Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 28, No. 4, 2025, 130-150
https://doi.org/10.5229/JKES.2025.28.4.130

Review Paper
pISSN 1229-1935
eISSN 2288-9000

저온 리튬이온 배터리 최신 연구개발동향

배준호*

가천대학교 반도체물리학과

(2025년 11월 2일 접수 : 2025년 11월 23일 수정 : 2025년 11월 24일 채택)

Recent Research and Development Trends in Low Temperature Lithium-Ion Batteries

Joonho Bae*

Department of Semiconductor Physics and Science, Gachon University, Seongnam-si, Gyeonggi-do, 13120, Republic of Korea

(Received November 2, 2025 : Revised November 23, 2025 : Accepted November 24, 2025)

초 록

리튬이온 배터리(Lithium-ion batteries)는 휴대용 전자기기, 전기차, 그리고 전력망 응용 분야에서 지배적인 에너지 저장 기술로 자리잡고 있다. 그러나 –20°C 이하의 저온 환경에서는 전기화학적 반응 속도의 저하, 이온 전도도의 감소, 전극–전해질 계면의 불안정성 등으로 인해 성능이 급격히 저하된다. 본 리뷰에서는 저온 리튬이온 배터리의 최신 연구 동향을 종합적으로 고찰하였다. 특히 전극 소재 설계, 전해질 공학 및 계면 조절 기술과 같은 새로운 접근법을 중심으로 논의하였다. 또한 극한 환경에서의 실용화를 위해 해결해야 할 도전 과제와 향후 발전 방향을 제시하였다.

Abstract : Lithium-ion batteries (LIBs) are the dominant energy storage technology for portable electronics, electric vehicles, and grid applications. However, their performance deteriorates significantly at sub-zero temperatures due to sluggish electrochemical kinetics, reduced ion conductivity, and unstable electrode–electrolyte interfaces. This review summarizes the recent progress in low-temperature LIBs, focusing on electrode material design, electrolyte engineering, interface modification, and emerging strategies such as solid-state electrolytes and external thermal management. Challenges and future directions for realizing practical low-temperature LIBs in extreme environments are also discussed.

Keywords : Lithium-ion batteries (LIBs), Low temperature performance

1. 서 론

리튬이온 배터리(Lithium-ion batteries, LIBs)는 휴대용 전자기기, 전기차, 그리고 전력망 에너지 저장 시스템 등 다양한 분야에서 핵심적인 에너지 저장 기술로 자리매김해왔다. 그러나 이러한 배터리의 성능은 –20 °C 이하의 저온 환경에서 급격히 저하되는 한계가 있다. 저온에서의 주요한 현상으로서 전극 내 리튬이온 확산 저하, 전하 전달 저항 증가, 전해질의 점도 상승 및 전도도 감소, 그리고 불안정한 전극–전해질 계면 형성 등 복합적인 문제가 발생한다. 이러한 요인들로 인해 동작온도 구간 이하의 저온에서 리튬이온배터리는 심각한 분극(polarization), 용량 손실, 사이클 수명 저하뿐 아니라 리튬 도금(Li plating)과 같은 안전성

*E-mail: baejh2k@gachon.ac.kr

문제까지 유발한다.

최근 전기차의 보급 확대와 더불어 북미, 유럽, 동북아 등 혹한 지역에서의 운용 수요가 급격히 증가함에 따라, 극한 저온 환경에서도 안정적으로 작동 가능한 리튬이온 배터리의 개발은 학문적·산업적 측면 모두에서 중요한 과제로 부상하고 있다. 이에 따라 전극 소재 설계, 전해질 조성 최적화, 계면 안정화, 고체 및 겔 전해질 도입, 외부 열 관리 기술 등 다각적인 접근법이 제시되고 있다.

본 논문에서는 저온 리튬이온 배터리의 주요 한계와 그에 대한 최신 연구 동향을 리뷰할 것이다. 구체적으로는 (i) 전극 소재 설계 전략, (ii) 전해질 및 첨가제 기반의 전도도 개선, (iii) 계면 및 SEI 제어 기술 등을 중심으로 분석한다. 마지막으로, 현재의 성과와 한계를 바탕으로 향후 연구 방향과 전망을 제시하였다.

2. 저온 환경에서의 근본적 한계

리튬이온 배터리는 현재 가장 상용화된 에너지 저장 시스템으로, 전기차(EV), 드론, 군수 장비, 우주 및 극지 탐사 등 다양한 응용 분야에서 광범위하게 활용되고 있다. 그러나 이러한 시스템의 신뢰성 있는 운용은 작동 온도 구간에 크게 의존한다. 일반적으로 상용 리튬이온배터리는 0–40 °C 범위에서 우수한 성능을 보이지만, –20 °C 이하의 저온에서는 출력 저하, 가용 용량 손실, 전압 지연, 심지어 안전성 문제까지 발생한다.[1)] 따라서 저온 성능 저하의 근본 원인을 체계적으로 규명하는 것은 향후 소재 및 시스템 설계 전략 수립에 있어 필수적이다.

2.1 전기화학적 반응 속도 저하

저온에서 가장 근본적인 문제는 전극 내에서의 리튬이온 확산 계수(Li^+ diffusion coefficient) [1]감소이다. 리튬이온은 전극 내 삽입/탈삽입 시 결정 구조를 따라 확산해야 하는데, 온도가 낮아짐에 따라 활성화 에너지 장벽을 극복하기 위한 동역학적 구동력이 부족해진다. 그 결과, 충·방전 시 반응 속도가 크게 늦어지고 과전압이 증가한다. 특히 흑연(graphite) 음극의 경우, 저온 충전 시 이온 확산이 지연되면서 표면에 금속 리튬이 석출(Li plating)되는 현상이 발생한다. 이는 단순히 가역용량의 감소를 넘어 전극 구조 손상, 전해질 분해, 수명 저하, 그리고 열폭주(thermal runaway)를 유발할 수 있어 심각한 안전성 문제를 야기한다.

최근의 리뷰 논문들에서는[1,2)] 리튬이온 배터리와 전기화학에너지기기가 저온 환경에서 직면하는 주요 문제들을 종합적으로 다루었다. 한 예로서 Luo et al.의 연구에서 리튬이온 배터리가 저온 환경(0 °C 이하)에서 직면하는 근본적인 문제와 성능 저하 메커니즘, 그리고 이를 극복하기 위한 기술적 접근을 종합적으로 다루었다.[2)]

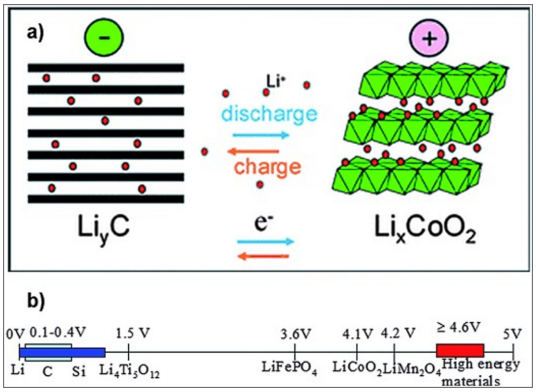

Fig. 1. a) The principle of operation of the first commercialized lithium-ion batteries. Lithium ions migrate back and forth between the anode and cathode through the electrolyte upon discharging/charging; electrons doing so similarly through the outer electrical circuit. b) Schematic diagram showing the relative working potential of typical electrode materials for lithium-ion batteries. [Copyright Royal Society of Chemistry. Permission obtained from Angew. Chem., Int. Ed.[1)]]

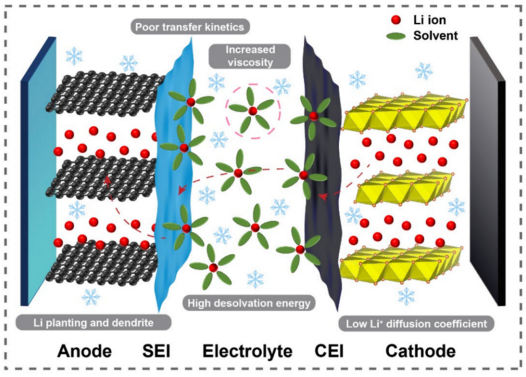

Fig. 2. Schematic diagram of the problems in low-temperature LIBs.[2)] [Open Access]

1 리튬이온 확산계수 DL는 농도 구배에 의해 일어나는 이온 농도의 시간 변화를 기술하는 비례상수로, Fick의 제2법칙 농도 $\frac{\partial C}{\partial t} = D_{Li}\nabla^2 C$ 으로 정의된다. 리튬이온이 배터리 내에서 얼마나 잘 이동하는지 나타내며 배터리의 성능을 결정하는 중요한 지표이다. 이 상수는 배터리 소재 뿐 아니라 온도에 의존하며 온도가 낮아질수록 값이 낮아진다.

저온에서는 전해질의 이온 전도도 감소, 전극/전해질 계면 저항 증가, 전해질의 점도 증가 및 이온 전도도 감소에 의한 이온 이동 속도 저하, 전극 내부 및 전극-전해질 계면에서의 리튬 확산 계수 감소 및 전하 전달 저항(R_{ct})과 계면 저항 상승으로 인해 출력과 수명이 크게 저하된다.

2.2 전해질의 물리·화학적 제약

상용 전해질은 주로 EC (ethylene carbonate), DMC (dimethyl carbonate), DEC (diethyl carbonate) 등 카보네이트계 용매와 $LiPF_6$ 염으로 구성된다. 상용 리튬이온전지 전해질은 보통 유기 카보네이트계 용매 혼합물에 $LiPF_6$ 리튬염을 용해한 형태로 구성된다. 용매로서 가장 대표적인 유기 카보네이트인 EC는 동결점이 높아 –20 °C 부근에서 고체화되며, 전해질 전체의 점도를 크게 증가시킨다. 점도 증가와 유전율 저하는 리튬염의 해리를 억제하고, 결과적으로 이온 전도도가 급격히 떨어진다.[2,3] 따라서 저온에서 리튬이온의 충방전 성능은 급격히 떨어질 수 밖에 없다. 또한, 저온에서는 전해질 내 용매-이온 상호작용(ion-solvent interaction)이 변형되어 Li^+의 용매화(solvation)[2] 구조가 안정화되고, 전극으로의 탈용매화(desolvation) 과정이 지연된다. 이 과정은 계면 전하 전달 저항(charge-transfer resistance)의 급격한 증가로 이어진다. 따라서 전해질의 물리적 특성과 화학적 반응성이 저온 성능의 중요한 병목으로 작용한다.

좀더 자세히 이 과정을 알아보자. 온도가 내려가면 용매의 유전율이 감소하고 점도는 상승하여, Li^+–용매 결합이 '안정화'되는 경향이 커진다. 동시에 자유 용매가 줄고 확산이 느려져 저온 전도도 저하와 직결되며, 전극 계면에서 Li^+가 용매/음이온으로부터 떨어져 나오는 데 요구되는 에너지가 커진다.[3]

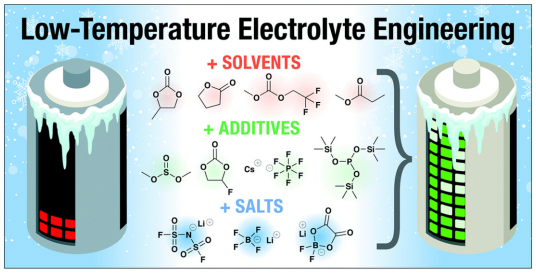

Fig. 3. Schematic of electrolyte engineering strategies for improved low-temperature performance. A typical LIB electrolyte contains lithium hexafluorophosphate dissolved in a mixture of ethylene carbonate and linear carbonates. However, incorporation of non-traditional solvents (top row, from left: propylene carbonate, gamma-butyrolactone, methyl [3,3,3-trifluoroethyl] carbonate, methyl propionate), additives (middle row, from left: dimethyl sulfite, fluoroethylene carbonate, cesium hexafluorophosphate, tris[trimethylsilyl] phosphite) and/or salts (bottom row, from left: lithium bis[fluorosulfonyl]imide, lithium tetrafluoroborate, lithium difluoro[oxolato]borate) can dramatically improve available capacity below 0 °C.[3] [Open Access. CCBY 3.0 license. Permission obtained from Royal Society of Chemistry].

2 용매 분자들이 리튬 이온을 둘러싸는 현상으로, 리튬 이온 배터리 성능에 매우 중요하다. 구조는 리튬 이온의 이동도에 직접적인 영향을 미친다. 용매화 구조가 적절하면 이온 이동이 원활해져 이온 전도도가 향상된다.

2.3 계면 및 SEI (Solid Electrolyte Interphase)의 불안정성

SEI (Solid Electrolyte Interphase, 고체 전해질 계면)는 리튬이온배터리가 최초 충전될 때 음극(-) 표면에 형성되는 얇은 고체 막이다. 이 막은 전해질의 첨가제와 음극재의 화학적 부반응으로 생성되며, 리튬이온은 통과시키지만 전자를 차단하여 추가적인 전해질 분해를 억제하고 리튬 이온이 음극재에 직접 닿는 것을 막아 배터리의 성능과 수명을 결정하는 중요한 역할을 한다.

SEI는 전자 차단(전기 절연)과 Li^+ 선택적 이동(이온 전도)을 동시에 담당해, 더 이상의 전해질 분해를 막고 충·방전의 가역성을 보장하는 수동화 층(passivation layer) 역할을 한다.[4,5]

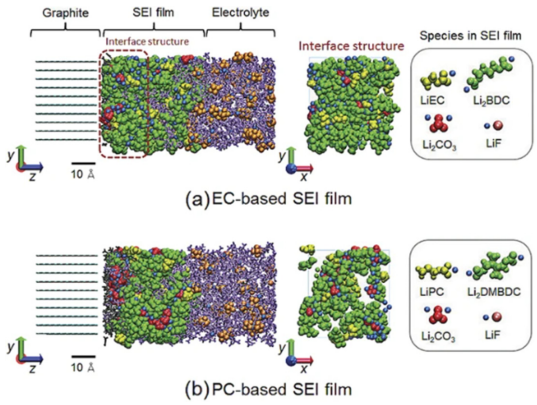

Fig. 4. Snapshots of the SEI films and electrolytes. Color scheme: SEI film green, Li+ blue, PF3 (C_2H_4, or C_3H_6) gray, EC (PC) purple, PF6− orange. The left panels show the side views while the middle and right ones show the front views of the interface structures in the SEI films (visualized in the depth $0 \le z \le 20$ Å of the view from the side of bulk electrolyte)[5] [Open Access. Original figure from the reference.[6] Permission obtained. Copyright: American Chemical Society].

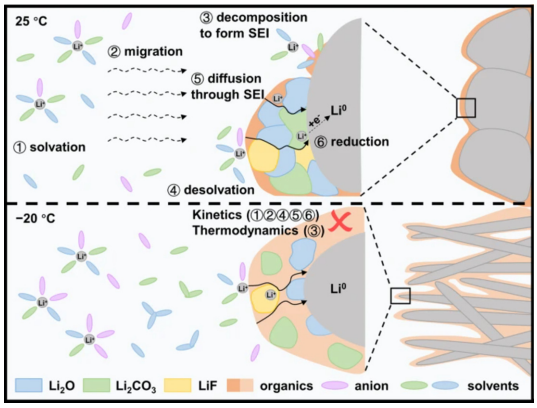

Fig. 5. Lowering the temperature not only slows down Li+ transport through the electrolyte and SEI layer, but also leads to incomplete decomposition of the electrolyte, generating SEI layers consisting of metastable intermediate products rich in organics. Therefore, Li metal is prone to grow as dendrites at the low temperature [open access].[7)]

저온 충전 시 전극 표면에서 형성되는 SEI는 상온 조건에서 보다 두껍고 저항성이 큰 불균일층으로 성장한다. 이는 저온에서 전해질 분해 반응이 불완전하게 일어나면서, LiF, Li_2CO_3, 유기 분해물 등 전도도가 낮은 물질들이 과도하게 형성되기 때문이다.

