014. Vol. 136. P. 182–188.
135. Won J. H., Lee H. S., Hamenu L., Latifatu M., Lee Y. M., Kim K. M., Oh J., Cho W. I., Ko J. M. Improvement of low-temperature performance by adopting polydimethylsiloxane-g-polyacrylate and lithium-modified silica nanosalt as electrolyte additives in lithium-ion batteries // *J. Ind. Eng. Chem.* 2016. Vol. 37. P. 325–329.
136. Hamenu L., Lee H. S., Latifatu M., Kim K. M., Park J., Baek Y. G., Ko J. M., Kaner R. B. Lithium-silica nanosalt as a low-temperature electrolyte additive for lithium-ion batteries // *Current Applied Physics*. 2016. Vol. 16. P. 611–617.
137. Xiang H., Mei D., Yan P., Bhattacharya P., Burton S. D., von Wald Cresce A., Cao R., Engelhard M. H., Bowden M. E., Zhu Z., Polzin B. J., Wang C. M., Xu K., Zhang J. G., Xu W. The Role of Cesium Cation in Controlling Interphasial Chemistry on Graphite Anode in Propylene Carbonate-Rich Electrolytes // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. Vol. 7. P. 20687–20695.
138. Zheng J., Yan P., Cao R., Xiang H., Engelhard M. H., Polzin B. J., Wang C., Zhang J. G., Xu W. Effects of Propylene Carbonate Content in CsPF<sub>6</sub>-Containing Electrolytes on the Enhanced Performances of Graphite Electrode for Lithium-Ion Batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. Vol. 8. P. 5715–5722.
139. Li Q., Jiao S., Luo L., Ding M. S., Zheng J., Cartmell S. S., Wang C.-M., Xu K., Zhang J.-G., Xu W. Wide-Temperature Electrolytes for Lithium-Ion Batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 9. P. 18826–18835.
140. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. Low-temperature performance of Li-ion cells with a LiBF<sub>4</sub>-based electrolyte // *J. Solid State Electrochem.* 2003. Vol. 7. P. 147–151.
141. Jow T. R., Ding M. S., Xu K., Zhang S. S., Allen J. L., Amine K., Henriksen G. L. Nonaqueous electrolytes for wide-temperature-range operation of Li-ion cells // *J. Power Sources*. 2003. Vol. 119–121. P. 343–348.
142. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. Enhanced performance of Li-ion cell with LiBF<sub>4</sub>-PC based electrolyte by addition of small amount of LiBOB // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 156. P. 629–633.
143. Zhang S. S. An unique lithium salt for the improved electrolyte of Li-ion battery // *Electrochem. Comm.* 2006. Vol. 8. P. 1423–1428.
144. Mandal B. K., Padhi A. K., Shi Z., Chakraborty S., Filler R. New low temperature electrolytes with thermal runaway inhibition for lithium-ion rechargeable batteries // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 162. P. 690–695.

## REFERENCES

- Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. The low temperature performance of Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2003, vol. 115, pp. 137–140.
- Huang C.-K., Sakamoto J. S., Wolfenstine J., Surampudia S. The Limits of Low-Temperature Performance of Li-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, pp. 2893–2896.
- Lin H.-P., Chua D., Salomon M., Shiao H. C., Hendrickson M., Plichta E., Slane S. Low-Temperature Behavior of Li-Ion Cells. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2001, vol. 4, pp. A71–A73.
- Nagasubramanian G. Electrical characteristics of 18650 Li-ion cells at low temperatures. *J. Appl. Electrochem.*, 2001, vol. 31, pp. 99–104.
- Zhu G., Wen K., Lv W., Zhou X., Liang Y., Yang F., Chen Z., Zou M., Li J., Zhang Y., He W. Materials insights into low-temperature performances of lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2015, vol. 300, pp. 29–40.
- Fan J., Tan S. Studies on Charging Lithium-Ion Cells at Low Temperatures. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, pp. A1081–A1092.
- Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. Electrochemical impedance study on the low temperature of Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, pp. 1057–1061.
- Fan J. On the discharge capability and its limiting factors of commercial 18650 Li-ion cell at low temperatures. *J. Power Sources*, 2003, vol. 117, pp. 170–178.
- Abraham D. P., Heaton J. R., Kang S.-H., Deses D. W., Jansen A. N. Investigating the Low-Temperature Impedance Increase of Lithium-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, vol. 155, pp. A41–A47.
- Smart M. C., Ratnakumar B. V., Surampudi S. Electrolytes for Low-Temperature Lithium Batteries Based on Ternary Mixtures of Aliphatic Carbonates. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, pp. 486–492.
- (Alex) Shiao H.-C., Chua D., Hsiu-ping Lin, Slane S., Salomon M. Low temperature electrolytes for Li-ion PVDF cells. *J. Power Sources*, 2008, vol. 87, pp. 167–173.
- Wang Ch., Appleby A. J., Little F. E. Low-Temperature Characterization of Lithium-Ion Carbon Anodes via Microperturbation Measurement. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, pp. A754–A760.
- Sawai K., Ohzuku T. Factors Affecting Rate Capability of Graphite Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, pp. A674–A678.

