

## 구리 프탈로시아닌으로 표면처리된 흑연 음극의 속도특성 및 저온성능 개선

정선형 · 박상진 · 류지현<sup>1</sup> · 오승모\*

서울대학교 화학생명공학부 에너지환경화학융합기술전공

<sup>1</sup>한국산업기술대학교 지식기술기반 에너지대학원

(2015년 7월 17일 접수 : 2015년 8월 26일 채택)

## Improvement of Rate Capability and Low-temperature Performances of Graphite Negative Electrode by Surface Treatment with Copper Phthalocyanine

Sunhyung Jurng, Sangjin Park, Ji Heon Ryu<sup>1</sup>, and Seung M. Oh\*

Department of Chemical and Biological Engineering, and WCU program of C<sub>2</sub>E<sub>2</sub>,  
Seoul National University, 599 Gwanangno, Gwanak-gu, Seoul 151-744, Korea

<sup>1</sup>Graduate School of Knowledge-Based Technology and Energy, Korea Polytechnic University,  
Siheung, Gyeonggi 429-793, Korea

(Received July 17, 2015 : Accepted August 26, 2015)

### 초 록

흑연 분말을 프탈로시아닌 또는 구리 프탈로시아닌과 함께 비활성 분위기에서 각각 열처리하여 표면처리를 진행하였고, 이의 속도특성과 저온 작동특성을 조사하였다. 표면처리 후 흑연 분말의 표면에 비정질 탄소와 구리의 코팅 층이 균일하게 형성되었다. 표면처리를 통하여 흑연 전극의 속도특성이 개선되는 것을 확인하였는데, 특히 구리 프탈로시아닌으로 처리한 경우 속도특성의 향상이 두드러졌다. 흑연 전극의 저항을 교류 임피던스와 펄스 저항측정법을 활용하여 조사하였는데, 구리 프탈로시아닌으로 처리된 흑연 전극의 경우가 저항이 가장 작았다. 프탈로시아닌으로부터 유도된 비정질 탄소 층이 리튬이온의 확산을 용이하게 하고, 구리 프탈로시아닌으로부터 유도된 금속상태의 구리는 전자 전도도를 증가시키기 때문에 저항을 감소시키는 것으로 판단된다.

**Abstract :** The rate capability and low-temperature characteristics of graphite electrode are investigated after surface treatment with copper phthalocyanine (CuPc) or phthalocyanine (Pc). Uniform coating layers comprising amorphous carbon or copper are generated after the treatment. The rate performance of graphite electrodes is enhanced by the surface treatment, which is more prominent with CuPc. The resistance of the graphite electrode estimated from electrochemical impedance spectroscopy and pulse resistance measurement is the smallest for the CuPc-treated graphite. It is likely that the amorphous carbon layer formed by the decomposition of Pc facilitates Li<sup>+</sup> diffusion and the metallic copper derived from CuPc improves the electrical conductivity of the graphite electrode.

**Keywords :** lithium-ion battery, low-temperature performance, graphite, copper phthalocyanine, surface treatment

\*E-mail: seungoh@snu.ac.kr

## 1. 서 론

유가상승과 환경오염 등의 문제로 최근 하이브리드 전기자동차(HEV)와 전기자동차(EV)에 대한 관심과 수요가 높아지면서 리튬이온 이차전지를 이동수단에 적용하기 위하여 더욱 높은 성능이 요구되고 있다. 특히 기존의 수명 및 용량, 출력특성 외에도, 실외에서 주로 사용되는 이동수단의 특성상  $-30^{\circ}\text{C}$  이하의 저온에서도 작동 가능한 특성이 필요한 실정이다.<sup>1)</sup> 일반적으로 리튬이온 이차전지는 저온환경( $0^{\circ}\text{C}$  이하)에 노출되면 가역용량이 급격히 떨어지고 수명 및 안정성에도 문제가 발생하는 것으로 알려져 있다.<sup>2)</sup> 특히 음극으로 사용되는 흑연계 물질의 저온 특성이 전체 전지의 성능에 크게 영향을 미치는데,<sup>3-5)</sup> 전해질 내 이온의 이동도 저하, 흑연의 표면과 전해액 계면에 형성되는 SEI(Solid electrolyte interphase)내 리튬의 이동 저항, 전하 전달 저항, 흑연의 층상 구조에서 리튬이 이동하는 저항 등이 유기적으로 영향을 미친다고 알려져 있다. 이러한 흑연의 저온 성능을 개선하기 위해 다양한 시도가 이루어져 왔는데, 대표적인 것으로는 전해액의 전도도를 향상시키기 위해 co-solvent를 사용하거나,<sup>6)</sup> 전해액 첨가제를 넣어 SEI의 특성을 바꾸고,<sup>7,8)</sup> 흑연 표면에 금속을 코팅하여 전도도를 증가시키는 방법 등이 있다.<sup>4)</sup>