온도가 내려가면 전해질 반응 속도와 Li^+의 계면 통과(탈용매화·SEI 확산)가 크게 느려진 다. 그 결과, 용매·염의 분해가 상온처럼 충분히 진행되지 못하고 유기 중간체가 많이 남는 SEI가 형성된다. 실제로 −20 ℃ 등 저온에서 유기물·중간체가 많은(무기물 적은) SEI가 생겨 Li^+ 통로가 비효율적이 되고, SEI 저항(R_{SEI})이 지배적인 병목으로 커진다는 in-situ 분광/전자현미경·EIS 분석이 보고되어 있다.[7)]

저온에서는 리튬 공급·반응이 공간적으로 들쭉날쭉해 SEI가 국부적으로 더 두껍고 조성이 들뜬 모자이크 구조로 성장하기 쉽다. 극저온 분석과 임피던스 해석에서는 저온일수록 SEI가 두꺼워지고(즉 더 저항성으로 변함), 그 결과 전압분극이 커지는 경향을 관찰

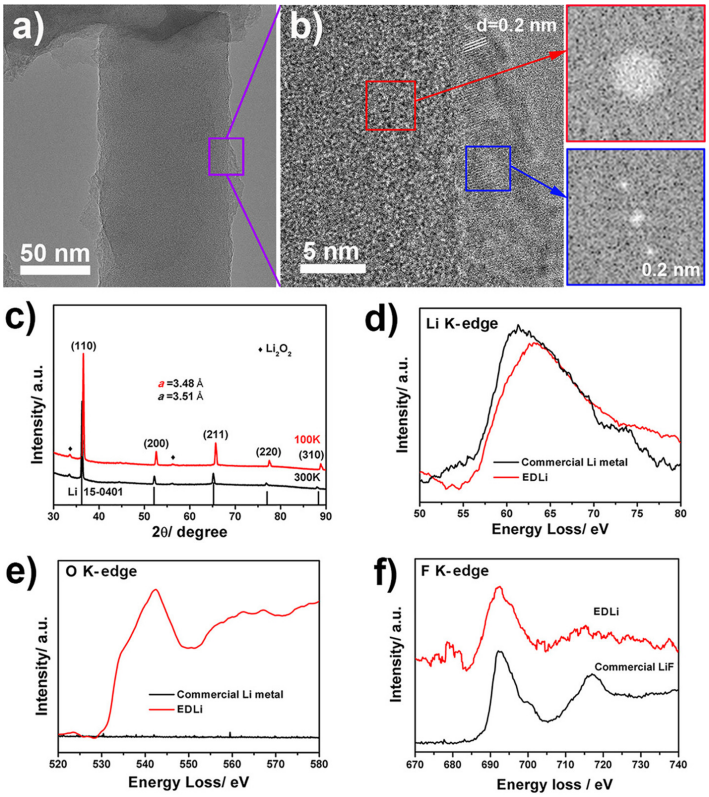

Fig. 6. Cryo-TEM (a) image and (b) its regional zoomed-in image with the bulk and surface FFT result of the EDLi using conventional carbonate electrolyte. (c) XRD comparison of the commercial Li metal powder at 300 and 100 K. EELS spectra comparison of the reference (commercial Li ribbon and LiF) to the EDLi in (d) Li K-edge, O K-edge, and (f) F K-edge .[9)] [Permission obtained. Copyright: American Chemical Society].

되었다.[8] 이 연구에서 얻은 지식은 “양질의 SEI” 형성 메커니즘을 이해하는 데 도움을 주고, 저온 전해질 개발에도 활용되었다. SEI를 연구하기 위한 극저온 TEM (cryo-EM)의 활용은 Meng[9] 과 Cui[10]가 이끄는 연구 그룹이 선도하였는데, Meng의 연구[9] 에서는 cryo-EM이 SEI의 민감한 화학 조성 및 공간 분포, 그리고 나노스케일 형상을 특성화하는 데 사용된 다른 기법들보다 더 우수하다고 보고하였다. 더 나아가 cryo-TEM은 전기화학적으로 증착된 리튬(EDLi)의 나노구조와 그 표면 SEI 막을 최초로 규명하였다.

결과적으로 저온에서 SEI의 이온 투과성이 저하되고, 전극 표면에서 전류 분포가 불균일해진다. 이러한 현상은 국소적 전류 집중을 유발하며, 심한 경우 리튬 덴드라이트(dendrite) 성장을 촉진한다. 덴드라이트는 단락(short circuit)을 발생시킬 수 있어 저온 리튬이온배터리의 신뢰성 확보를 어렵게 만드는 주요 원인으로 지적된다. 이 과정을 좀더 자세히 알아보면 다음과 같다.

저온에서는 전해질 점도 증가·유전율 저하와 함께, SEI가 LiF·Li_2CO_2·유기 분해물 등 저이온전도 상으로 두껍게 성장하기 쉽다. 이 조성 변화는 SEI의 계면 이온전도를 어렵게 하고, 결과적으로 계면 저항(R_{SEI}) 증가와 Li^+ 유속의 공간적 불균일을 초래한다. 특히 무기질 풍부하지만 과도하게 두꺼운 모자이크형 SEI는 채널 편차를 키워 특정 미세영역에 Li^+가 몰리는 조건을 만들며, 이는 저온일수록 두드러진다고 보고되었다.[11]

2.4 양극 소재의 구조적 제약

양극(cathode) 소재 또한 저온 성능 저하의 중요한 요인이다. 양극은 상온에서 높은 에너지 밀도를 제공하지만, 저온에서는 결정 구조 내 리튬 확산 장벽이 커지고, 전자 전도도의 부족으로 인해 전극 반응이 활발히 일어나지 않는다. 또한 저온에서 충·방전 속도가 느려짐에 따라 부분적인 산화환원 반응만 진행되며, 이 과정에서 구조적 불안정성과 산소 방출이 동반될 수 있다. 한편, 인산염계($LiFePO_4$) 및 폴리아니온계(polyanionic) 전극은 구조 안정성이 뛰어나지만, 전도성 부족과 낮은 Li^+ 확산계수로 인해 저온 출력 성능이 제한된다.

결과적으로 저온 환경에서 성능 저하는 단일 원인보다는 전극-전해질-계면의 복합적 상호작용에서 기인한다. 이를 다음과 같이 요약할수 있다.

전극 수준: 이온 확산 속도 저하 및 금속 리튬 도금

전해질 수준: 점도 상승, 이온 전도도 저하, 탈용매화 과정 지연

계면 수준: 저항성 SEI 형성 및 전류 불균일성 증가

양극 수준: 구조적 확산 장벽 및 반응 불완전성

따라서 저온 리튬이온배터리의 한계를 극복하기 위해서는 단일 요소 개선이 아닌, 소재 설계–전해질 조성–계면 공학–시스템 전략을 아우르는 다각적 접근이 요구된다. 이는 향후 저온 리튬이온배터리 연구의 핵심 방향을 정의하며, 이후 논의될 신규 전극 소재 설계, 전해질 혁신, 계면 안정화 기술 등의 필요성의 근거가 된다.

3. 저온 리튬이온 배터리를 위한 전극 소재

저온 환경에서 리튬이온 배터리의 성능 저하는 전극 소재의 물리·화학적 특성과 밀접하게 연관되어 있다. 전극 내 리튬이온의 확산, 전자 전도성, 계면 안정성은 모두 온도 의존적 특성을 보이므로, 극한 환경에서도 안정적으로 작동할 수 있는 전극 소재 설계는 저온 연구의 핵심 과제이다. 이하에서 저온 성능 저하를 극복하기 위한 소재 연구개발을 알아보자.

3.1 음극 소재(Anode Materials)

3.1.1 흑연(Graphite)

흑연은 상용 리튬이온배터리에서 가장 널리 사용되는 음극 소재 중 하나이다. 이는 흑연의 저가, 독성 없음, 높은 전기적 전도도, 안정적인 수명에 기인한다.[12,13] 저온에서는 리튬 도금(Li plating) 문제가 발생한다. 이는 저온에서 리튬이온 확산 속도가 저하되고, 삽입 반응보다 전극 표면에서의 환원 반응이 우세해지기 때문이다. 즉, 흑연 전극에서는 0 ºC 이하에서 충전 시 삽입(intercalation) 반응보다 표면 환원에 의한 금속 리튬 도금이 우세해지며 급격한 성능이 저하되고 안전성의 문제가 생긴다. 이 효과는 수 mV/K 수준의 온도에 따른 평형전위 이동으로 정량화되었고, 셀 실험과 시뮬레이션으로 검증된 바 있다. 흑연에서의 저온 리튬 도금 현상은 최근 2021년도 Lin et al.의 논문에서 자세히 다루었다.[14] 이러한 현상은 전극의 구조 손상뿐 만 아니라 전해질의 부반응, SEI 성장 가속화, 단락(short circuit) 등의 안전성 문제로 이어진다.

이를 해결하기 위해 다양한 전략이 연구되고 있다. 예를 들어, 탄소 기반 표면 코팅(CNT, 그래핀 층)과 인공 SEI 형성(FEC, $LiNO_3$ 첨가제)을 통해 균일한 Li^+ 삽입 경로를 제공하고 표면 반응을 안정화하는 연구가 보고되었다.[15–17] 천연 흑연에 비하여 인조 흑연은 높은 다공도를 갖고 있으며 이는 더 안정적인 SEI 층을 유도하는 물질과 그 위의 산소 그룹들로 인해 저온에서 더 유리하게 된다.[18] 2012년도의 저온에서의 흑연 연구에 따르면 다양한 흑연화도, 롬보헤드랄(rhombohedral) 상 함량, 그리고 비표면적을 갖는 흑연의 전기화학적 특성이 25 ºC와 –5 ºC에서 전기화학

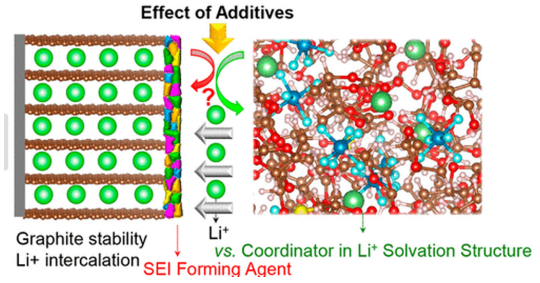

Fig. 7. Schematic showing effect of additives.[15] [Permission obtained from ACS]

적으로 조사되었을 때. 흑연화도의 수준과 롬보헤드랄 상 함량은 리튬 삽입/탈리(intercalation/deintercalation) 거동과 도금에 영향을 미쳤다.[12]

3.1.2 Ti 기반 소재($Li_4Ti_5O_{12}$, LTO)

LTO[19–22]는 스피넬 구조를 갖는 리튬이온전지 음극 소재로서, Li^+ 삽입/탈리 시 격자 변화가 거의 없는 '제로 스트레인(zero strain)' 특성이 가장 큰 장점이다. 한 셀 당 세 개의 Li^+가 삽입되어 이론 용량은 약 175 mAh g^{-1}에 달하지만, 이때 스피넬 상($Li_4Ti_5O_{12}$)에서 암염 상($Li_7Ti_5O_{12}$)으로의 상변환에도 격자상수 차이가 8.3595 Å→8.3538 Å로 미미하여 부피 팽창이 0.2%에 불과하다.[23–25] 이러한 특징으로 인하여 최근 LTO는 Li^+ zero strain 물질로 불리우며,[26] 흑연에 비하여 긴 수명 사이클, 높은 안전성, 우수한 저온 특성 및 높은 출력밀도로 차세대 음극 재료로 각광받고 있다.[23]

LTO는 저온 충방전에서도 흑연 대비 안정적인 충방전과 비교적 균일한 리튬 저장 반응을 보인다. LTO의 작동 전위는 약 1.55 V vs. Li/Li^+로 흑연(≈0.1 V)보다 높아, 충전 시 전해질 분해로 인한 SEI 형성이 적고 특히 리튬 덴드라이트가 발생하지 않는다는 점에서 큰 안전상의 이점이 있다. 이러한 특성으로 LTO 전지는 과도한 발열이나 리튬 석출 없이도 안정적인 충·방전이 가능하며, 높은 출력밀도와 우수한 저온 성능이 기대되는 소재이다.[2,23]

영하의 저온(0 ºC 이하, 예: –10~–20 ºC) 환경에서는 리튬이온전지의 전체적인 성능이 저하되지만, LTO 음극은 균일한 2상 반응을 통해 리튬 삽입/탈리가 지속적으로 가역적으로 일어나며 구조적 스트레스가 거의 없어 저온에서도 비교적 안정적인 거동을 보인다. 흑연 음극과 달리 LTO는 낮은 온도에서 조차 리튬이 표면에 석출되지 않고 입자 내부로 삽입되므로 반응의 균일성과 가역성이 유지되고, 덴드라이트 형성을 억제하여 저온 충전 안전성이 뛰어나다.[2] 그러나, 온

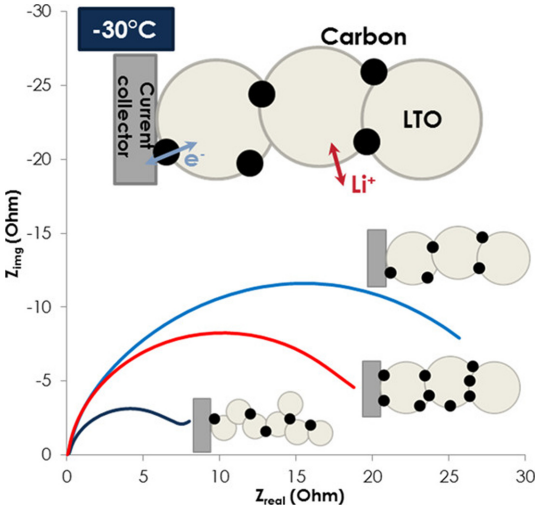

Fig. 8. The effect of particle size and electronic percolation on low-temperature power performance in the lithium titanate (LTO) cell.[20] [Open Access. Permission obtained. Copyright: American Chemical Society]

도가 내려갈수록 전해질 점도 증가와 계면 저항 상승으로 LTO 전극도 충·방전 용량 및 효율 감소를 피할 수 없다. LTO 자체의 전기전도도가 약 10^{-13} S·cm^{-1}로 낮고 Li^+ 확산계수도 10^{-9}–10^{-13} cm^2·s^{-1} 수준에 불과하여,[27] 저온에서는 분극 현상이 크게 증가하고 고율 성능이 제한된다.

이러한 LTO 의 저온 특성 한계를 극복하기 위하여 다양한 개선 전략이 보고되었다. 대표적인 전략으로서 나노구조화 접근법에 대해 좀더 자세히 알아보면 다음과 같다.

나노구조화: 현재 나노스케일의 다양한 티타늄 기반 음극이 연구되고 있다. 한 연구팀[20] 은 –30 ºC에서 LTO 입자 크기가 성능에 미치는 영향을 조사하여, 입자 크기가 작을수록 이온 수송 특성이 우수함을 밝혔다. Pohjalainen et al.의 한 연구에서는[28] 강밀링(intensive grinding)을 통해 입자 크기 0.5–5 μm의 LTO를 합성하여 유사한 경향을 확인하였고, –20 ºC, 1 C 조건에서의 용량 증가 약 30%를 보고하였다.