14. Plichta E. J., Hendrickson M., Thompson R., Au G., Behl W. K., Smart M. C., Ratnakumar B. V., Surampudi S. Development of low temperature Li-ion electrolytes for NASA and DoD applications. *J. Power Sources*, 2001, vol. 94, pp. 160–162.
15. Herreyre S., Huchet O., Barrusseau S., Per-ton F., Bodet J. M. New Li-ion electrolytes for low temperature applications. *J. Power Sources*, 2001, vol. 97–98, pp. 576–580.
16. Ohta A., Koshina H., Okuno H., Mural H. Relationship between carbonaceous materials and electrolyte in secondary lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 1995, vol. 54, pp. 6–10.
17. Smart M. C., Lucht B. L., Dalavi S., Krause F. C., Ratnakumara B. V. The Effect of Additives upon the Performance of MCMB/LiNi<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> Li-Ion Cells Containing Methyl Butyrate-Based Wide Operating Temperature Range Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, pp. A739–A751.
18. Li Ch., Hua N., Wang Ch., Kang X., Wu-mair T., Han Y. Effect of Mn<sup>2+</sup>-doping in LiFePO<sub>4</sub> and the low temperature electrochemical performances. *J. Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, pp. 1897–1900.
19. Waldmann T., Wilka M., Kasper M., Fleischhammer M., Wohlfahrt-Mehrens M. Temperature dependent ageing mechanisms in Lithium-ion batteries – A Post-Mortem study. *J. Power Sources*, 2014, vol. 262, pp. 129–135.
20. Christensen J., Newman J. Cyclable Lithium and Capacity Loss in Li-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, pp. A818–A829.
21. Smart M. C., Ratnakumar B. V., Surampudi S., Wang Y., Zhang X., Greenbaum S. G., Hightower A., Ahn C. C., Fultz B. Irreversible Capacities of Graphite in Low-Temperature Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, pp. 3963–3969.
22. Wrodnigg G. H., Besenhard J. O., Winter M. Ethylene Sulfite as Electrolyte Additive for Lithium-Ion Cells with Graphitic Anodes. *J. Electrochem. Soc.*, 1999, vol. 146, pp. 470–472.
23. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. Low temperature performance of graphite electrode in Li-ion cells. *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 48, pp. 241–246.
24. Puglia F., Gitzendanner R., Marsh C., Curran T. Development of true prismatic lithium-ion cells for high rate and low temperature applications. *J. Power Sources*, 2001, vol. 96, pp. 40–46.
25. Smart M. C., Whitacre J. F., Ratnakumar B. V., Amine K. Electrochemical performance and kinetics of Li<sub>1+x</sub>(Co<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> cathodes and graphite anodes in low-temperature electrolytes. *J. Power Sources*, 2007, vol. 168, pp. 501–508.
26. Jow T. R., Marx M. B., Allen J. L. Distinguishing Li<sup>+</sup> Charge Transfer Kinetics at NCA/Electrolyte and Graphite/Electrolyte Interfaces, and NCA/Electrolyte and LFP/Electrolyte Interfaces in Li-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2012. Vol. 159, pp. A604–A612.
27. Jow R., Zhang S. S., Xu K., Allen J. Electrolytes for Low Temperature Operations of Li-Ion Batteries. *ECS Trans.* 2007, vol. 3, no. 27, pp. 51–58.
28. Xu K. «Charge-Transfer» Process at Graphite/Electrolyte Interface and the Solvation Sheath Structure of Li<sup>+</sup> in Nonaqueous Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, pp. A162–A167.
29. Jow T. R., Allen J. L., Marx M., Nechev K., Deveney B., Rickman S. Electrolytes, SEI and Charge Discharge Kinetics of Li-ion Batteries. *ECS Trans.*, 2010, vol. 25, no. 36, pp. 3–12.
30. Nobili F., Dsoke S., Mecozzi T., Marassi R. Metal-oxidized graphite composite electrodes for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 51, pp. 536–544.
31. Nobili F., Mancini M., Dsoke S., Tossici R., Marassi R. Low-temperature behavior of graphite–tin composite anodes for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 7090–7097.
32. Nobili F., Meschini I., Mancini M., Tossici R., Marassi R., Croce F. High-performance Sn@carbon nanocomposite anode for lithium-ion batteries: Lithium storage processes characterization and low-temperature behavior. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 107, pp. 85–92.
33. Elia G. A., Nobili F., Tossici R., Marassi R., Savoini A., Panero S., Hassoun J. Nanostructured tin-carbon/LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> lithium-ion battery operating at low temperature. *J. Power Sources*, 2015, vol. 275, pp. 227–233.
34. Nobili F., Mancini M., Stallworth P. E., Croce F., Greenbaum S. G., Marassi R. Tin-coated graphite electrodes as composite anodes for Li-ion batteries. Effects of tin coatings thickness toward intercalation behavior. *J. Power Sources*, 2012, vol. 198, pp. 243–250.
35. Mancini M., Nobili F., Dsoke S., D’Amico F., Tossici R., Croce F., Marassi R. Lithium intercalation and interfacial kinetics of composite anodes formed by oxidized graphite and copper. *J. Power Sources*, 2009, vol. 190, pp. 141–148.
36. Marinaro M., Mancini M., Nobili F., Tossici R., Damen L., Marassi R. A newly designed Cu/ Super-P composite for the improvement of low-temperature performances of graphite anodes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2013, vol. 222, pp. 66–71.
37. Huang Q., Yang Z., Mao J. Research progress on the low-temperature electrochemical performance of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> anode material. *Ionics*, 2017, vol. 23, pp. 803–811.
38. Allen J. L., Jow T. R., Wolfenstine J. Low temperature performance of nanophase Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. *J. Power Sources*, 2006, vol. 159, pp. 1340–1345.
39. Yuan T., Cai R., Ran R., Zhou Y., Shao Z. A mechanism study of synthesis of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> from TiO<sub>2</sub> anatase. *J. Alloys and Compounds*, 2010, vol. 505, pp. 367–373.