본 연구에서는 흑연 표면에 구리 프탈로시아닌을 이용하여 표면에 고른 구리 금속 및 탄소층을 형성시켜 줌으로써 상온에서의 속도 특성에 더하여 저온 성능을 향상시키는 것을 목적으로 하였다. 프탈로시아닌은  $500^{\circ}\text{C}$  내외에서 승화성이 있기 때문에<sup>9)</sup> 다른 종류의 탄소 전극체를 이용하여 열처리한 경우보다 더욱 고른 형태의 코팅을 기대할 수 있다. 또한 카본 구조 가운데 구리 이온이 들어 있는 구리 프탈로시아닌을 사용하면 구리의 뭉침 혹은 클러스터의 형성 없이 고르게 구리 금속을 흑연 표면에 코팅할 수 있을 것으로 기대하였다. 이 때 구리 금속의 효과와 비정질 탄소층의 효과를 구분하기 위하여 구리 이온이 존재하지 않는 프탈로시아닌을 처리한 시료를 함께 비교하였다. 이렇게 처리한 흑연의 표면과 구리의 화학적 형태를 확인한 후, 상온에서의 충방전 거동과 속도 특성 및 저온에서의 충방전 성능을 비교하였으며, 상온 및 저온 환경에서 시료 별 저항의 차이를 비교하고 저온 성능과의 관계를 분석하였다.

## 2. 실험

본 연구에서 사용된 활물질은 입경  $10\ \mu\text{m}$  가량의 판상의 천연흑연이며, 구리 프탈로시아닌(Copper

Phthalocyanine, CuPc) (Aldrich, 99%)과 금속 이온이 존재하지 않는 프탈로시아닌(29H, 31H-Phthalocyanine, Pc) (Aldrich,  $\geq 98\%$ )을 이용하여 표면을 처리하였다. 구리 및 탄소가 코팅된 시료를 제조하기 위하여 금속 상의 구리무게가 흑연 분말 전체의 0.5질량%를 차지할 수 있도록 구리 프탈로시아닌을 흑연 분말 대비 4.5질량%를 질량비로 유발에서 흑연분말과 혼합한 후, 아르곤 분위기에서  $800^{\circ}\text{C}$ 까지 분당  $10^{\circ}\text{C}$ 로 상승시킨 후에, 2시간 동안 열처리하였다. 금속이 포함되지 않은 프탈로시아닌을 사용하여 표면처리한 시료는 동일한 양의 탄소층을 형성시킬 수 있도록 몰수를 맞추어 구리 프탈로시아닌과 같은 조건 하에 혼합 및 열처리를 진행하였다. 이렇게 처리한 시료의 표면형태를 분석하기 위해서 Field-emission scanning electron microscope (FE-SEM) 분석을 수행하였고 기기는 JEOL사의 JSM-6700F를 이용하였다. 또한 표면의 구리 원소가 어떤 형태로 코팅되었는지 분석하기 위해 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)을 이용하였다. XPS 분석은 10 mbar 이하의 진공에서 ultra-high vacuum multipurpose surface analysis system(Sigma probe, Thermo, UK)을 이용하여 진행하였다.

앞서 제조된 흑연 분말을 바인더(Polyvinylidene fluoride, PVdF), 도전재(super-P)와 8:1:1 질량비로 N-methylpyrrolidone(NMP) 용매에 섞어 슬러리를 형성하고 이를 구리 호일에 도포하여  $120^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 건조한 후 압연하였다. 전기화학 특성 분석을 위해 2032형 코인셀을 아르곤 비활성기체가 채워진 글러브박스(VAC Co. model HE-493/Mo-5)에서 제작하였다. 앞서 제조한 흑연 전극을 11 mm 지름으로 펀칭하여 질량을 측정하고, 진공 오븐에서  $120^{\circ}\text{C}$ 로 12시간 동안 건조 후 글러브박스로 옮겨 셀 제작에 이용하였다. 코인셀은 전극, 분리막(Celgard, PP/PE/PP), 리튬 금속 전극의 순서로 적층하고 전해질( $1.3\text{M LiPF}_6$  in EC:EMC:DEC=3:2:5 (v/v/v))을 주입하여 반쪽 전지로 구성하였다.