3.1.3 실리콘 및 주석(Si, Sn)

실리콘(Si)과 주석(Sn) 기반 음극은 리튬과 합금을 형성하여 각각 ~4,200 mAh/g 및 ~994 mAh/g의 높은 이론용량을 제공하지만, 상온 대비 –20 ºC 이하의 저온에서는 용량이 급격히 감소한다.[29–31]

한 보고에 의하면, 실리콘 음극은 20 ºC에서 약 1000 mAh/g의 방전용량을 내지만 0 ºC에서는

440 mAh/g로 떨어지며, 주석 음극도 –10 ºC에서 ~680 mAh/g이던 것이 –40 ºC에서는 ~250 mAh/g까지 감소한다.[32)]

이러한 급격한 성능 저하는 이들 음극 특유의 약 300%에 달하는 부피 팽창에 따른 입자 균열 및 구조 붕괴가 저온에서 더욱 악화되기 때문이다.[29,32)] 낮은 온도에서는 리튬 이온 확산과 전자 전달의 속도가 느려(반응 속도의 Arrhenius 거동)지며[3], 팽창/수축에 의한 SEI 재형성 등 계면 부반복반응이 가속되어 사이클 용량 감쇠가 심해진다.

특히 저온(–20 ºC 이하)에서는 과도한 부피 팽창으로 인한 계면 균열 및 SEI 불안정이 발생하여, 전해액 분해 및 부반응이 증가한다.

저온 조건에서의 리튬이온배터리 성능을 좌우하는 또 다른 핵심 요인은 심각한 리튬 석출(Li deposition)이다. 온도가 상온(RT)에서 하강하면 흑연의 리튬화(lithiation) 전위가 금속 리튬 석출 전위에 근접하고, 동시에 석출의 핵생성 장벽이 층간 삽입(intercalation) 장벽보다 낮아지므로, 흑연 층간으로의 삽입보다 표면 석출이 상대적으로 우세해진다. 이러한 저온에서의 리튬 덴드라이트 형성과 증식에 대해 Corey 등[33)] 이 체계적으로 연구했으며, 단락 시간(원문 기호), 온도(T), 덴드라이트 형태 간의 복잡한 상관관계를 설명하는 다음의 관계식을 제안하였다.

$$t_{sc} = t_i f(T) + \frac{1}{v_d f(i, T, morphology)} + morphology\ f(T)$$

수식 (1) An equation to show relationship between short-circuit time (tsc), temperature (T), and dendrite morphology. l is the distance between electrodes, i is the applied current, v_d is the ionic mobility and T is temperature.[33)]

이 식에 의하면 핵생성(nucleation) 시간과 성장 속도는 주로 이온 이동도와 전기장의 크기에 의해 결정된다. 반면, 단락에 이르기까지의 시간은 덴드라이트의 형태변화—그리고 그에 따른 성장 속도 변화—에 크게 좌우되며, 온도에 따라서도 달라진다. 아울러 이 식 에는 SEI 층이 덴드라이트 형태에 미치는 영향이 포함되어 있지 않다.[33)]

위와 같은 저온 취약 요소를 보완하기 위해 구조 설계, 복합화, 계면 제어 측면에서 다양한 접근법이 연구되고 있다. 주요 전략과 –20 ºC급 저온 성능에 미치는 효과는 다음과 같다:

• 나노구조 설계: Si 입자의 나노화와 구조 설계를 통해 부피 팽창에 따른 기계적 스트레스를 완화하는 전략이다.[2)] 나노미터 크기의 Si 입자나 가운데가 비어 있는 구조(hollow), 코어–셸(core–shell) 형태로 설계된 Si 은 내부에 여유 공간을 확보하여 팽창을 흡수하고, 팽창/수축 시에도 구조적 무결성을 유지할 수 있다.[2,30)] 예를 들어 core-shell 형태의 Si 나노입자는 껍질 내부에서 Si가 팽창해도 외부 SEI와 직접 접촉하지 않도록 함으로써 SEI 파괴를 줄이고, 전해질 부반응을 억제한다. 나노구조화된 S은 또한 입자 당 리튬 확산 거리가 짧아 저온에서 확산 지연을 상쇄하고, 표면적이 커서 계면 반응을 균일하게 진행시킬 수 있다. 그 결과 저온 충·방전 시의 가역 용량과 수명이 향상된다. 실제로 한 연구에서는 나노구조 Si 음극이 –30 ºC에서 약 600 mAh/g 이상의 높은 용량을 유지한 반면, 마이크로미터 크기 Si 입자는 저온에서 급속히 용량이 감소하였다.[2)] 이처럼 나노구조 설계를 통해 저온 사이클 안정성과 쿨롱 효율을 개선할 수 있다.

• 탄소 복합화(탄소 매트릭스 복합구조): Si을 전도성 탄소 재료와 복합화하여 구조적·전기적 보강을 하는 전략이다. 대표적으로 Si 입자를 탄소 나노튜브(CNT), 그래핀 또는 탄소 나노입자 매트릭스와 혼합/코팅함으로써, Si의 팽창을 탄소 구조물이 기계적으로 완충하고 전기 전달 통로를 제공할 수 있다.[34–42)] 탄소는 저온에서도 전기 전도도가 높아, Si 입자 주변에 지속적인 전자 통로를 확보해 줌으로써 저온에서의 전극 반응 저항을 낮춘다. 또한 탄소 네트워크가 팽창하는 Si 입자를 물리적으로 묶어주어 입자 분쇄와 활성물질 탈리가 줄어들고 SEI 재(再)형성도 감소한다.[43,29,44–46)] 이러한 Si–C 복합 음극은 순수 Si나 흑연보다 저온 성능이 뛰어난데, 예를 들어 Si를 10% 첨가한 흑연 복합 음극은 –20 ºC에서 순수 흑연 대비 높은 용량을 발휘하면서 내부 저항 증가를 억제하여 출력특성이 개선되었고,[47)] –40 ºC에서도 개질된 CNT 복합 전극은 약 180 mAh/g의 용량을 유지한 반면 상용 흑연 전극은 거의 작동을 멈춘 사례가 보고되었다.[48,30)] Si 첨가로 음극의 작동 전위가 다소 상승하여 리튬 석출을 지연시키는 효과도 있으며,[47)] 전반적으로 저온 충·방전 효율 및 용량 유지율이 향상된다.

• 계면 안정화 코팅 및 인공 SEI 형성: Si 입자 표면에 보호 코팅 층을 형성하거나 전해질 첨가제를 통해 안정적인 SEI를 인위적으로 형성하는 전략이다. Si 활성물질 표면에 얇은 산화물이나 탄소 코팅을 입히면, 팽창 시에도 SEI와 직접 접촉하는 계면이 감소하

3 속도상수나 확산계수 같은 동역학 파라미터가 온도의 함수로 지수(exponential)적으로 감소/증가하는 것을 말한다. $k(T) = Ae^{-E_a/RT}$, $D(T) = D_0 e^{-E_{a,D}/RT}$ 처럼 활성화에너지 E_a를 넘어야 하는 과정(리튬 이온의 격자/전극 내, 전해질 내 이동, 계면에서의 탈용매화 및 전자 이동)이 온도가 내려갈수록 급격히 느려진다.

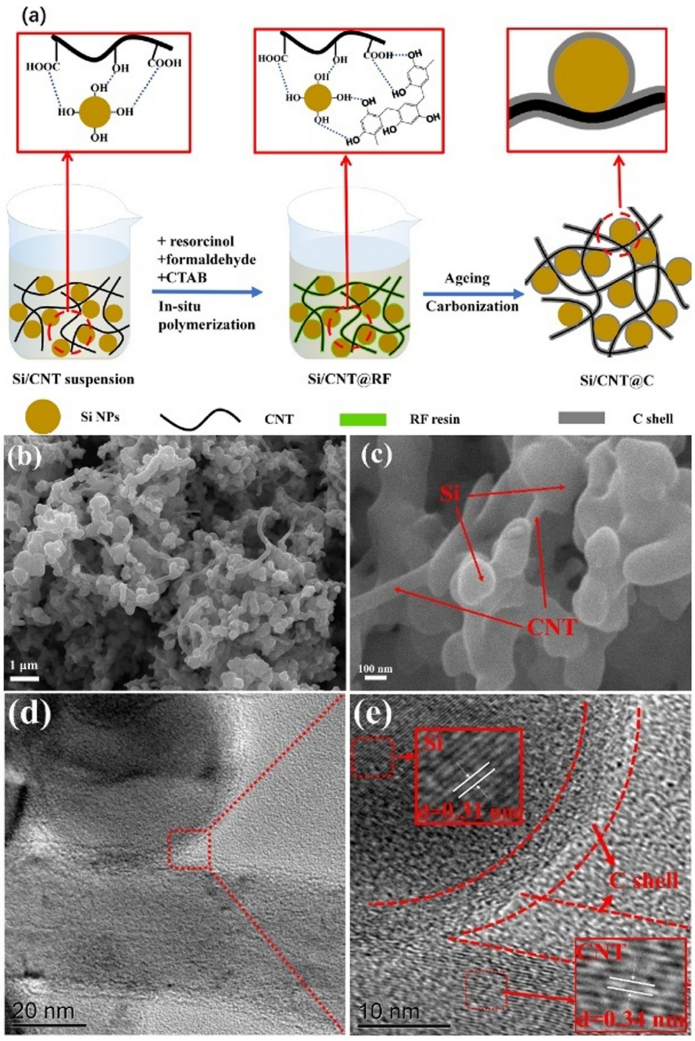

Fig. 9. (a) Schematic illustration of the fabrication process, (b,c) SEM images, (d) TEM image, and (e) HR-TEM image of Si/CNT/C composite.[36] [Open access)].

고 구조적 지지가 형성되어 SEI 층의 안정성이 높아진다. 예를 들어 Al_2O_3, TiO_2 등의 나노 코팅이나 탄소 피복은 Si 표면에서 전해질 분해를 억제하고 SEI 재(再)형성을 줄여주는 효과가 있다.[49] 한편, 전해질 첨가제를 활용하여 질적으로 향상된 SEI를 얻을 수 있다. Fluoroethylene carbonate (FEC)는 Si 음극 전해액에 널리 사용하는 첨가제로, 분해되며 LiF와 폴리머 성분이 풍부한 SEI를 형성하여 기계적으로 강하고 이온전도도가 높은 보호막을 제공한다.[50] FEC로 형성된 LiF 함유 SEI는 저온에서 계면 저항 증가를 억제하고 전해질 분해를 줄여주어, –20 ºC에서도 비교적 높은 리튬 이온 전달성을 유지한다. 또한 Vinylene carbonate (VC) 첨가제는 고분자 방식으로 SEI를 형성하여 전해질의 지속 분해를 막아주는 역할을 하며,[50] $LiNO_3$ 첨가제는 리튬 금속 음극 보호에 활용된 예처럼 Si 음극에서도 질소 함유 리튬화합물(LixNyOz 등)이 섞인 무기질이 풍부한 SEI를 형성시켜 주어 계면을 강화한다. 예를 들어 VC와 $LiNO_3$를 병용한 연구에서는 SiO 음극에서 계면 반응 속도가 향상되고 사이클 안정성이 크게 개선되어, –20 ºC급 저온에서도 160사이클 동안 94.5%의 용량 유지율과 99.8%의 높은 쿨롱 효율을 달성하였다.[51] 이처럼 계면 제어형 첨가제는 저온에서 문제가 되는 리튬 석출과 SEI 불안정을 완화하여 장수명 저온 성능을 구현하는 데 필수적인 역할을 한다.

3.1.4 **탄소계 신소재** (MXenes, **그래핀** (Graphene) **및** Doped Carbon)

MXene(Ti_3C_2Tx, 맥신), 그래핀, 이종원자 도핑된 다공성 탄소 소재는 저온 리튬이온배터리의 차세대 음극으로 주목받고 있다. MXene은 높은 전도성과 표면 작용기를 통해 계면 안정화를 유도할 수 있으며, 그래핀은 2D 전도성 네트워크를 제공해 전자 이동성을 향상시킨다.[52)]

MXene (Ti_3C_2Tx)는 2차원 구조의 금속 카바이드로서 금속 수준의 높은 전기 전도도(보고된 값 ~10,000 S/cm) 와 –O, –OH, –F 등의 풍부한 표면 종단기(Tx)를 지니는 것이 특징이다. 이러한 특성은 저온 환경에서 전극/전해질 계면의 안정성과 리튬이온 수송에 유리한 효과를 준다. 우수한 전도성은 저온에서도 전자 이동을 원활하게 하여 극화(polarization) 현상을 완화하고, 다량의 극성 표면기는 전해질과의 습윤성을 높여 Li^+의 계면 통과를 촉진하며 안정적인 SEI 형성에 기여한다. 그 결과 MXene을 첨가하거나 코팅한 음극은 리튬이온의 균일한 삽입/석출을 유도하여 저온에서 수지상 리튬 형성을 억제하고, 계면에서의 Li^+ 탈용매화 에너지 장벽을 낮춤으로써 낮은 온도에서도 양호한 동작을 보인다. 예를 들어 MXene 나노시트를 흑연 음극 표면에 도입한 복합 전극은 –20 ℃에서 93%의 용량 유지율(1200 사이클 후)을 나타내어, 동일 조건의 흑연전극(약 43%) 대비 크게 향상된 수명을 보였다. 이러한 MXene의 에너지 저장 특성은 Gogotsi와 Anasori의 리뷰(2019)에서도 상세히 논의 된 바 있다.[52)]

2차원 나노탄소 소재인 그래핀은 하나의 원자층 두께를 갖는 평면상의 탄소 시트로서 탁월한 전기전도성과 기계적 강도를 지닌다. 전극 내에 소량 첨가된 그래핀은 연속적인 2D 전도 네트워크를 형성하여 저온에서도 전자 이동 경로를 확보하고 전도도를 높여준다. 이를 통해 낮은 온도에서 충·방전 시 증가하는 저항을 보상하고, 활성 물질 입자 사이의 전기적 연결성을 유지함으로써 구조적 안정성을 향상시킨다.[53)] 최근 한 연구는 rGO(환원 그래핀 산화물)를 전도 첨가제로 사용한 경우의 성능 향상 관련 결과를 보고한 사례이다. 첨가된 rGO가 전자 전도도를 높임으로써 전체 전극의 저항 저하 및 수명 안정화에 기여할 수 있다는 내용을 포함하고 있다.[54)]

이처럼 그래핀 도입으로 형성된 다차원 전도망은 저온 작동 시 전자의 원활한 이동을 보장하고 전극 팽창/수축에 탄성적으로 대응하여, 결과적으로 저온 사이클 수명과 출력 특성을 개선한다. 질소 도핑 다공성 탄소와 같은 이종원소 도핑된 다공질 탄소는 구조적 결함과 활성 중심(site)을 인위적으로 도입함으로써 저온 전지 성능을 높이는 전략이다. 탄소 격자에 질소 등을 도핑하면 층간 거리가 확대되고 국부적으로 극성 결합(C–N 등)이 형성되어, 리튬이온이 낮은 온도에서도 보다 쉽게 흡착·삽입될 수 있다.

이때 생성된 결함부위들은 리튬의 반응 활성점을 제공하여 전기화학적 활성도를 높이고, 다공성 구조는 전해질과의 접촉 면적을 증가시켜 Li^+ 확산 경로 단축 및 거동 향상에 기여한다.