40. Yuan T., Wang K., Cai R., Ran R., Shao Z. Cellulose-assisted combustion synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  adopting anatase  $\text{TiO}_2$  solid as raw material with high electrochemical performance. *J. Alloys and Compounds*, 2009, vol. 477, pp. 665–672.
41. Yuan T., Yu X., Cai R., Zhou Y., Shao Z. Synthesis of pristine and carbon-coated  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and their low-temperature electrochemical performance. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 4997–5004.
42. Pohjalainen E., Kallioinen J., Kallio T. Comparative study of carbon free and carbon containing  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrodes. *J. Power Sources*, 2015, vol. 279, pp. 481–486.
43. Pohjalainen E., Rauhala T., Valkeapää M., Kallioinen J., Kallio T. Effect of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Particle Size on the Performance of Lithium Ion Battery Electrodes at High C-Rates and Low Temperatures. *J. Phys. Chem. C*, 2015, vol. 119, pp. 2277–2283.
44. Zhu Y.-R., Yin L.-C., Yi T.-F., Liu H., Xie Y., Zhu R.-S. Electrochemical performance and lithium-ion intercalation kinetics of submicron-sized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material. *J. Alloys and Compounds*, 2013, vol. 547, pp. 107–112.
45. Liu, J., Wei, X., Liu, X.-W. Two-dimensional wavelike spinel lithium titanate for fast lithium storage. *Scientific Reports*, 2015, vol. 5, paper no. 9782.
46. Nugroho A., Chang W., Su Jin Kim, Kyung Yoon Chung, Kim J. Superior high rate performance of core-shell  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /carbon nanocomposite synthesized by a supercritical alcohol approach. *RSC Adv*, 2012, vol. 2, no. 29, pp. 10805–10808.
47. Shen L., Li H., Uchaker E., Zhang X., Cao G. General Strategy for Designing Core-Shell Nanostructured Materials for High-Power Lithium Ion Batteries. *Nano Lett.*, 2012, vol. 12, pp. 5673–5678.
48. Yuan T., Cai R., Shao Z. Different Effect of the Atmospheres on the Phase Formation and Performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Prepared from Ball-Milling-Assisted Solid-Phase Reaction with Pristine and Carbon-Precoated  $\text{TiO}_2$  as Starting Materials. *J. Phys. Chem. C*, 2011, vol. 115, pp. 4943–4952.
49. Peng L., Zhang H., Fang L., Zhang Y., Wang Y. Novel peapodded  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  nanoparticles for high-rate and ultralong-life rechargeable lithium ion batteries at room and lower temperatures. *Nanoscale*, 2016, vol. 8, pp. 2030–2040.
50. Marinaro M., Nobili F., Birrozzi A., Eswara Moorthy S. K., Kaiser U., Tossici R., Marassi R. Improved low-temperature electrochemical performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  composite anodes for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 109, pp. 207–213.
51. Zhang Y., Luo Y., Chen Y., Lu T., Yan L., Cui X., Xie J. Enhanced rate capability and low temperature performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material by facile surface fluorination. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, pp. 17145–17154.
52. Bai Y.-J., Gong C., Qi Y.-X., Lun N., Feng J. Excellent long-term cycling stability of La-doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material at high current rates. *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, pp. 19054–19060.
53. Zou H. L., Xiang H. F., Liang X., Feng X. Y., Cheng S., Jin Y., Chen C. H. Electrospun  $\text{Li}_{3.9}\text{Cr}_{0.3}\text{Ti}_{4.8}\text{O}_{12}$  nanofibers as anode material for high-rate and low-temperature lithium-ion batteries. *J. Alloys and Compounds*, 2017, vol. 701, pp. 99–106.
54. Marinaro M., Pfanzelt M., Kubiak P., Marassi R., Wohlfahrt-Mehrens M. Low temperature behaviour of  $\text{TiO}_2$  rutile as negative electrode material for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 9825–9829.
55. Markevich E., Salitra G., Aurbach D. Low Temperature Performance of Amorphous Monolithic Silicon Anodes: Comparative Study of Silicon and Graphite Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, pp. A2407–A2412.
56. Zou M., Li J., Wen W., Chen L., Guan L., Lai H., Huang Z. Silver-incorporated composites of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  carbon nanofibers as anodes for high-performance lithium batteries. *J. Power Sources*, 2014, vol. 270, pp. 468–474.
57. Li J., Wen W., Xu G., Zou M., Huang Z., Guan L. Fe-added  $\text{Fe}_3\text{C}$  carbon nanofibers as anode for Li ion batteries with excellent low-temperature performance. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 153, pp. 300–305.
58. Wang Y., He P., Zhou H. Olivine  $\text{LiFePO}_4$ : development and future. *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, pp. 805–817.
59. Ellis B. E., Kyu Tae Lee, Nazar L. F. Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries. *Chem. Mater.*, 2010, vol. 22, pp. 691–714.
60. Zaghbi K., Guerfi A., Hovington P., Vijn A., Trudeau T., Mauger A., Goodenough J. B., Julien C. M. Review and analysis of nanostructured olivine-based lithium rechargeable batteries: Status and trends. *J. Power Sources*, 2013, vol. 232, pp. 357–369.
61. Chung S. Y., Bloking J. T., Chiang Y.-M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. *Nat. Mater.*, 2002, vol. 1, pp. 123–128.
62. Amin R., Maier J., Balaya P., Chen D. P., Lin C. T. Ionic and electronic transport in single crystalline  $\text{LiFePO}_4$  grown by optical floating zone technique. *Solid State Ionics*, 2008, vol. 179, pp. 1683–1687.
63. Li J., Yao W., Martin S., Vaknin D. Lithium ion conductivity in single crystal  $\text{LiFePO}_4$ . *Solid State Ionics*, 2008, vol. 179, pp. 2016–2019.
64. Andersson A. S., Thomas J. O., Kalska B., Häggström L. Thermal Stability of  $\text{LiFePO}_4$ -Based Cathodes. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2000, vol. 3, pp. 66–68.
65. Zhao N., Li Y., Zhao X., Zhi X., Liang G. Effect of particle size and purity on the low temperature electrochemical performance of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode material. *J. Alloys and Compounds*, 2016, vol. 683, pp. 123–132.