Li et al.의 2025년 연구에서는 질소 도핑과 결함 공공 설계를 결합한 탄소 기반 전극의 합성과 특성 분석을 다뤄졌다. 이때 도핑된 탄소 내에서 결함이 도입되고 층간격이 조절되었고 나트륨 전지 음극의 수명이 향상되었다.[55)]

또한 탄소 재료 내에 의도적으로 도입된 결함/공공(vacancy)들은 리튬 이온의 이동 경로를 활성화하여, 저온에서 저하되기 쉬운 이온 확산 계수를 높이고 전하 전달 저항을 감소시키는 것으로 보고되었다.[56)]

3.1.5 **음극 활물질 함량 조절을 통한 음극소재 저온 특성 향상**

최근 음극 활물질 함량 조절을 통하여 –20도 이하의 온도에서 음극소재의 저온 특성을 향상시키려는 연구가 진행되고 있다. 최근 Baskoro et al.의 최신 연구를 예로 보면,[57)] 흑연 함량을 10%부터 80%까지 달리한 여러 전극(G10, G20, ... G80)을 슬러리 캐스팅 법으로 제조하고, 흑연이 전혀 없는 전극(SP80)을 대

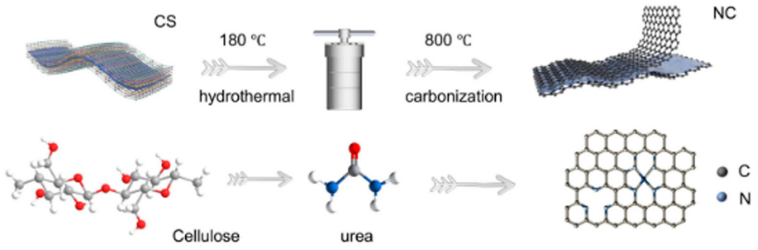

Fig. 10. Schematic illustration of the synthesis process for water-thermal-assisted nitrogen-doped hard carbon materials [open access].[55)]

조군으로 포함하였다. 이 연구결과, 흑연 함량이 낮은 전극의 성능이 크게 향상되었다. G10 (흑연 10%) 전극은 –20 ºC의 낮은 온도에서도 약 1100 mA·h/g의 용량을 유지하여 실온 대비 약 50%의 성능을 보여주었는데, 이는 보도 당시까지 보고된 –20 ºC 작동 음극 중 최고 수준이다. 상용 흑연 음극의 저온 특성 저하 문제를 개선하기 위해 흑연에 소량의 주석(Sn)을 첨가하거나 표면에 증착하여 활성물질 조성을 조절한 연구도 보고되었다.[58] 이 연구에서 20 ºC에서 –30 ºC까지 온도 범위에서 반복 충방전 및 속도 특성을 평가한 결과, 주석 첨가 복합 전극은 순수 흑연 대비 저온 용량이 크게 향상되었다. 특히 주석을 균일 코팅한 전극은 –30 ºC에서 152 mAh/g의 방전용량을 달성하여, 주석 분말을 혼합한 경우의 94 mAh/g보다도 높았다. 주석은 저온에서 리튬 이온의 탈용매화(desolvation)를 촉진하고 전극 전도도를 높여주어 전극의 극화를 줄일 수 있다. 이 외에 흑연 구조를 팽창흑연으로 구조 최적화하고 그 사이에 나노 크기 주석 입자를 분산시켜 저온 성능을 높인 연구,[59] 주석-안티모니 합금(SnSb) 기반의 높은 용량 활물질에 리튬 티타늄 산화물($Li_4Ti_5O_{12}$, LTO)을 혼합(구성비 조절)하여, 저온에서의 충·방전 속도 성능과 수명을 개선하고자 한 연구,[60] 흑연 대비 실리콘 음극재의 저온 성능을 비교한 연구로서, 바인더 없는 실리콘 단일구조 음극을 제작하여, 동일한 조건의 흑연 복합전극과 0 ~ –30 ºC 범위에서 전기화학적 성능을 비교 실험한 연구[30]가 보고되었다.

3.2 **양극 소재** (Cathode Materials)

저온 환경에서의 리튬이온 배터리 성능 저하는 음극뿐만 아니라 양극 소재의 구조적·전기화학적 한계에도 크게 영향을 받는다. 양극은 충·방전 과정에서 리튬이온 확산 경로와 전자 전도성을 동시에 확보해야 하지만, 낮은 온도에서는 이러한 특성이 크게 제한된다. 따라서 저온 작동에 적합한 양극 소재의 설계 및 개질 전략은 필수적 연구 분야로 주목받고 있다.

이를 좀더 자세히 알아보면, 상기한 바와 같이 리튬이온 배터리는 0 ºC 이하의 저온 환경에서 용량 감소와 출력 저하, 사이클 수명 악화 등의 문제가 두드러진다. 일반적으로 전해액 점도 증가나 흑연 음극의 리튬 도금 등을 주요 원인으로 꼽지만, 양극 소재 또한 저온 성능 저하의 중요한 요인이다. 상온에서는 높은 에너지 밀도를 발휘하는 양극 재료들(대표적으로 니켈-코발트-망간(NCM) 및 니켈-코발트-알루미늄(NCA) 계열의 층상 산화물)도, 낮은 온도에서는 내부 리튬 이온 확산과 전자 전달 속도가 크게 떨어져 전체 전지 반응을 제한하게 된다. 이하에서 양극 주요 소재에서의 저온 특성 향상연구를 상술해보자.

3.2.1 **층상 전이금속 산화물** (NCM, NCA)

니켈-코발트-망간(NCM), 니켈-코발트-알루미늄(NCA) 계열은 높은 에너지 밀도로 EV 응용에 필수적이다. 그러나 저온에서는 리튬 확산 장벽 증가, 전자 전도성 부족, 부분적인 산화환원 반응 등이 문제가 된다.[2,13] 이를 개선하기 위해 Mg, Al, Ti 도핑과 표면 코팅(Al_2O_3, ZrO_2, CNT)이 적용되며, 전극 구조 안정성과 계면 전도성이 향상되는 결과가 보고되었다.[61,62]

최근의 관련 연구들을 종합해 보면 다음과 같다.

도핑(Doping): Mg, Al, Ti 등의 이종 원자를 도입하여 결정 구조의 안정성을 강화하고, 리튬 확산 경로를 최적화하는 연구가 보고되었다. 2022년의 Reissig의 연구[62]는 은 Ni-rich 계열 양극에 대해 내부 도핑(예: Zr 등)과 표면 코팅을 병용하는 전략이 구조 안정성, 사이클 수명, 계면 저항 저감 등에 미치는 영향을 체계적으로 분석하였다. 특히 상용 재료에서 일반적으로 사용되는 도핑 원소인 Zr과, Li_2WO_4 및 WO_3의 효과적인 표면 코팅을 조합한 시스템을 대상으로, 다양한 소재 공정 조건이 구조적 파라미터와 전기화학적 성능에 미치는 영향을 중심으로 니켈-코발트-망간(NCM)–흑연 전지에서 그 특성이 조사되었다.

표면 코팅(Coating): Al_2O_3, ZrO_2, $LiNbO_3$ 등의 산화물 코팅은 전극–전해질 계면에서의 부반응을 억제하고 전하 전달 저항을 감소시킨다. Norino 의 연구[63]는 Lithium niobate ($LiNbO_3$)에 의한 고체 전해질 황 계열 전지의 저온 특성 향상을 보고한 것이다. 이 연구에 따르면, $LiNbO_3$ 코팅이 없는 경우 대비 저온에서 방전 용량이 더 높고, EIS 분석에서 Li 삽입/탈삽입 관련 계면저항이 온도 전 범위에서 크게 감소하였다. Li_2ZrO_2 코팅에 의해서는 –20 ºC 용량 유지율 73.8%, 저온 성능과 열적 안정성 개선 보고가 있었다.[64]

저온에서의 향상은 아니지만, Li_2ZrO_3 코팅 (NCM622) 에 의해서 코팅 조성/탄산염 함량을 제어해 계면 열화·가스 발생 감소가 보고되었는데 이 는 저온에서의 특성향상에도 적용가능할것으로 보인다.[65]

수 nm Al_2O_3를 전극 그대로 ALD로 입히면 장기적인 임피던스 증가 억제 및 수명 개선(EIS/분극으로 확인)이 보고되었는데. 이것도 저온 특성 향상은 아니지만 임피던스 증가 억제 메커니즘을 제시해 저온에서도 적용 가능할 것이다.[66]

전도성 복합화: 탄소나노튜브(CNT), 그래핀, MXene 등을 도입하여 전극 내 전자 전도 경로를 확보하고, 저온에서도 높은 출력 특성을 유지하는 연구가 제안되었다. 나노소재의 대표격인 CNT의 적용을 살펴보면, LFP 입자에 탄소 코팅 + CNT 도전 네트워크를 더해 고율·저온 성능 동시 향상을 달성하였는데 저온

에서 분극 감소·계면 안정화가 원인으로 제시되었다.[67] 바인더-프리 Li4Ti5O12 (LTO) 기반 리튬이온전지 설계로 저온 특성 향상을 보고하였는데 [68] 저온에서의 비정상적 분극 억제가 원인으로 제시되었다. 그래핀을 저온 특성 향상에 적용한 최근 연구로는 LFP@C/rGO 복합[69], LFP/rGO 코팅 복합[70] 연구가 있는데, LFP@C/rGO 복합[69]의 연구에서는 rGO 시트로 입자 간 3D 전도 네트워크를 구성해 –20 ºC, 1 C에서 108 mAh g^{-1} 확보가 보고된 바 있다.

3.2.2 **인산염계 및 다이폴리 음이온계** ($LiFePO_4$, $Li_3V_2(PO_4)_3$ **등**)

인산염계의 대표적인 양극 소재$LiFePO_4$는 구조적 안정성이 뛰어나 극한 환경에서도 안정적인 성능을 보인다. 그러나 낮은 전기 전도도와 구조 내 일차원 Li^+ 확산 경로로 인한 낮은 Li^+ 확산 계수로 인해 저온 출력 성능이 제한된다.[71–74] 이를 보완하기 위해 탄소 코팅, 전도성 복합화, 금속 도핑 등이 연구되었다.[75–78] $Li_3V_2(PO_4)_3$와 같은 다이폴리 음이온계 소재 역시 높은 전압 특성을 보이나, 병목현상으로 인한 동일한 Li^+ 확산성 문제를 갖는다.[79,80]

인산염계 양극 연구에서 이를 극복하기 위한 전략은 다음과 같다.탄소 코팅(Carbon coating): 전극 입자 표면을 얇은 탄소 층으로 코팅하여 전자 전도도를 개선하고, 저온에서도 용량 유지율을 향상시킨 사례가 다수 보고되었다. 초기의 탄소 코팅 LFP 연구는 –40 ºC에서도 유의미한 용량 확보가 가능함을 보고하였고,[81] 코팅 전구체와 함량 최적화를 통해 탄소 코팅의 두께와 균일성을 최적화여 –20 ºC 성능을 추가로 개선하는 전략이 보고되었다.[75]

저온에서의 성능 향상을 직접적으로 다룬 연구는 아니지만. 최근 2023년 Guo et al.의 연구에서는 저온 탄소화 공정을 통해 LFP입자 표면에 균일한 탄소층을 형성하고, 입자 크기 및 표면 구조를 변화시켜 전기화학적 특성이 달라지는 결과를 보고하였다. 이러한 접근은 저온 환경에서의 성능 향상에도 적용 가능성이 있을 것으로 보인다.[82]

나노화(Nanostructuring): 리튬이온배터리의 저온 특성을 향상시키기 위하여 소재면에서 좋은 방법은 소재의 나노화이다. Li^+ 수송 지연을 개선하고 계면 반응성을 향상시키기 위해, LFP 입자 크기를 줄여 입자 내 Li^+ 확산 경로를 단축시키고 확산 시간이 크게 감소시켜, 증가한 비표면적으로 계면 전하 이동 반응 속도를 높이는 전략이 활용된다. 이와 관련하여, LFP 양극재의 전기화학적 성능은 탄소 코팅보다 입자 크기에 더 크게 영향을 받으며, 입자 크기 감소가 전극 저항을 줄이고 성능을 향상시킨다고 보고되었다.[83] 이후, Huang et al.의 연구에서 80 nm 직경을 가지는 nano-LFP에 균일한 탄소 코팅을 하여 –20 ºC 에서도 120 mAh g^{-1} 이상의 방전 용량과 500사이클 후 97% 이상의 용량 유지율을 달성했음을 보고하였다.[84]

전도성 복합화(Composite design): LFP를 CNT, 그래핀, MXene 등 고전도성 소재와 복합화하여 3차원 전도 네트워크를 구축함으로써 전도도를 높이고, 저온에서 높은 출력 특성을 유지할 수 있다. 탄소 소재를 이용한 연구가 다수 보고되었는데,[85,67,86] 그 중 LFP/그래핀 복합화를 이용한 한 연구에서는 저온에서 Li^+ 확산이 제한되어, 합성 방법에 따른 결정 미세 구조 차이가 저온에서의 성능을 좌우하는 핵심 요인이라고 보고하였다.[87] 이는 복합화에 사용되는 고전도성 소재의 종류뿐 아니라, 복합화 합성 방법 자체가 성능에 유의미한 영향을 미친다는 점을 시사한다.

비탄소 고정도성 소재를 이용한 연구에서, LVP-modified LFP 복합 소재는 –20 ºC에서도 118.4 mAh g^{-1}의 높은 방전 용량을 유지하며 우수한 저온 성능을 나타내었으며[88], Ti_3C_2 MXene을 이용한 LFP/MXene 복합 소재를 이용한 연구에서는 –40 ºC 저온에서 133 mAh g^{-1}의 용량을 보고하였다.[76]

상기한 바와 같이 $Li_3V_2(PO_4)_3$ (LVP)와 같은 다이폴리 음이온계(polyanionic) 전극은 높은 작동 전압과 구조 안정성을 제공하지만, 역시 저온에서의 전기 전도도와 이온 확산도가 낮다. 이러한 한계를 극복하기 위해 다음과 같은 전략을 사용한다.

금속 도핑: 전하 균형 및 구조 안정성을 강화하여 병목 현상을 완화하고 리튬 확산 특성을 향상시킨다. Cheng et al.의 한 연구에서는 Bi를 도핑 하여 구조 안정성, 전자 및 이온 전도성을 향상시켜 저온(–20 ºC)과 고속 충방전 조건에서도 우수한 전기화학적 성능을 (104 mAh g^{-1}) 확인하였다.[89] Ru와 Cl을 공동 도핑 하여 전자 전도도와 리튬 이온 확산 저항 감소를 달성한 LVP는 –40 ºC에서 저온에서도 안정적인 성능을 유지하였다.[90]

탄소/그래핀 네트워크 복합화: 입자 간 3차원 전도 경로를 구축해 전자 전도도을 개선하여 저온에서의 분극을 줄이고 전기화학적 반응을 가속한다. 예를 들어, LVP/rGO 복합 소재는 LVP의 전기 전도성과 구조 안정성을 향상시켜 저온에서도 우수한 배터리 성능을 발휘할 수 있게 하였고,[91] CNT와 복합한 LVP는 –20 ºC에서 116.2 mAh g^{-1}의 용량을 보고하였고 300회 충방전 후에도 97% 용량을 유지하였다.[92]

계면 안정화: 표면 코팅을 통해 전해질 분해 억제 및 CEI 안정화를 달성하는 연구도 활발히 진행 중이다. LVP 양극 소재에 YPO_4와 탄소를 이중 표면 코팅을 진행하여 –40 ºC에서도 성능을 안정적으로 유지

하는 것이 보고되었으며, 코팅에 의해 계면 저항과 충전이동저항이 감소함이 EIS로 확인되었다.[93)]

3.2.3 기타 유망 양극 소재

양극 소재의 저온 성능을 좌우하는 핵심 요건은 3차원(3D)에 가까운 Li^+ 확산망과 낮은 활성화에너지, 충분한 전자 전도성 혹은 CNT, 그래핀, MXene 등과의 전도성 네트워크 형성 용이성, 계면 안정성(낮은 CEI/CT 저항), 구조적 안전성이다. 이에 따라, 나노구조화(입자 미세화·다공화·코어–셸)와 전도성 복합화(CNT/그래핀/MXene·MOF 유래 탄소)·표면 코팅을 결합한 멀티스케일 설계가 저온에서의 분극과 확산 병목을 효과적으로 완화할 수 있다. 즉, 저온 리튬이온 배터리의 양극 개발은 단순히 새로운 물질 도입에 국한되지 않고, 소재 구조 최적화와 계면 공학을 통합한 설계가 필요하다.

이 관점에서 유명한 양극 소재는 다음과 같다.

스피넬계 양극 ($LiMn_2O_4$): 저비용, 친환경적 특성을 가지지만 Mn 용출 문제와 구조적 불안정성 때문에 저온 성능이 제한적이다. 이를 해결하기 위해 도핑[94)] 및 표면 코팅[95)] 연구가 진행되고 있다.

고전압 양극 ($LiCoPO_4$, $LiNiPO_4$ 등): 높은 에너지 밀도를 제공하지만, 저온에서 심각한 전자/이온 전도성 저하와 계면 불안정성을 보인다. 이를 완화하기 위해 표면 코팅과 CEI제어, 전해질과의 상호작용을 개선하는 표면 공학 전략이 연구되고 있다.[96,97)]

3.3 전해질 (Electrolytes)

상기한 바와 같이 상용 리튬이온전지 전해질은 용매 혼합물과 $LiPF_6$ 리튬염으로 구성되는데, 용매계는 리튬염 해리를 돕는 사이클릭 카보네이트(대표적으로 EC, ethylene carbonate)를 소량 포함하고, 점도를 낮추어 이온 이동성을 높이기 위해 선형 카보네이트(DMC, dimethyl carbonate; DEC, diethyl carbonate; 경우에 따라 EMC, ethyl methyl carbonate)를 주용매로 배합한다. 혼합비는 제조사·용도에 따라 다르지만 EC 약 10–30 vol% + (DMC/DEC/EMC) 70–90 vol% 조합이 흔하며, 염 농도는 대개 1.0 $mol \cdot L^{-1}$(≈0.8–1.2 M 범위)로 설정된다. $LiPF_6$는 높은 이온전도도, 알루미늄 집전체 부식 억제, 흑연 음극에서의 안정적인 SEI 형성에 유리해 표준염으로 널리 채택되지만, 열·수분에 대한 안정성이 낮아서 적절한 첨가제를 함께 사용한다. 실제 상용 전해질에는 필름 형성과 가스 억제, 고온/저온 성능 개선을 위한 첨가제(예: VC, FEC, PES 등)가 수 wt% 이하로 포함되며, 조성에 따라 25 °C에서 약 8–12 $mS \cdot cm^{-1}$ 수준의 전도도를 보인다. 필요 시 안전성·고온 내구성 향상을 위해 고농도 또는 국소 고농도 설계가 적용되기도 한다.

이와 같이 전해질은 리튬이온 배터리의 성능을 좌우하는 핵심 요소 중 하나로, 이온 전도도, 전극–전해질 계면 안정성, SEI/CEI 형성, 그리고 전해질 분해 반응의 억제에 직접적으로 관여한다.[2,4)] 특히 저온 환경에서는 전해질의 점도 상승, 유전율 저하, 용매-이온 상호작용 강화, 탈용매화(desolvation) 지연 등의 문제가 복합적으로 나타나 전하이동 저항과 분극을 증대시킨다.[98)] 따라서 저온 작동에 적합한 전해질 설계는 용매 구조 최적화, 리튬염 선택, 첨가제 활용, 고농도 전해질 및 이온성 액체·겔/고체 전해질 적용 등을 아우르는 다각적 접근이 요구된다.[99,100)]

3.3.1 전통적 전해질의 한계

상용 리튬이온 배터리는 주로 EC (ethylene carbonate) + DMC (dimethyl carbonate)/EMC (ethyl methyl carbonate)/DEC (diethyl carbonate) 혼합 용매와 $LiPF_6$ 염을 기반으로 한다. EC는 높은 유전율로 Li^+-염 이온쌍 해리에 유리하지만, 점도가 크고 동결점이 높아 –20 °C 이하에서는 고체화되며 전해질의 이온 전도도를 급격히 저하시킨다.[100)]

또한 저온에서는 Li^+-용매 상호작용이 강화되어 리튬이온의 탈용매화 과정이 지연되며, 이는 전극–전해질 계면에서의 전하 전달 저항을 증가시킨다.[13,101)] 결과적으로 충·방전 시 심각한 분극(polarization)과 용량 손실이 발생한다.

3.3.2 저온 대응을 위한 용매 설계

저온 전해질 설계의 핵심은 낮은 점도, 낮은 동결점, 적절한 유전율을 갖춘 용매의 최적화된 조합이다. 좀 더 자세히 살펴보면 다음과 같다.

선형 카보네이트(Linear Carbonates): DMC, EMC, DEC 등은 낮은 점도와 낮은 동결점으로저온 유동성이 우수하다. EC 함량을 낮추거나 EC-free 전해질 시스템은 –30 °C 이하에서도 동작 가능함이 보고되었다.[102)]

에테르계 용매(Ethers): DME (dimethoxyethane), DEE (diethyl ether) 등은 낮은 점도와 우수한 저온 전도성을 제공하지만, 산화 안정성이 낮아 고전압 양극에서는 한계가 있다.[103)] 이를 보완하기 위해 용매화 구조와 산화 안정성을 높이고, 양극 코팅·첨가제 기반 CEI 형성으로 고전압 운용 범위를 확장하는 연구가 진행되고있다.[104,105)]

불소화 용매(Fluorinated Esters/Ethers): C–F 결합의 도입은 전해질의 낮은 산화 안정성을 높이고 동시에 저온 이온 전도성을 향상시키는 전략으로 주목받고 있다.[106)]

3.3.3 리튬염 선택

염의 선택은 전해질의 해리 특성과 탈용매화 에너지에 큰 영향을 미친다.

$LiPF_6$: 상용화된 표준 염이지만 저온에서 해리도가 낮고, 온도 안정성도 떨어진다[4].

LiFSI (Lithium bis(fluorosulfonyl)imide): 낮은 탈용매화 에너지와 높은 이온 전도성을 제공하여 저온 전해질에 적합하다.[107]

LiTFSI (Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide): 높은 안정성을 보이나, 알루미늄 집전체와의 부식 반응 문제가 있다.[108]

3.3.4 첨가제 활용

첨가제는 소량으로도 SEI 조성 및 계면 특성을 크게 개선할 수 있다.

FEC (Fluoroethylene carbonate): 저온에서 LiF-풍부한 안정적 SEI를 형성하여 Li plating 과 분극 억제에 효과적이다.[109]

$LiNO_3$: 환원 분해를 통해 무기물이 풍부한 SEI 형성을 유도하여 전해질 안정성을 개선과 균일한 계면 형성을 유도한다.[110]

유기/불소계 첨가제: 전극 계면에서 전자 절연성과 이온 전도성이 우수한 SEI/CEI를 유도하는 연구가 활발히 진행 중이다.[111]

3.3.5 고농도 및 국소 고농도 전해질

고농도 전해질(HCEs, Highly Concentrated Electrolytes)은 높은 염 농도를 통해 용매-이온 간 상호작용을 변화시키고, 보다 안정적인 계면 반응을 유도하지만, 점도 증가 문제가 있다. 이를 보완한 전략이 국소 고농도 전해질(LHCEs, Localized High-Concentration Electrolytes)이다. 불활성 희석 용매를 도입해 전도도와 점도를 동시에 개선하면서, 저온에서도 높은 이온 전도성과 낮은 계면 저항을 유지할 수 있다.[112,113]

3.3.6 이온성 액체 및 심층 공융 용매

이온성 액체(ILs)는 낮은 휘발성과 넓은 전위 창을 제공하여 극한 환경용 전해질로 유망하다. 하지만 높은 점도로 인해 저온 성능은 제한적이다.[114,115] 최근에는 에테르기 도입을 통한 점도 저감 전략이 연구되고 있다. 한 연구에서는 에테르기를 도입한 이온성 액체는 점도를 낮추고 전도도를 향상시키며, 전기화학적 안정성은 약간 감소하지만 리튬 배터리 전해질로서 우수한 성능과 안정성을 보고하였다.[116] 심층 공융 용매(DES, Deep Eutectic Solvents)는 두 개 이상의 화합물을 특정 비율로 섞었을 때, 각 성분의 융점보다 훨씬 낮은 융점을 갖는 액체 혼합물로서, 조성이 단순하고 비용이 저렴하며, –40 ºC 이하에서도 액상 상태를 유지할 수 있어 차세대 저온 전해질 후보로 주목받고 있다.[117]

4. 계면 및 SEI 공학

4.1 배경 및 문제 정의

저온(특히 0 ºC 이하)에서 리튬이온 배터리의 성능 저하는 전극 내부의 이온확산·전자 ·전도 이슈와 더불어, 전극–전해질 계면에서 형성·진화하는 고체전해질 계면층(SEI/CEI)의 물성 변화가 중대하게 좌우한다. 온도가 낮아지면 전해질 분해가 느리고 선택성이 떨어져 두껍고 비균질하며 저전도성의계면층이 성장하기 쉽다.[13,99] 그 결과 탈용매화(desolvation) 장벽과 전하이동저항(R_{ct})이 증가하고, 특히 흑연 음극에서는 Li 도금(plating) 위험이 커진다.[118] 반대로, 잘 설계된 무기질이 풍부한(특히 LiF-풍부) 얇고 이온전도성 높은 고체전해질계면층은 저온에서도 낮은 활성화 에너지로 Li^+를 통과시키고 전류 분포를 균일화하여 도금을 억제한다.[119] 이하에서 음극 계면(SEI)와 양극 계면(CEI) 에서 저온 배터리 특성 향상을 위한 최근 연구를 살펴보자.

4.2 음극 계면: SEI 설계 전략

Zhao et al.의 최근 연구[120] 에서는 –20 ºC 이하 저온에서 리튬이온전지 성능을 제한하는 네 가지 요인(극저온에서의 이온 전도도 저하, 느린 전하 전달 속도, SEI 층에서의 Li^+ 이온 이송 제한, 그리고 통제되지 않는 리튬 덴드라이트 성장)을 분석하였다. 이러한 저온 한계를 극복하기 위한 혁신적 접근법으로서, 리튬염 분자 구조 설계를 통한 이온 해리 특성 최적화, 용매 조성(유전율·점도) 조절, 계면 제어용 첨가제를 활용한 저임피던스 SEI 형성, 겔-폴리머 복합 전해질 도입 등을 종합적으로 정리하였다. 특히 머신러닝 기반의 전해질 조성 설계 기법을 도입하여 차세대 저온 전해질 개발을 가속화할 수 있는 방향을 제시하였다.

Zhang et al.에 의한 최근 저온 리튬이온 전지 관련 리뷰 논문[121]을 살펴보자. 이 리뷰 논문에 의하면 상용 에틸렌카보네이트(EC) 전해질–흑연 음극 기반의 리튬이온전지는 –20 ºC 이하에서 급격한 성능 저하를 겪게 된다. 본 리뷰에서는 저온에서 리튬이온전지 성능 악화의 핵심 요인들을 심층 고찰하고, 저온 환경에서 음극·전해질·양극·계면 각각의 독자적인 문제점을 정리하여 Li^+ 이온 전달 메커니즘을 분석하였다. 아울러 저온 성능 향상을 위해 전해질 및 전극 구조를 설

계하는 다양한 방안과 솔루션을 제시함으로써, 차세대 고에너지 밀도 리튬 이온/리튬 금속 전지의 작동 온도 범위를 극저온까지 확장할 수 있는 전략들이 제시되었다.

최근의 한국 연구진의 연구[122]에서는 리튬이온전지와 나트륨이온전지를 극한 저온 환경에서 운용할 때 나타나는 음극-전해질 계면 특성의 차이를 집중 조명하였다. 특히 저온에서 Li^+와 Na^+의 용매화 구조 변화와 탈용매화(desorvation) 속도, 그리고 SEI를 통한 이온 수송 메커니즘상의 차이를 규명함으로써, 두 시스템의 저온 성능 격차를 설명하고자 하였다. 이러한 이해를 바탕으로 저온에서도 안정적이고 이온 전도성이 높은 SEI 계면을 형성하기 위한 전해질 조성 설계 및 인공 계면 코팅 등의 전략을 제안하며, 리튬 및 나트륨 이온전지의 저온 성능을 개선하기 위한 방향을 모색하였다.

4.3 양극 계면: CEI(Cathode–Electrolyte Interphase) 제어

양극 계면(Cathode Electrolyte Interphase, CEI)에 대해서 본 리뷰 논문에서는 자세히 다루지는 않았다. 양극 계면은 리튬 이온 배터리에서 양극과 전해질이 만나는 표면에 형성되는 얇은 보호막으로서, 배터리가 충전·방전될 때 전해질이 양극 표면에서 분해되며 생기며, 양극을 화학적으로 안정하게 유지해준다. 일반적으로 CEI는 전해질의 추가 분해를 막고, 리튬 이온이 잘 오갈 수 있도록 도와준다. 특히 저온에서는 이 CEI가 너무 두껍거나 전도성이 나쁘면 성능이 급격히 떨어지기 때문에, 적절한 조성과 구조로 잘 설계하는 것이 매우 중요하다.

Xie et al.의 연구[123]를 살펴보자. 이 연구는 니켈 함량이 높은 NCM622 양극의 저온 및 고온 성능을 모두 향상시키기 위해 리튬 테트라보레이트(Li_2TB)와 2,4-디플루오로비페닐(FBP) 두 가지 전해액 첨가제를

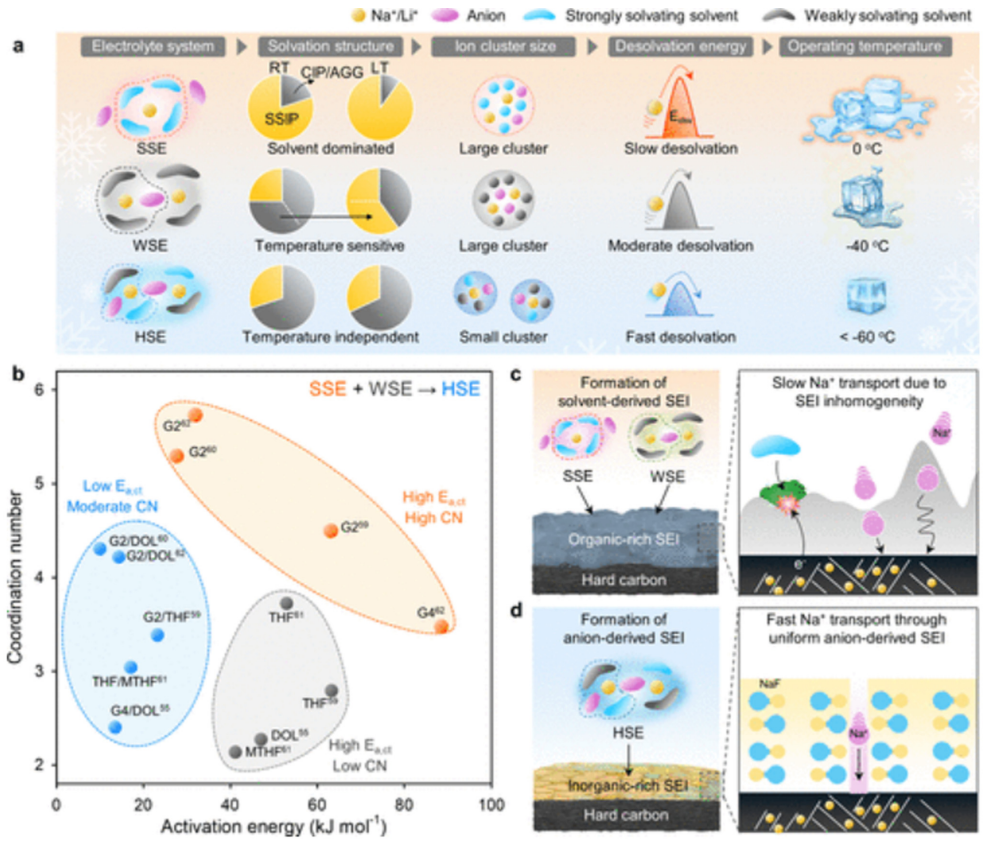

Fig. 11. (a) Schematic of conditions required for low-temperature operation with strongly solvating electrolyte, weakly solvating electrolyte, and hybrid solvating electrolyte. (b) Solvent coordination number and charge-transfer activation energy with strongly solvating solvent, weakly solvating solvent, and hybrid solvating solvent. (c) Solvent-derived SEI formation and slow Na^+ transport through inhomogeneous organic-rich SEI. (d) Anion-derived SEI formation and fast Na^+ transport through uniform inorganic-rich SEI [permission obtained from the reference[122] CC-BY-NC-ND 4.0. open access].