66. Zhao N., Zhi X., Wang Li., Liu Y., Liang G. Effect of microstructure on low temperature electrochemical properties of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode material. *J. Alloys and Compounds*, 2015, vol. 645, pp. 301–308.
67. Liao L., Zuo P., Ma Y., Chen X., An Y., Gao Y., Yin G. Effects of temperature on charge/discharge behaviors of  $\text{LiFePO}_4$  cathode for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 60, pp. 269–273.
68. Zhou Y., Gu C. D., Zhou J. P., Cheng L. J., Liu W. L., Qiao Y. Q., Wang X. L., Tu J. P. Effect of carbon coating on low temperature electrochemical performance of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  by using polystyrene sphere as carbon source. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, pp. 5054–5059.
69. Li Sh., Liu X., Liu G., Wan Y., Liu H. Highly enhanced low-temperature performances of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode materials prepared by polyol route for lithium-ion batteries. *Ionics*, 2017, vol. 23, pp. 19–26.
70. Li S.-M., Liu X. C., Mi R., Liu H., Li Y. C., Lau W.-M., Mei J. A facile route to modify ferrous phosphate and its use as an iron containing resource for  $\text{LiFePO}_4$  via a polyol process. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, vol. 6, pp. 9449–9457.
71. Fan J. M., Chen J. J., Chen Y. X., Huang H. H., Wei Z. K., Zheng M. S., Dong Q. F. Hierarchical structure  $\text{LiFePO}_4@\text{C}$  synthesized by oleylamine-mediated method for low temperature applications. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, pp. 4870–4873.
72. Yao B., Ding Z., Zhang J., Feng X., Yin L. Encapsulation of  $\text{LiFePO}_4$  by *in situ* graphitized carbon cage towards enhanced low temperature performance as cathode materials for lithium ion batteries. *J. Solid State Chem.* 2014, vol. 216, pp. 9–12.
73. Zheng J.-C., Zhang B., Zhang M., Wu L. Low-temperature Electrochemical Performance of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  Cathode with 3D Conducting Networks. *Chem. Lett.*, 2012, vol. 41, pp. 232–233.
74. Wu X.-L., Guo Y.-G., Su J., Xiong J.-W., Zhang Y.-L., Wan L.-J. Carbon-Nanotube-Decorated Nano- $\text{LiFePO}_4@\text{C}$  Cathode Material with Superior High-Rate and Low-Temperature Performances for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2013, vol. 3, pp. 1155–1160.
75. Cai G., Guo R., Liu L., Yang Y., Zhang C., Wu C., Guo W., Jiang H. Enhanced low temperature electrochemical performances of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  by surface modification with  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . *J. Power Sources*, 2015, vol. 288, pp. 136–144.
76. Gong C., Xue Z., Wang X., Zhou X.-P., Xie X.-L., Mai Y.-W. Poly(ethylene glycol) grafted multi-walled carbon nanotubes/ $\text{LiFePO}_4$  composite cathodes for lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2014, vol. 246, pp. 260–268.
77. Xie H.-M., Wang R.-S., Ying J.-R., Zhang L.-Y., Jalbout A. F., Yu H.-Y., Yang G.-L., Pan X.-M., Su Z.-M. Optimized  $\text{LiFePO}_4$ -Polyacene Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.*, 2006, vol. 18, pp. 2609–2613.
78. Chang W., Kim S.-J., Park I.-T., Cho B.-W., Chung K. Y., Shin H.-C. Low temperature performance of  $\text{LiFePO}_4$  cathode material for Li-ion batteries. *J. Alloys and Compounds*, 2013, vol. 563, pp. 249–253.
79. Zou B., Yu R., Deng M., Zhou Y., Liao J., Chen C. Solvothermal synthesized  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4@\text{C}$  nanopowders with excellent high rate and low temperature performances for lithium-ion batteries. *RSC Advances*. 2016, vol. 6, pp. 52271–52278.
80. Zhang H., Xu Y., Zhao C., Yang X., Jiang Q. Effects of carbon coating and metal ions doping on low temperature electrochemical properties of  $\text{LiFePO}_4$  cathode material. *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 83, pp. 341–347.
81. Yao J., Wu F., Qiu X., Li N., Su Y. Effect of  $\text{CeO}_2$ -coating on the electrochemical performances of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode material. *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, pp. 5587–5592.
82. Huang H., Yin S.-C., Kerr T., Taylor N., Nazar L. F. Nanostructured Composites: A High Capacity, Fast Rate  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Carbon}$  Cathode for Rechargeable Lithium Batteries. *Adv. Mater.*, 2002, vol. 14, pp. 1525–1528.
83. Saïdi M. Y., Barker J., Huang H., Swoyer J. L., Adamson G. Performance characteristics of lithium vanadium phosphate as a cathode material for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2003, vol. 119–121, pp. 266–272.
84. Qiao Y. Q., Wang X. L., Zhou Y., Xiang J. Y., Zhang D., Shi S. J., Tu J. P. Electrochemical performance of carbon-coated  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  cathode materials derived from polystyrene-based carbon-thermal reduction synthesis. *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 56, pp. 510–516.
85. Rui X. H., Jin Y., Feng X. Y., Zhang L. C., Chen C. H. A comparative study on the low-temperature performance of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  and  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  cathodes for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 2109–2114.
86. Teng F., Hu Z.-H., Ma X.-H., Zhang L.-C., Ding C.-X., Yu Y., Chen C.-H. Hydrothermal synthesis of plate-like carbon-coated  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  and its low temperature performance for high power lithium ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 91, pp. 43–49.
87. Qiao Y. Q., Tu J. P., Wang X. L., Gu C. D. The low and high temperature electrochemical performances of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  cathode material for Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2012, vol. 199, pp. 287–292.
88. Liu Z., Kang X., Li C., Hua N., Wumair T., Han Y. Low-temperature behavior of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  as cathode material for lithium ion batteries. *J. Solid State Electrochem.*, 2012, vol. 16, pp. 1917–1923.
89. Tai L.-H., Zhao Q., Sun L.-Q., Cong L.-N., Wu X.-L., Zhang J.-P., Wang R.-S., Xie H.-M., Chen X.-H. A study of the electrochemical behavior at low temperature of the  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  cathode material for Li-ion batteries. *New J. Chem.* 2015, vol. 39, pp. 9617–9626.