조합한 연구이다. Li_2TB 단독 첨가로 형성된 B-함유 CEI는 저온에서 Li^+ 이온 이동을 촉진하지만 고온 불안정성이 있었는데, FBP를 함께 첨가하여 고온 안정성을 보완하는 이중층 CEI를 양극 표면에 구축하였다. 그 결과 NCM622 양극과 리튬 금속 풀셀(full cell)은 –10 ºC에서 200사이클 후 용량 유지율 100%, 25 ºC에서 99%, 55 ºC에서 83%를 달성하며, –40 ºC까지 포함한 폭넓은 온도 범위에서 안정적으로 동작함을 보였다.

보다 최근의 한 연구[124]는 니켈 함량 80%의 NCM811 양극을 4.5 V 이상 고전압에서 구동할 때 발생하는 계면 반응 가속과 충전속도 저하 문제를, 미량(0.05 wt%)의 풀러렌계 첨가제(C_{60}-COOH)를 활용한 표면 개질로 해결하였다. C_{60}-COOH는 NCM811 입자 표면의 잔류 리튬화합물과 반응해 균일한 탄소계 박막 코팅을 형성하며, 이 층은 전자와 이온을 동시에 전도하여 전해질 분해를 억제하고 고전압에서 안정적인 CEI 형성을 촉진한다. 개질된 NCM811 양극은 4.6 V에서 최초 용량과 유지율이 크게 향상되었고, 10 C (전체 용량의 10배 전류) 급속 충방전에서도 우수한 사이클 수명을 보였다. 해당 첨가제가 형성한 CEI는 얇고 저항이 낮아 계면 충전 전달 저항을 줄이고 부반응을 억제하기 때문에, 고출력뿐 아니라 저온 환경에서도 양극 성능 향상에 기여할 수 있음이 부가 실험을 통해 확인되었다.

4. 결 론

저온 리튬이온 배터리는 군수·항공·우주 탐사, 북극·고산지대와 같은 극한 환경, 그리고 혹한 지역 전기차 운용 등에서 필수적으로 요구되는 핵심 기술이다. 그러나 –20 ºC 이하에서는 전극 내 Li^+ 확산 저하, 전해질 이온 전도도의 급격한 감소, 전극–전해질 계면의 불안정성, SEI/CEI 형성 불완전성, Li plating 발생 등 복합적인 문제가 성능 저하를 야기한다.

지난 10여년간의 연구는 이러한 한계를 극복하기 위해 전극·전해질·계면 공학의 다층적 접근을 시도해왔다. 음극 측면에서는 흑연의 계면 안정화, LTO 및 TiO_2 기반 소재의 전도성 향상, 합금형 및 탄소계 신소재(MXene, 질소/황 도핑 탄소)의 적용이 활발히 연구되었다. 양극 측면에서는 층상 산화물(NCM/NCA)의 도핑·코팅, 인산염계($LiFePO_4$) 및 다이폴리 음이온계($Li_3V_2(PO_4)_3$)의 전도성 개선, 나노구조화 및 전도성 네트워크 복합화가 주요 전략으로 제시되었다.

전해질 분야에서는 저점도·저융점 용매 조합(EC-free 시스템, 에테르계, 불소화 용매), LiFSI/LiTFSI 기반 염, 첨가제(FEC, $LiNO_3$, LiDFOB 등), 그리고 국소 고농도 전해질(LHCEs)과 이온성 액체/심층 공융 용매(DES) 등이 저온 이온 수송과 계면 안정화에 효과적인 것으로 보고되었다. 또한, 계면 공학에서는 LiF-풍부 SEI 형성, 인공 SEI 및 무기 코팅(Al_2O_3, $LiNbO_3$ 등), 전도성 인터레이어(MXene, CNT, 그래핀) 적용을 통해 저온에서의 Li plating 억제와 전극–전해질 계면 안정화가 가능해졌다.

그러나 여전히 해결해야 할 과제들이 남아 있다.

다중 요인 통합 설계 필요성: 전극, 전해질, 계면 각각의 개별 개선만으로는 충분치 않으며, 소재–계면–시스템 레벨의 통합적 최적화가 필수적이다.

극저온(–40 ºC 이하) 환경 대응: 현재 대부분의 연구는 –20 ~ –30 ºC 범위에 집중되어 있으며, 항공·우주 응용을 위해서는 –50 ºC 이하 극저온에서도 안정적 구동이 가능한 기술 확보가 필요하다.

안전성과 수명 간 균형: 저온에서 plating 억제를 위한 전략이 종종 고온 안정성·사이클 수명과 trade-off 관계를 보인다. 따라서 온도 전 범위에서 최적화된 소재·계면 설계가 요구된다.

표준화된 평가 프로토콜: 현재 연구는 각기 다른 실험 조건을 사용하여 직접 비교가 어렵다. 저온 성능 평가(정온 충방전, 극저온 펄스 출력, 상온 회복성 평가 등)의 표준화가 필요하다.

차세대 접근: 머신러닝, 양자계산 기반 분자동역학(DFT/MD) 시뮬레이션 등 데이터 기반 설계가 저온 친화적 전해질 및 계면 물질 개발에 활용될 수 있다. 또한, 자가 발열(self-heating) 전극 설계, 마이크로히터 내장형 셀, 기능성 분리막 등 공학적 보조 기술도 병행되어야 한다.

이상 살펴본 바와 같이, 저온 리튬이온 배터리 분야는 지난 수년간 전극·전해질·계면 공학의 급속한 발전을 통해 상당한 진전을 이루었으나, 여전히 산업적 상용화를 위한 극저온 성능·안전성·경제성의 동시 달성이라는 과제를 안고 있다. 향후 연구는 다학제적 접근과 시스템 수준의 최적화를 통해 이러한 한계를 극복하고, 혹한 지역 전기차, 항공·우주 탐사, 군수 장비 등 전략적 응용을 위한 차세대 저온 리튬이온 배터리의 실현으로 이어질 것이다.

끝으로, 저온에서도 안정적으로 작동 가능한 리튬이온 배터리 개발을 위해서 가장 중요한 향후 연구 테마는 저온 전극–전해질 계면 제어 기술과 초저온 환경에서도 작동 가능한 전해질과 전극 구조 통합 설계라고 판단된다. 이 두 요소를 동시에 해결할 수 있는 다중적 통합 접근(multiscale design)이 차세대 저온 리튬이온전지 연구의 중심이 될 것이다. 이에 대한 근거로서는, 이상에서 상술한 바와 같이 저온 환경에서는 재료의 이온 확산 한계, 계면 반응 저하, 전체 셀

Table 1. 최근 저온 리튬이온 연구 성과

연구(출처)	저온 조건	저온 용량 (25 °C 대비)	쿨롱 효율	저온 충·방전 속도 성능
PGN/CNT 흑연 복합 양극[2,48]	–40 °C @0.1C	≈180 mAh/g (~50%) 유지, 상용 흑연은 거의 0.	-	–
LTO/Ag/CNT 전극[68]	–60 °C @0.2C	≈140 mAh/g (~80%) (LTO 이론용량의 ~80%)	-	–
P-도핑 $LiFePO_4$ 양극[127]	–40 °C @0.1C	82.7 mAh/g (~55%) (개선: 기존 68.7 mAh/g 대비 20% 향상)	73.3% (–40 °C @0.1C) (초기, 기존 61.5% 대비 향상)	–
MoS_2/탄소 복합 양극[128]	–20 °C	854.3 mAh/g (~73%) (용량의 72.8% 유지	-	3 A/g 에서도 140.9 mAh/g 달성
Si/NCA (실리콘 음극재)[40]	–40 °C	>700 mAh/g (~65%)	-	–
다공성 $LiFePO_4$/그래핀[129]	–40 °C @0.2C	110 mAh/g (초기)	≈99%	사이클 감소율 0.066%
LVP/C from KB carbon [130]	–30 °C	92 $mA{\cdot}h{\cdot}g^{-1}$	≈99%	99% after 500 cycles (−30 °C, 4 C)
$LiFePO_4$/CNT with conductive network[131]	–10 °C	90 $mA{\cdot}h{\cdot}g^{-1}$	-	-
Coral-shaped $LiFePO_4$/ graphene[129]	–40 °C	101 $mA{\cdot}h{\cdot}g^{-1}$	≈100% (with 80 mAg^{-1} at −40 °C)	91% after 20 cycles (−40 °C, 3 C)

의 극성 증가 등이 복합적으로 얽혀 성능을 제한하므로, 원자·분자 수준에서 거시적 셀 수준에 이르는 다중 스케일의 설계 전략이 요구됨을 들 수 있다. 예를 들어, 분자적 차원에서 리튬이온의 용매화 구조를 제어하고 안정적인 SEI 형성을 유도하는 동시에, 전극 입자/전극판의 미세구조를 설계하여 이온·전자 이동 경로를 최적화하고, 나아가 셀 혹은 배터리 팩 수준의 열관리 및 구성 설계까지 아우르는 접근이 필요하다.[2,125,121,126]

Acknowledgments

This work was supported by project # 2023118 00001. This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF-2021R1A2C1 008272).

References

1. N.S. Choi, Z. Chen, S.A. Freunberger, X. Ji, Y.K. Sun, K. Amine, G. Yushin, L.F. Nazar, J. Cho, and P.G. Bruce, Challenges facing lithium batteries and electrical double-layer capacitors, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51(40)**, 9994-10024 (2012).
2. H. Luo, Y. Wang, Y.-H. Feng, X.-Y. Fan, X. Han, and P.-F. Wang, Lithium-ion batteries under low-temperature environment: challenges and prospects, *Materials*, **15(22)**, 8166 (2022).
3. D. Hubble, D.E. Brown, Y. Zhao, C. Fang, J. Lau, B.D. McCloskey, and G. Liu, Liquid electrolyte development for low-temperature lithium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, **15(2)**, 550-578 (2022).
4. K. Xu, Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond, *Chem. Rev.*, **114(23)**, 11503-11618 (2014).
5. A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi, and Y. Qi, Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries, *NPJ Comput. Mater.*, **4(1)**, 15 (2018).
6. N. Takenaka, Y. Suzuki, H. Sakai, and M. Nagaoka, On electrolyte-dependent formation of solid electrolyte interphase film in lithium-ion batteries: strong sensitivity to small structural difference of electrolyte molecules, *The Journal of Physical Chemistry C*, **118(20)**, 10874-10882 (2014).
7. S. Weng, X. Zhang, G. Yang, S. Zhang, B. Ma, Q. Liu, Y. Liu, C. Peng, H. Chen, and H. Yu, Temperature-dependent interphase formation and Li+ transport in lithium metal batteries, *Nature Comm.*, **14(1)**, 4474 (2023).
8. S. Tan, Z. Shadike, X. Cai, R. Lin, A. Kludze, O. Borodin, B.L. Lucht, C. Wang, E. Hu, and K. Xu, Review on low-temperature electrolytes for lithium-ion and lithium metal batteries, *Electrochemical Energy Reviews*, **6(1)**, 35 (2023).
9. X. Wang, M. Zhang, J. Alvarado, S. Wang, M. Sina, B. Lu, J. Bouwer, W. Xu, J. Xiao, and J.-G. Zhang, New insights on the structure of electrochemically deposited lithium metal and its solid electrolyte interphases via