90. Cai G., Yang Y., Guo R., Zhang C., Wu C., Guo W., Liu Z., Wan Y., Jiang H. Synthesis and low temperature electrochemical properties of CeO<sub>2</sub> and C co-modified Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> cathode materials for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 174, pp. 1131–1140.
91. Sun D., Wu C., Guo R., Liu Z., Xie D., Zheng M., Wang B., Peng J., Jiang H. Enhanced low temperature electrochemical properties of Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C modified by a mixed conductive network of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> and C. *Ceramics International*, 2017, vol. 43, pp. 2791–2800.
92. Lu Z., MacNeil D., Dahn J. Layered Cathode Materials Li[Ni<sub>x</sub>Li<sub>(1/3-2x/3)</sub>Mn<sub>(2/3-x/3)</sub>]O<sub>2</sub> for Lithium-ion Batteries. *Electrochem. Solid. State Lett.*, 2001, vol. 4, pp. A191–A194.
93. Lu Z., Beaulieu L., Donaberger R., Thomas C., Dahn J. Synthesis, Structure, and Electrochemical Behavior of Li[Ni<sub>x</sub>Li<sub>(1/3-2x/3)</sub>Mn<sub>(2/3-x/3)</sub>]O<sub>2</sub>. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, pp. A778–A791.
94. Li Z., Wang Y., Bie X., Zhu K., Wang C., Chen G., Wei Y. Low temperature properties of the Li[Li<sub>0.2</sub>Co<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.4</sub>]O<sub>2</sub> cathode material for Li-ion batteries. *Electrochem. Comm.*, 2011, vol. 13, pp. 1016–1019.
95. Qiu B., Wang J., Xia Y., Wei Z., Han S., Liu Z. Temperature dependence of the initial coulombic efficiency in Li-rich layered Li[Li<sub>0.144</sub>Ni<sub>0.136</sub>Co<sub>0.136</sub>Mn<sub>0.544</sub>]O<sub>2</sub> oxide for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2014, vol. 268, pp. 517–521.
96. Liu G., Li S., Mei J., Liu L.-M., Cui Y., Liu H. New insights into low temperature properties of Li-rich layered cathode materials. *J. Power Sources*, 2017, vol. 353, pp. 51–57.
97. Takahashi I., Fukuda K., Kawaguchi T., Komatsu H., Oishi M., Murayama H., Hatano M., Terai T., Arai H., Uchimoto Y., Matsubara E. Quantitative Analysis of Transition-Metal-Migration Induced Electrochemically in “Lithium-Rich Layered Oxide Cathode” and Its Property to Contribution at High and Low Temperatures. *J. Phys. Chem. C*, 2016, no. 120, pp. 27109–27116.
98. Yu H., Wang Y., Asakura D., Hosono E., Zhang T., Zhou H. Electrochemical kinetics of the 0.5Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>·0.5LiMn<sub>0.42</sub>Ni<sub>0.42</sub>Co<sub>0.16</sub>O<sub>2</sub> ‘composite’ layered cathode material for lithium-ion batteries. *RSC Adv.*, 2012, vol. 2, pp. 8797–8807.
99. Yu C., Wang H., Guan X., Zheng J., Li L. Conductivity and electrochemical performance of cathode xLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>·(1-x)LiMn<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> (x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4) at different temperatures. *J. Alloys Compd.*, 2013, vol. 546, pp. 239–245.
100. Kou J., Chen L., Su Y., Bao L., Wang J., Li N., Li W., Wang M., Chen S., Wu F. Role of Cobalt Content in Improving the Low-Temperature Performance of Layered Lithium-Rich Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. and Interfaces*. 2015, vol. 7, pp. 17910–17918.
101. Chen S., Chen L., Li Y., Su Y., Lu Y., Bao L., Wang J., Wang M., Wu F. Synergistic effects of stabilizing the surface structure and lowering the interface resistance in improving the low temperature performances of layered lithium-rich materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, pp. 8641–8648.
102. Park B.-C., Kim H.-B., Bang H. J., Prakash J., Sun Y.-K. Improvement of Electrochemical Performance of Li[Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>]O<sub>2</sub> Cathode Materials by AlF<sub>3</sub> coating at Various Temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, vol. 47, pp. 3876–3888.
103. Tan S. Y., Wang L., Bian L., Xu J. B., Ren W., Hu P. F., Chang A. M. Highly enhanced low temperature discharge capacity of Li-Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> with lithium boron oxide glass modification. *J. Power Sources*, 2015, vol. 277, pp. 139–146.
104. Li Y., Qian K., He Y.-B., Kaneti Y. V., Liu D., Luo D., Li H., Li B., Kang F. Study on the reversible capacity loss of layered oxide cathode during low-temperature operation. *J. Power Sources*, 2017, vol. 342, pp. 24–30.
105. Chen R., Ren S., Mu X., Maawad E., Zander S., Hempelmann R., Hahn H. High-Performance Low-Temperature Li<sup>+</sup> Intercalation in Disordered Rock-Salt Li–Cr–V Oxyfluorides. *ChemElectroChem*, 2016, vol. 3, pp. 892–895.
106. Sides C. R., Martin C. R. Nanostructured Electrodes and the Low-Temperature Performance of Li-Ion Batteries. *Adv. Mater.*, 2005, vol. 17, pp. 125–128.
107. Wang P.-P., Xu C.-Y., Li W.-D., Wang L., Zhen L. Low temperature electrochemical performance of β-Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cathode for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 169, pp. 440–446.
108. Liao X.-Z., Ma Z.-F., Gong Q., He Y.-S., Pei L., Zeng L. J. Low-temperature performance of Li-FePO<sub>4</sub>/C cathode in a quaternary carbonate-based electrolyte. *Electrochem. Comm.*, 2008, vol. 10, pp. 691–694.
109. Smart M. C., Ratnakumar B. V., Whittanack L. D., Chin K. B., Surampudi S., Croft H., Tice D., Staniewicz R. Improved low-temperature performance of lithium-ion cells with quaternary carbonate-based electrolytes. *J. Power Sources*, 2003, vol. 119–121, pp. 349–358.
110. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. An improved electrolyte for the LiFePO<sub>4</sub> cathode working in a wide temperature range. *J. Power Sources*, 2006, vol. 159, pp. 702–707.
111. Lai Y., Peng B., Zhang Z., Li J. A Wide Operating Temperature Range Electrolyte Containing Lithium Salts Mixture and a Co-Solvent for the Li-FePO<sub>4</sub> Cathode. *J. Electrochem. Soc.*, 2014, vol. 161, pp. A875–A879.
112. Li J., Yuan C. F., Guo Z. H., Zhang Z. A., Lai Y. Q., Liu J. Limiting factors for low-temperature performance of electrolytes in LiFePO<sub>4</sub>/Li and graphite/Li half cells. *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 59, pp. 69–74.