cryogenic TEM, *Nano letters*, **17(12)**, 7606-7612 (2017).
10. Y. Li, Y. Li, A. Pei, K. Yan, Y. Sun, C.-L. Wu, L.-M. Joubert, R. Chin, A.L. Koh, and Y. Yu, Atomic structure of sensitive battery materials and interfaces revealed by cryo–electron microscopy, *Science*, **358(6362)**, 506-510 (2017).
11. S. Park, R. Chaudhary, S.A. Han, H. Qutaish, J. Moon, M.-S. Park, and J.H. Kim, Ionic conductivity and mechanical properties of the solid electrolyte interphase in lithium metal batteries, *Energy Mater.*, **3(1)** (2023).
12. G. Park, N. Gunawardhana, H. Nakamura, Y.-S. Lee, and M. Yoshio, The study of electrochemical properties and lithium deposition of graphite at low temperature, *J. Power Sources*, **199**, 293-299 (2012).
13. A. Belgibayeva, A. Rakhmetova, M. Rakhatkyzy, M. Kairova, I. Mukushev, N. Issatayev, G. Kalimuldina, A. Nurpeissova, Y.-K. Sun, and Z. Bakenov, Lithium-ion batteries for low-temperature applications: Limiting factors and solutions, *J. Power Sources*, **557**, 232550 (2023).
14. X. Lin, K. Khosravinia, X. Hu, J. Li, and W. Lu, Lithium plating mechanism, detection, and mitigation in lithium-ion batteries, *Progress in Energy and Combustion Science*, **87**, 100953 (2021).
15. J. Ming, Z. Cao, Y. Wu, W. Wahyudi, W. Wang, X. Guo, L. Cavallo, J.-Y. Hwang, A. Shamim, and L.-J. Li, New insight on the role of electrolyte additives in rechargeable lithium ion batteries, *ACS Energy Lett.*, **4(11)**, 2613-2622 (2019).
16. Y. Liu, X. Li, L. Fan, S. Li, H. Maleki Kheimeh Sari, and J. Qin, A review of carbon-based materials for safe lithium metal anodes, *Frontiers in chemistry*, **7**, 721 (2019).
17. X.Q. Zhang, X. Chen, X.B. Cheng, B.Q. Li, X. Shen, C. Yan, J.Q. Huang, and Q. Zhang, Highly stable lithium metal batteries enabled by regulating the solvation of lithium ions in nonaqueous electrolytes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57(19)**, 5301-5305 (2018).
18. S.H. Beheshti, M. Javanbakht, H. Omidvar, M.S. Hosen, A. Hubin, J. Van Mierlo, and M. Berecibar, Development, retainment, and assessment of the graphite-electrolyte interphase in Li-ion batteries regarding the functionality of SEI-forming additives, *Iscience*, **25(3)** (2022).
19. L. Alsheimer, M. Winter, and M. Börner, Degradation Effects in Li4Ti5O12-Based Cells—Learning from Electrode Potential Profiles, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **16(44)**, 60243-60257 (2024).
20. J.S. Park, C.L. Margez, and T.A. Greszler, Effect of Particle Size and Electronic Percolation on Low-Temperature Performance in Lithium Titanate-Based Batteries, *ACS Omega*, **4(25)**, 21048-21053 (2019).
21. F. Zhang, F. Yi, T. Meng, A. Gao, D. Shu, H. Chen, H. Cheng, and X. Zhou, In Situ Supramolecular Self-Assembly Assisted Synthesis of Li4Ti5O12–Carbon-Reduced Graphene Oxide Microspheres for Lithium-Ion Batteries, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **7(1)**, 916-924 (2019).
22. D.-Z. Wu, W.-C. Hsu, C.-H. Chung, H.-Y. Hsieh, W.-M. Chen, F.-Y. Wu, Y.-H. Su, H.-E. Lin, M.-K. Wu, P.M. Wu, Y.-C. Chiu, and P.-W. Chi, Mitigating interfacial reactions in Li4Ti5O12 anodes through carbon shells synthesized by spray granulation, *RSC Advances*, **15(15)**, 11881-11892 (2025).
23. A. Ghosh and F. Ghamouss, Role of electrolytes in the stability and safety of lithium titanate-based batteries, *Frontiers in Materials*, **7**, 186 (2020).
24. P. Kubiak, A. Garcia, M. Womes, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, P.-E. Lippens, and J.-C. Jumas, Phase transition in the spinel Li4Ti5O12 induced by lithium insertion: influence of the substitutions Ti/V, Ti/Mn, Ti/Fe, *Journal of Power Sources*, **119**, 626-630 (2003).
25. Z. Chen, I. Belharouak, Y.K. Sun, and K. Amine, Titanium-based anode materials for safe lithium-ion batteries, *Adv. Funct. Mater.*, **23(8)**, 959-969 (2013).
26. X. Sun, P.V. Radovanovic, and B. Cui, Advances in spinel $Li_4Ti_5O_{12}$ anode materials for lithium-ion batteries, *New Journal of Chemistry*, **39(1)**, 38-63 (2015).
27. Q. Meng, F. Chen, Q. Hao, N. Li, and X. Sun, Nb-doped $Li_4Ti_5O_{12}$-TiO_2 hierarchical microspheres as anode materials for high-performance Li-ion batteries at low temperature, *J. Alloys and Compd.*, **885**, 160842 (2021).
28. E. Pohjalainen, T. Rauhala, M. Valkeapää, J. Kallioinen, and T. Kallio, Effect of $Li_4Ti_5O_{12}$ particle size on the performance of lithium ion battery electrodes at high C-rates and low temperatures, *J. Phys. Chem. C.*, **119(5)**, 2277-2283 (2015).
29. G. Wang, G. Wang, L. Fei, L. Zhao, and H. Zhang, Structural engineering of anode materials for low-temperature lithium-ion batteries: mechanisms, strategies, and prospects, *Nano-Micro Letters*, **16(1)**, 150 (2024).
30. E. Markevich, G. Salitra, and D. Aurbach, Low temperature performance of amorphous monolithic silicon anodes: comparative study of silicon and graphite electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, **163(10)**, A2407 (2016).
31. H. Mou, W. Xiao, C. Miao, R. Li, and L. Yu, Tin and tin compound materials as anodes in lithium-ion and sodium-ion batteries: a review, *Frontiers in chemistry*, **8**, 141 (2020).
32. L. Tan, Y. Wu, D. Cheng, and R. Hu, Tailoring electrolytes for Sn-based anodes toward Li storage at a low temperature of-50° C, *Electrochim. Acta*, **469**, 143225 (2023).
33. C.T. Love, O.A. Baturina, and K.E. Swider-Lyons, Observation of lithium dendrites at ambient temperature and below, *ECS Electrochem. Lett.*, **4(2)**, A24 (2015).
34. Y.-C. Weng, R. Andersson, M.-T. Lee, J. Mindemark, A. Lindblad, M. Hahlin, and G. Hernández, Spatially and chemically resolved degradation of fluorine-free electrolyte on silicon/graphite surfaces, *J. Electrochem. Soc.*, **171(6)**, 060527 (2024).
35. L.-F. Cui, L. Hu, J.W. Choi, and Y. Cui, Light-Weight

Free-Standing Carbon Nanotube-Silicon Films for Anodes of Lithium Ion Batteries, *ACS Nano*, **4(7)**, 3671-3678 (2010).
36. H. Fang, Q. Liu, X. Feng, J. Yan, L. Wang, L. He, L. Zhang, and G. Wang, Carbon-Coated Si Nanoparticles Anchored on Three-Dimensional Carbon Nanotube Matrix for High-Energy Stable Lithium-Ion Batteries, *Batteries*, **9(2)**, 118 (2023).
37. G.A. Collins, H. Geaney, and K.M. Ryan, Alternative anodes for low temperature lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, **9(25)**, 14172-14213 (2021).
38. Q. Zhang, B. Xi, W. Chen, J. Feng, Y. Qian, and S. Xiong, Synthesis of carbon nanotubes-supported porous silicon microparticles in low-temperature molten salt for high-performance Li-ion battery anodes, *Nano Research*, **15(7)**, 6184-6191 (2022).
39. S. Kilian, K. McCarthy, K. Stokes, T.E. Adegoke, M. Conroy, I.S. Amiinu, H. Geaney, T. Kennedy, and K.M. Ryan, Direct Growth of Si, Ge, and Si–Ge Heterostructure Nanowires Using Electroplated Zn: An Inexpensive Seeding Technique for Li-Ion Alloying Anodes, *Small*, **17(10)**, 2005443 (2021).
40. T. Subburaj, W. Brevet, F. Farmakis, D. Tsiplakides, S. Balomenou, N. Strataki, C. Elmasides, B. Samaniego, and M. Nestoridi, Silicon/$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ lithium-ion pouch cells charging and discharging at −40 °C temperature, *Electrochimica Acta*, **354**, 136652 (2020).
41. N. Han, J. Li, X. Wang, C. Zhang, G. Liu, X. Li, J. Qu, Z. Peng, X. Zhu, and L. Zhang, Flexible carbon nanotubes confined yolk-shelled silicon-based anode with superior conductivity for lithium storage, *Nanomaterials*, **11(3)**, 699 (2021).
42. Y. Bie, J. Yu, J. Yang, W. Lu, Y. Nuli, and J. Wang, Porous microspherical silicon composite anode material for lithium ion battery, *Electrochimica Acta*, **178**, 65-73 (2015).
43. D. Lou, S. Chen, S. Langrud, A.A. Razzaq, M. Mao, H. Younes, W. Xing, T. Lin, and H. Hong, Scalable fabrication of Si-graphene composite as anode for Li-ion batteries, *Appl. Sci.*, **12(21)**, 10926 (2022).
44. R. Cong, J.-Y. Choi, J.-B. Song, M. Jo, H. Lee, and C.-S. Lee, Characteristics and electrochemical performances of silicon/carbon nanofiber/graphene composite films as anode materials for binder-free lithium-ion batteries, *Sci. Rep.*, **11(1)**, 1283 (2021).
45. Y. Lu, Z. Ye, Y. Zhao, Q. Li, M. He, C. Bai, X. Wang, Y. Han, X. Wan, S. Zhang, Y. Ma, and Y. Chen, Graphene supported double-layer carbon encapsulated silicon for high-performance lithium-ion battery anode materials, *Carbon*, **201**, 962-971 (2023).
46. B. Jin, L. Liao, X. Shen, Z. Mei, Q. Du, L. Liang, B. Lei, and J. Du, Advancement in Research on Silicon/Carbon Composite Anode Materials for Lithium-Ion Batteries, *Metals*, **15(4)**, 386 (2025).
47. K. Sun, X. Li, Z. Zhang, K. Fu, X. Xiao, L. Gong, and P. Tan, Unexpected stable cycling performance at low temperatures of Li-ion batteries with Si/C anodes, *Energy Storage Mater.*, **66**, 103216 (2024).
48. J. Xu, X. Wang, N. Yuan, B. Hu, J. Ding, and S. Ge, Graphite-based lithium ion battery with ultrafast charging and discharging and excellent low temperature performance, *J. Power Sources.*, **430**, 74-79 (2019).
49. G.F.I. Toki, M.K. Hossain, W.U. Rehman, R.Z.A. Manj, L. Wang, and J. Yang, Recent progress and challenges in silicon-based anode materials for lithium-ion batteries, *Industrial Chemistry & Materials*, **2(2)**, 226-269 (2024).
50. H. Seo, D. Kim, S. Park, E. Seo, P. Kim, J. Choi, and J. Yoo, A comprehensive review of liquid electrolytes for silicon anodes in lithium-ion batteries, *Advances in Industrial and Engineering Chemistry*, **1(1)**, 3 (2025).
51. Y. Yang, Z. Yang, Y. Xu, Z. Li, N. Yao, J. Wang, Z. Feng, K. Wang, J. Xie, and H. Zhao, Synergistic effect of vinylene carbonate (VC) and $LiNO_3$ as functional additives on interphase modulation for high performance SiO anodes, *Journal of Power Sources*, **514**, 230595 (2021).
52. B. Anasori and Y. Gogotsi, MXenes: trends, growth, and future directions, *Graphene and 2D Materials*, **7(3)**, 75-79 (2022).
53. Q. Cheng, Porous Graphene Sponge Additives for Lithium Ion Batteries with Excellent Rate Capability, *Scientific Reports*, **7(1)**, 925 (2017).
54. L. He, J. Peng, X. Liu, P. Liu, J. Yang, Y. Tang, and X. Wang, The reduced graphene oxide conductive additives with a certain defect concentration enabling rate-capability of lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, **511**, 145353 (2025).
55. N. Li, H. Li, and H. Huang, Synergistic Nitrogen-Doping and Defect Engineering in Hard Carbon: Unlocking Ultrahigh Rate Capability and Long-Cycling Stability for Sodium-Ion Battery Anodes, *Materials*, **18(10)**, 2397 (2025).
56. R. Cong, M. Jo, A. Martino, H.-H. Park, H. Lee, and C.-S. Lee, Three-dimensional network of nitrogen-doped carbon matrix-encapsulated Si nanoparticles/carbon nanofibers hybrids for lithium-ion battery anodes with excellent capability, *Scientific Reports*, **12(1)**, 16002 (2022).
57. F. Baskoro, P.-Y. Yang, H.-J. Lin, R.C.-H. Wang, H.Q. Wong, H. Tsai, C.-W. Pao, H.-L. Wu, and H.-J. Yen, Ultra-low content-induced intercalation anomaly of graphite anode enables superior capacity at sub-zero temperatures, *J. Mater. Chem. A*, **13(22)**, 16456-16468 (2025).
58. F. Nobili, M. Mancini, S. Dsoke, R. Tossici, and R. Marassi, Low-temperature behavior of graphite–tin composite anodes for Li-ion batteries, *J. Power Sources,*, **195(20)**, 7090-7097 (2010).
59. Y. Yan, L. Ben, Y. Zhan, and X. Huang, Nano-Sn embedded in expanded graphite as anode for lithium ion batteries with improved low temperature electrochemical performance, *Electroch. Acta*, **187**, 186-192 (2016).

60. G. MA, J. CHEN, X. XIONG, Z. YANG, G. ZHOU, and R. HU, High-rate lithium storage performance of SnSb-$Li_4Ti_5O_{12}$ composite anode for Li-ion batteries at low-temperature, *Energy Storage Science and Technology*, **13(7)**, 2107 (2024).
61. Y.S. Byeon, W. Lee, S. Park, D. Kim, J. Jung, M.S. Park, and W.S. Yoon, Comprehensive Understanding of Elemental Doping and Substitution of Ni-Rich Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries via In Situ Operando Analyses, *Small Science*, **4(10)**, 2400165 (2024).
62. F. Reissig, M.A. Lange, L. Haneke, T. Placke, W.G. Zeier, M. Winter, R. Schmuch, and A. Gomez-Martin, Synergistic Effects of Surface Coating and Bulk Doping in Ni-Rich Lithium Nickel Cobalt Manganese Oxide Cathode Materials for High-Energy Lithium Ion Batteries, *ChemSusChem*, **15(4)**, e202102220 (2022).
63. Y. Morino, Impact of Surface Coating on the Low Temperature Performance of a Sulfide-Based All-Solid-State Battery Cathode, *Electrochemistry*, **90(2)**, 027001-027001 (2022).
64. C. Wang, L. Chen, H. Zhang, Y. Yang, F. Wang, F. Yin, and G. Yang, Li_2ZrO_3 coated $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ for high performance cathode material in lithium batteries, *Electrochimica Acta*, **119**, 236-242 (2014).
65. F. Strauss, J.H. Teo, J. Maibach, A.-Y. Kim, A. Mazilkin, J.r. Janek, and T. Brezesinski, Li_2ZrO_3-coated NCM_{622} for application in inorganic solid-state batteries: role of surface carbonates in the cycling performance, *ACS applied materials & interfaces*, **12(51)**, 57146-57154 (2020).
66. S. Neudeck, A. Mazilkin, C. Reitz, P. Hartmann, J. Janek, and T. Brezesinski, Effect of Low-Temperature Al_2O_3 ALD Coating on Ni-Rich Layered Oxide Composite Cathode on the Long-Term Cycling Performance of Lithium-Ion Batteries, *Scientific Reports*, **9(1)**, 5328 (2019).
67. X.L. Wu, Y.G. Guo, J. Su, J.W. Xiong, Y.L. Zhang, and L.J. Wan, Carbon-nanotube-decorated nano-$LiFePO_4$@C cathode material with superior high-rate and low-temperature performances for lithium-ion batteries, *Advanced Energy Materials*, **3(9)**, 1155-1160 (2013).
68. B. Hu, X. Zhou, J. Xu, X. Wang, N. Yuan, S. Ge, and J. Ding, Excellent rate and low temperature performance of lithium-ion batteries based on binder-free $Li_4Ti_5O_{12}$ electrode, *ChemElectroChem*, **7(3)**, 716-722 (2020).
69. G. Jiang, Z. Hu, J. Xiong, X. Zhu, and S. Yuan, Enhanced performance of $LiFePO_4$ originating from the synergistic effect of graphene modification and carbon coating, *Journal of Alloys and Compounds*, **767**, 528-537 (2018).
70. Q. Zhang, Y. Zhou, Y. Tong, Y. Chi, R. Liu, C. Dai, Z. Li, Z. Cui, Y. Liang, and Y. Tan, Reduced graphene oxide coating $LiFePO_4$ composite cathodes for advanced lithium-ion battery applications, *Int. J. Mol. Sci.*, **24(24)**, 17549 (2023).
71. A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, and J.B. Goodenough, Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **144(4)**, 1188 (1997).
72. D.-K. Kim, H.-M. Park, S.-J. Jung, Y.U. Jeong, J.-H. Lee, and J.-J. Kim, Effect of synthesis conditions on the properties of $LiFePO_4$ for secondary lithium batteries, *J. Power Sources.*, **159(1)**, 237-240 (2006).
73. C.A. Fisher, V.M. Hart Prieto, and M.S. Islam, Lithium battery materials $LiMPO_4$ (M= Mn, Fe, Co, and Ni): insights into defect association, transport mechanisms, and doping behavior, *Chem. Mater.*, **20(18)**, 5907-5915 (2008).
74. F. Wang, J. Chen, Z. Tan, M. Wu, B. Yi, W. Su, Z. Wei, and S. Liu, Low-temperature electrochemical performances of $LiFePO_4$ cathode materials for lithium ion batteries, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **45(4)**, 1321-1330 (2014).
75. Y. Zhou, C. Gu, J. Zhou, L. Cheng, W. Liu, Y. Qiao, X. Wang, and J. Tu, Effect of carbon coating on low temperature electrochemical performance of $LiFePO_4$/C by using polystyrene sphere as carbon source, *Electrochim. Acta*, **56(14)**, 5054-5059 (2011).
76. H. Ji, L. Tao, B. Hu, J. Xu, and J. Ding, Enhanced rate and low-temperature performance of $LiFePO_4$ cathode with 2D Ti_3C_2 MXene as conductive network, *J. Electroanal. Chem.*, **928**, 117047 (2023).
77. X. Yang, Y. Xu, H. Zhang, Y.a. Huang, Q. Jiang, and C. Zhao, Enhanced high rate and low-temperature performances of mesoporous $LiFePO_4$/Ketjen Black nanocomposite cathode material, *Electrochimica Acta*, **114**, 259-264 (2013).
78. X. Jiang, Y. Xin, B. He, F. Zhang, and H. Tian, Effect of heteroatom doping on electrochemical properties of olivine $LiFePO_4$ cathodes for high-performance lithium-ion batteries, *Materials*, **17(6)**, 1299 (2024).
79. C. Liu, R. Massé, X. Nan, and G. Cao, A promising cathode for Li-ion batteries: $Li_3V_2(PO_4)_3$, *Energy Storage Mater.*, **4**, 15-58 (2016).
80. A. Tang, X. Wang, G. Xu, R. Peng, and H. Nie, Chemical diffusion coefficient of lithium ion in $Li_3V_2(PO_4)_3$ cathode material, *Mater. Lett.*, **63(27)**, 2396-2398 (2009).
81. X.-Z. Liao, Z.-F. Ma, Q. Gong, Y.-S. He, L. Pei, and L.-J. Zeng, Low-temperature performance of $LiFePO_4$/C cathode in a quaternary carbonate-based electrolyte, *Electrochem. Comm.*, **10(5)**, 691-694 (2008).
82. F. Guo, X. Huang, Y. Li, S. Zhang, X. He, J. Liu, Z. Yu, F. Li, and B. Liu, In Situ Low-Temperature Carbonization Capping of $LiFePO_4$ with Coke for Enhanced Lithium Battery Performance, *Molecules*, **28(16)**, 6083 (2023).
83. M. Gaberscek, R. Dominko, and J. Jamnik, Is small particle size more important than carbon coating? An example study on $LiFePO_4$ cathodes, *Electrochem. Comm.*, **9(12)**, 2778-2783 (2007).
84. G. Huang, W. Li, H. Sun, J. Wang, J. Zhang, H. Jiang,