113. Liao L., Cheng X., Ma Y., Zuo P., Fang W., Yin G., Gao Y. Fluoroethylene carbonate as electrolyte additive to improve low temperature performance of LiFePO<sub>4</sub> electrode. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 87, pp. 466–472.
114. Liu B., Li B., Guanz S. Effect of Fluoroethylene Carbonate Additive on Low Temperature Performance of Li-Ion Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2012, vol. 15, pp. A77–A79.
115. Contestabile M., Morselli M., Paraventi R., Neat R. J. A comparative study on the effect of electrolyte/additives on the performance of ICP383562 Li-ion polymer (soft-pack) cells. *J. Power Sources*, 2003, vol. 119–121, pp. 943–947.
116. Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* 2004, vol. 104, pp. 4303–4417.
117. Zhang S. S. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2006, vol. 162, pp. 1379–1394.
118. Ein-Eli Y., Thomas S. R., Chadha R., Blakley T. J., Koch V. R. Li-ion Battery Electrolyte Formulated for Low-Temperature Applications. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, vol. 144, pp. 823–829.
119. Smart M. C., Ratnakumar B. V., Surampudi S. Use of Organic Esters as Cosolvents in Electrolytes for Lithium-Ion Batteries with Improved Low Temperature Performance. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, pp. A361–A370.
120. Smart M. C., Ratnakumar B. V., Ryan-Mowrey V. S., Surampudi S., Prakash G. K. S., Hu J., Cheung I. Improved performance of lithium-ion cells with the use of fluorinated carbonate-based electrolytes. *J. Power Sources*, 2003, vol. 119–121, pp. 359–367.
121. Xiao L. F., Cao Y. L., Ai X. P., Yang H. X. Optimization of EC-based multi-solvent electrolytes for low temperature applications of lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, pp. 4857–4863.
122. Zhang S. S., Xu K., Jow T.R. A new approach toward improved low temperature performance of Li-ion battery. *Electrochem. Comm.*, 2002, vol. 4, pp. 928–932.
123. Zhang S. S., Xu K., Allen J. L., Jow T. R. Effect of propylene carbonate on the low temperature performance of Li-ion cells. *J. Power Sources*, 2002, vol. 110, pp. 216–221.
124. Hamlen R., Au G., Brundage M., Hendrickson M., Plichta E., Slane S., Barbarello J. US Army portable power program. *J. Power Sources*, 2001, vol. 97–98, pp. 22–24.
125. Plichta E. J., Behl W. K. A low-temperature electrolyte for lithium and lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2000, vol. 88, pp. 192–196.
126. Krause F. C., Hwang C., Ratnakumar B. V., Smart M. C., McOwen D. W., Henderson W. A. The Use of Methyl Butyrate-Based Electrolytes with Additives to Enable the Operation of Li-Ion Cells with High Voltage Cathodes over a Wide Temperature Range. *ECS Trans*, 2014, vol. 58, no. 48, pp. 97–107.
127. Smart M. C., Ratnakumar B. V., Chin K. B., Whitcanack L. D. Lithium-Ion Electrolytes Containing Ester Cosolvents for Improved Low Temperature Performance. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, pp. A1361–A1374.
128. Smart M. C., Hwang C., Krause F. C., Soller J., West W. C., Ratnakumar B. V., Amine K. Wide Operating Temperature Range Electrolytes for High Voltage and High Specific Energy Li-Ion Cells. *ECS Trans*, 2013, vol. 50, no. 26, pp. 355–364.
129. Cappelto A., Cao W. J., Luo J. F., Hagen M., Adams D., Shelikeri A., Xu K., Zheng J. P. Performance of wide temperature range electrolytes for Li-Ion capacitor pouch cells. *J. Power Sources*, 2017, vol. 359, pp. 205–214.
130. Sazhin S. V., Khimchenko M. Yu., Tritichenko Y. N., Lim H. S. Performance of Li-ion cells with new electrolytes conceived for low-temperature applications. *J. Power Sources*, 2000, vol. 87, pp. 112–117.
131. Yaakov D., Gofer Y., Aurbach D., Halalay I. C. On the Study of Electrolyte Solutions for Li-Ion Batteries That Can Work Over a Wide Temperature Range. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, pp. A1383–A1391.
132. Nakajima T., Dan K.-I., Koh M. Effect of fluoroesters on the low temperature electrochemical characteristics of graphite electrode. *J. Fluorine Chem.* 1998, vol. 87, pp. 221–227.
133. Smith K. A., Smart M. C., Prakash G. K. S., Ratnakumar B. V. Electrolytes Containing Fluorinated Ester Co-Solvents for Low-Temperature Li-Ion Cells. *ECS Trans*, 2008, vol. 11, no. 29, pp. 91–98.
134. Kim K. M., Ly N. V., Won J. H., Lee Y.-G., Cho W. I., Ko J. M., Kaner R. B. Improvement of lithium-ion battery performance at low temperature by adopting polydimethylsiloxane-based electrolyte additives. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 136, pp. 182–188.
135. Won J. H., Lee H. S., Hamenu L., Latifatu M., Lee Y. M., Kim K. M., Oh J., Cho W. I., Ko J. M. Improvement of low-temperature performance by adopting polydimethylsiloxane-g-polyacrylate and lithium-modified silica nanosalt as electrolyte additives in lithium-ion batteries. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2016, vol. 37, pp. 325–329.
136. Hamenu L., Lee H. S., Latifatu M., Kim K. M., Park J., Baek Y. G., Ko J. M., Kaner R. B. Lithium-silica nanosalt as a low-temperature electrolyte additive for lithium-ion batteries. *Current Applied Physics*, 2016, vol. 16, pp. 611–617.
137. Xiang H., Mei D., Yan P., Bhattacharya P., Burton S. D., von Wald Cresce A., Cao R., Engelhard M. H., Bowden M. E., Zhu Z., Polzin B. J., Wang C. M., Xu K., Zhang J. G., Xu W. The Role of Cesium Cation in Controlling Interphasial Chemistry on Graphite Anode in Propylene Carbonate-Rich

Electrolytes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, pp. 20687–20695.

138. Zheng J., Yan P., Cao R., Xiang H., Engelhard M. H., Polzin B. J., Wang C., Zhang J. G., Xu W. Effects of Propylene Carbonate Content in CsPF<sub>6</sub>-Containing Electrolytes on the Enhanced Performances of Graphite Electrode for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, pp. 5715–5722.

139. Li Q., Jiao S., Luo L., Ding M. S., Zheng J., Cartmell S. S., Wang C.-M., Xu K., Zhang J.-G., Xu W. Wide-Temperature Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, pp. 18826–18835.

140. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. Low-temperature performance of Li-ion cells with a LiBF<sub>4</sub>-based electrolyte. *J. Solid State Electrochem.*, 2003, vol. 7, pp. 147–151.

141. Jow T. R., Ding M. S., Xu K., Zhang S. S., Allen J. L., Amine K., Henriksen G. L. Nonaqueous electrolytes for wide-temperature-range operation of Li-ion cells. *J. Power Sources*, 2003, vol. 119–121, pp. 343–348.

142. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R. Enhanced performance of Li-ion cell with LiBF<sub>4</sub>-PC based electrolyte by addition of small amount of LiBOB. *J. Power Sources*, 2006, vol. 156, pp. 629–633.

143. Zhang S. S. An unique lithium salt for the improved electrolyte of Li-ion battery. *Electrochem. Comm.*, 2006, vol. 8, pp. 1423–1428.

144. Mandal B. K., Padhi A. K., Shi Z., Chakraborty S., Filler R. New low temperature electrolytes with thermal runaway inhibition for lithium-ion rechargeable batteries. *J. Power Sources*, 2006, vol. 162, pp. 690–695.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Скундин Александр Мордухаевич** – доктор химических наук, главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва. Служебный тел.: 8(495) 95-214-38, e-mail: askundin@mail.ru

**Кулова Татьяна Львовна** – доктор химических наук, заведующий лабораторией, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва. Служебный тел.: 8(495) 952-14-38, e-mail: tkulova@mail.ru