and F. Zhai, Polyvinylpyrrolidone (PVP) assisted synthesized nano-$LiFePO_4$/C composite with enhanced low temperature performance, *Electrochimica Acta*, **97**, 92-98 (2013).
85. J. Song, B. Sun, H. Liu, Z. Ma, Z. Chen, G. Shao, and G. Wang, Enhancement of the rate capability of $LiFePO_4$ by a new highly graphitic carbon-coating method, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8(24)**, 15225-15231 (2016).
86. D. Xie, G. Cai, Z. Liu, R. Guo, D. Sun, C. Zhang, Y. Wan, J. Peng, and H. Jiang, The low temperature electrochemical performances of $LiFePO_4$/C/graphene nanofiber with 3D-bridge network structure, *Electrochimica Acta*, **217**, 62-72 (2016).
87. B. Zhang, Y. Xu, J. Wang, X. Ma, W. Hou, and X. Xue, Electrochemical performance of $LiFePO_4$/graphene composites at low temperature affected by preparation technology, *Electrochimica Acta*, **368**, 137575 (2021).
88. Q. Hu, J.-Y. Liao, B.-K. Zou, M.-F. Yu, Z.-F. Tang, Z.-Y. Wen, and C.-H. Chen, Improving the rate and low-temperature performance of $LiFePO_4$ by tailoring the form of carbon coating from amorphous to graphene-like, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **22(3)**, 797-805 (2018).
89. Y. Cheng, K. Feng, W. Zhou, H. Zhang, X. Li, and H. Zhang, A Bi-doped $Li_3V_2(PO_4)_3$/C cathode material with an enhanced high-rate capacity and long cycle stability for lithium ion batteries, *Dalton Transactions*, **44(40)**, 17579-17586 (2015).
90. M. Liang, L. Li, X. Cui, S. Qi, L. Wang, H. Dong, X. Chen, Y. Wang, S. Chen, and G. Wang, Ru-and Cl-Codoped $Li_3V_2(PO_4)_3$ with Enhanced Performance for Lithium-Ion Batteries in a Wide Temperature Range, *Small*, **18(29)**, 2202151 (2022).
91. X. Lin, Z. Shen, T. Han, J. Liu, J. Huang, P. Zhou, H. Zhang, J. Liu, J. Li, and J. Li, Hydrogel assisted synthesis of $Li_3V_2(PO_4)_3$ composite as high energy density and low-temperature stable secondary battery cathode, *Journal of Alloys and Compounds*, **739**, 837-847 (2018).
92. L.-H. Tai, Q. Zhao, L.-Q. Sun, L.-N. Cong, X.-L. Wu, J.-P. Zhang, R.-S. Wang, H.-M. Xie, and X.-H. Chen, A study of the electrochemical behavior at low temperature of the $Li_3V_2(PO_4)_3$ cathode material for Li-ion batteries, *New Journal of Chemistry*, **39(12)**, 9617-9626 (2015).
93. J. Tong, A. Su, T. Ma, J. Ba, L. Wang, Z. Zhang, J. Qiu, X. Chen, Y. Wang, and Y. Wei, Boosting low temperature performance of lithium ion batteries at− 40° C using a binary surface coated $Li_3V_2(PO_4)_3$ cathode material, *Adv. Funct. Mater.*, **34(10)**, 2310934 (2024).
94. S.-J. Bao, W.-J. Zhou, Y.-Y. Liang, B.-L. He, and H.-L. Li, Enhancement of the electrochemical properties of $LiMn_2O_4$ through chemical substitution, *Mater. Chem. Phys.*, **95(1)**, 188-192 (2006).
95. W.-K. Kim, D.-W. Han, W.-H. Ryu, S.-J. Lim, and H.-S. Kwon, Al_2O_3 coating on $LiMn_2O_4$ by electrostatic attraction forces and its effects on the high temperature cyclic performance, *Electrochimica Acta*, **71**, 17-21 (2012).
96. N. Tolganbek, Y. Yerkinbekova, S. Kalybekkyzy, Z. Bakenov, and A. Mentbayeva, Current state of high voltage olivine structured $LiMPO_4$ cathode materials for energy storage applications: A review, *Journal of Alloys and Compounds*, **882**, 160774 (2021).
97. K. Bi, S.-X. Zhao, C. Huang, and C.-W. Nan, Improving low-temperature performance of spinel $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ electrode and $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4/Li_4Ti_5O_{12}$ full-cell by coating solid-state electrolyte Li-Al-Ti-PO, *Journal of Power Sources*, **389**, 240-248 (2018).
98. Y. Yang, L. Zhao, Y. Zhang, Z. Yang, W.H. Lai, Y. Liang, S.X. Dou, M. Liu, and Y.X. Wang, Challenges and Prospects of Low-Temperature Rechargeable Batteries: Electrolytes, Interfaces, and Electrodes, *Adv. Sci.*, **11(46)**, 2410318 (2024).
99. Y. Yang, W. Yang, H. Yang, and H. Zhou, Electrolyte design principles for low-temperature lithium-ion batteries, *Escience*, **3(6)**, 100170 (2023).
100. S. Yun, X. Liang, J. Xi, L. Liao, S. Cui, L. Chen, S. Li, and Q. Hu, Electrolytes for High-Safety Lithium-Ion Batteries at Low Temperature: A Review, *Polymers*, **16(18)**, 2661 (2024).
101. A. Gupta and A. Manthiram, Designing advanced lithium-based batteries for low-temperature conditions, *Adv. Energy Mater.*, **10(38)**, 2001972 (2020).
102. G. Kang, G. Zhong, J. Ma, R. Yin, K. Cai, T. Jia, X. Ren, K. Yu, P. Qin, and Z. Chen, Weakly solvated EC-free linear alkyl carbonate electrolytes for Ni-rich cathode in rechargeable lithium battery, *Iscience*, **25(12)** (2022).
103. J. Xiang and Y.-C. Lu, Ether-based high-voltage lithium metal batteries: the road to commercialization, *ACS nano*, **18(16)**, 10726-10737 (2024).
104. X. Cao, P. Gao, X. Ren, L. Zou, M.H. Engelhard, B.E. Matthews, J. Hu, C. Niu, D. Liu, and B.W. Arey, Effects of fluorinated solvents on electrolyte solvation structures and electrode/electrolyte interphases for lithium metal batteries, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **118(9)**, e2020357118 (2021).
105. Y. Zhao, T. Zhou, T. Ashirov, M.E. Kazzi, C. Cancellieri, L.P. Jeurgens, J.W. Choi, and A. Coskun, Fluorinated ether electrolyte with controlled solvation structure for high voltage lithium metal batteries, *Nature Comm.*, **13(1)**, 2575 (2022).
106. Y. Yamada, J. Wang, S. Ko, E. Watanabe, and A. Yamada, Advances and issues in developing salt-concentrated battery electrolytes, *Nature Energy*, **4(4)**, 269-280 (2019).
107. J. Holoubek, H. Liu, Z. Wu, Y. Yin, X. Xing, G. Cai, S. Yu, H. Zhou, T.A. Pascal, and Z. Chen, Tailoring electrolyte solvation for Li metal batteries cycled at ultra-low temperature, *Nature energy*, **6(3)**, 303-313 (2021).

108. R. Younesi, G.M. Veith, P. Johansson, K. Edström, and T. Vegge, Lithium salts for advanced lithium batteries: Li–metal, Li–O_2, and Li–S, *Energy Environ. Sci.*, **8(7)**, 1905-1922 (2015).
109. E. Markevich, G. Salitra, F. Chesneau, M. Schmidt, and D. Aurbach, Very stable lithium metal stripping–plating at a high rate and high areal capacity in fluoroethylene carbonate-based organic electrolyte solution, *ACS Energy Letters*, **2(6)**, 1321-1326 (2017).
110. X. Ma, J. Yu, X. Zou, Y. Hu, M. Yang, F. Zhang, and F. Yan, Single additive to regulate lithium-ion solvation structure in carbonate electrolytes for high-performance lithium-metal batteries, *Cell Reports Physical Science*, **4(5)** (2023).
111. Y. Lei, K. Wang, S. Jiang, X. Xu, J. Zheng, J. Yin, and Y. Gao, Recent Progress on Multifunctional Electrolyte Additives for High-Energy-Density Li Batteries–A Review, *ChemElectroChem*, **11(14)**, e202300702 (2024).
112. X. Cao, H. Jia, W. Xu, and J.-G. Zhang, Localized high-concentration electrolytes for lithium batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, **168(1)**, 010522 (2021).
113. C.M. Efaw, Q. Wu, N. Gao, Y. Zhang, H. Zhu, K. Gering, M.F. Hurley, H. Xiong, E. Hu, and X. Cao, Localized high-concentration electrolytes get more localized through micelle-like structures, *Nature Mater.*, **22(12)**, 1531-1539 (2023).
114. K. Karuppasamy, J. Theerthagiri, D. Vikraman, C.-J. Yim, S. Hussain, R. Sharma, T. Maiyalagan, J. Qin, and H.-S. Kim, Ionic liquid-based electrolytes for energy storage devices: A brief review on their limits and applications, *Polymers*, **12(4)**, 918 (2020).
115. A. Ray and B. Saruhan, Application of ionic liquids for batteries and supercapacitors, *Materials*, **14(11)**, 2942 (2021).
116. Y. Jin, S. Fang, M. Chai, L. Yang, K. Tachibana, and S.-i. Hirano, Properties and application of ether-functionalized trialkylimidazolium ionic liquid electrolytes for lithium battery, *J. Power Sources*, **226**, 210-218 (2013).
117. Y. Chu, Q. Fan, C. Chai, W. Wu, L. Ma, K. Li, and J. Hao, "Water-in-deep eutectic solvent" gel electrolytes synergistically controlled by solvation regulation and gelation strategies for flexible electronic devices, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15(9)**, 12088-12098 (2023).
118. R. Chen, S. Miao, Y. Jia, X. Zhang, J. Peng, K. Zhang, F. Wu, J. Zhao, Z. Li, and W. Cai, A review of detecting Li plating on graphite anodes based on electrochemical methods, *J. Mater. Chem. A*, **12(48)**, 33427-33447 (2024).
119. E. Markevich, G. Salitra, and D. Aurbach, Fluoroethylene carbonate as an important component for the formation of an effective solid electrolyte interphase on anodes and cathodes for advanced Li-ion batteries, *ACS Energy Lett.*, **2(6)**, 1337-1345 (2017).
120. Y. Zhao, L. Geng, W. Meng, and J. Ye, Low-Temperature Electrolytes for Lithium-Ion Batteries: Current Challenges, Development, and Perspectives, *Nano-Micro Lett.,* **18(1)**, 65 (2025).
121. N. Zhang, T. Deng, S. Zhang, C. Wang, L. Chen, C. Wang, and X. Fan, Critical review on low-temperature Li-ion/metal batteries, *Adv. Mater.*, **34(15)**, 2107899 (2022).
122. J.-A. Lee, C. Song, S.H. Han, B. Kim, and N.-S. Choi, Designing Anode-Electrolyte Interfaces for Low-Temperature Lithium- and Sodium-Ion Batteries: Challenges and Strategies, *ACS Energy Letters*, 5474-5484 (2025).
123. Z. Xie, J. He, Z. Xia, Q. Cai, Z. Tang, J. Cai, Y. Chen, X. Li, Y. Fan, and L. Xing, Synergistic interphase modification with dual electrolyte additives to boost cycle stability of high nickel cathode for all-climate battery, *Journal of Energy Chemistry*, **86**, 197-207 (2023).
124. Z. Jing, C. Longhao, Y. Jingxiong, G. Jie, T. Yingfeng, C. Ya-Jun, X. Wenwen, X. Yonggao, and H. Yudai, A tiny amount of electrode additive breaks the dilemma of achieving high energy density and fast charging lithium-ion battery cathode, *Energy Mater.*, **5(8)**, 500083 (2025).
125. B. Ashok, C. Kannan, B. Mason, S.D. Ashok, V. Indragandhi, D. Patel, A.S. Wagh, A. Jain, and C. Kavitha, Towards safer and smarter design for lithium-ion-battery-powered electric vehicles: A comprehensive review on control strategy architecture of battery management system, *Energies*, **15(12)**, 4227 (2022).
126. N. Piao, X. Gao, H. Yang, Z. Guo, G. Hu, H.-M. Cheng, and F. Li, Challenges and development of lithium-ion batteries for low temperature environments, *Etransportation*, **11**, 100145 (2022).
127. S. Li, X. Fu, Y. Liang, S. Wang, X.a. Zhou, H. Dong, K. Tuo, C. Gao, and X. Cui, Enhanced structural stability of boron-doped layered@ spinel@ carbon heterostructured lithium-rich manganese-based cathode materials, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **8(25)**, 9311-9324 (2020).
128. X. Liu, Y. Wang, Y. Yang, W. Lv, G. Lian, D. Golberg, X. Wang, X. Zhao, and Y. Ding, A MoS_2/Carbon hybrid anode for high-performance Li-ion batteries at low temperature, *Nano Energy*, **70**, 104550 (2020).
129. Q. Fan, Y. Zhang, Q. Xu, J. Wang, L. Lei, Y. Sun, and P.D. Lund, Coral-shaped porous $LiFePO_4$/graphene hybrids for high rate and all-climate battery applications, *Energy Storage Mater.*, **21**, 457-463 (2019).
130. T. Chen, J. Zhou, G. Fang, Y. Tang, X. Tan, A. Pan, and S. Liang, Rational design and synthesis of $Li_3V_2(PO_4)$ 3/C nanocomposites as high-performance cathodes for lithium-ion batteries, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **6(6)**, 7250-7256 (2018).
131. G. Ning, S. Zhang, Z. Xiao, H. Wang, and X. Ma, Efficient conducting networks constructed from ultra-low concentration carbon nanotube suspension for Li ion battery cathodes, *Carbon*, **132**, 323-328 (2018).