위에서 제조한 반쪽 전지를 충방전 시험장치(Wonatech, WBCS3000)를 이용하여 상온( $25^{\circ}\text{C}$ )에서 충방전을 진행하였다. 전해질을 흡습시키기 위해 12시간 상온 보관한 후에, 0.1 C 정전류로 1회 충방전 후 0.2 C 정전류로 5번째 사이클까지 충방전하는 pre-cycling을 진행하였다. 1 C는  $372\ \text{mA g}^{-1}$ 로 계산하였고, 전압 범위는 0.005~2 V(vs.  $\text{Li/Li}^+$ )로 각 충전(lithiation) 말단에서 0.005 V에 도달하면 정전압을 유지하고 전류가 0.05 C에 도달하면 종료하며, 방전(delithiation)은 정전류로만 2 V까지 진행하였다. 셀의 저온 충방전 특성은 pre-cycling을 마친 후  $-30^{\circ}\text{C}$  오

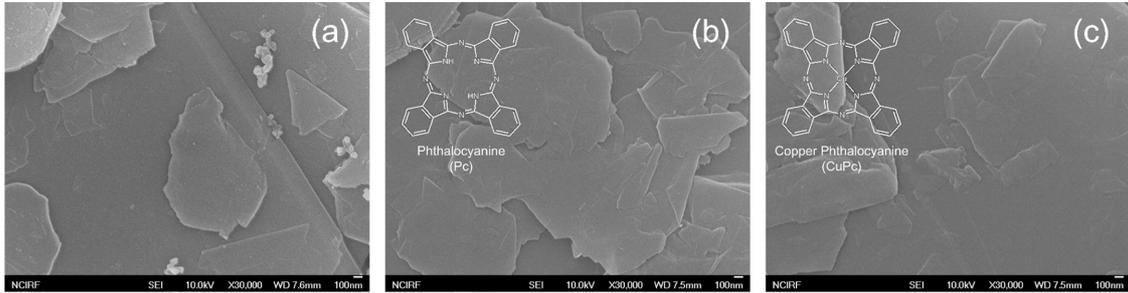


Fig. 1. FE-SEM images of (a) bare graphite powder; (b) Pc-treated; (c) CuPc-treated.

분으로 옮겨 안정화시킨 후 0.05 C 정전류 충방전을 같은 전압 범위에서 진행함으로써 측정되었다.

전기화학 임피던스(electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 및 펄스 저항의 측정은 동일한 방법으로 전지를 준비한 후에 측정하였다. 먼저, pre-cycling된 전지를 0.1 V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)까지 0.2 C 정전류로 충전한 후에 정전압 조건에서 전류가 0.05 C에 도달할 때까지 유지한 후 상온(25°C)과 저온(-30°C)에서 각각 5시간 이상 안정화시키고 수행하였다. 임피던스는 Zahner IM6e 장비를 사용하여 100 kHz에서 5 mHz의 주파수 범위에서 측정하였으며, 5 mV의 전압을 고정 인가하였다. 펄스 실험은 상온 및 저온(-30°C) 환경에서 10초 동안 방전전류를 인가한 상태에서 전압의 변화를 측정하여 저항을 계산하는 방식으로 진행되었다. 인가한 전류의 크기는 상온(25°C)에서는 5 C, 저온(-30°C)에서 0.5 C로 고정하여 진행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

구리 프탈로시아닌과 금속 이온이 존재하지 않는 프탈로시아닌의 화학 구조와 두 물질을 처리한 후의 흑연의 표면형태를 FE-SEM으로 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 금속 이온이 없는 프탈로시아닌(Fig. 1b)과 구리 프탈로시아닌(Fig. 1c)을 사용하여 처리한 흑연 표면을 처리하기 전(Fig. 1a)과 비교하였을 때, 표면 형태에 거의 차이가 없었으며, 이는 코팅층이 흑연의 표면을 매우 균일하게 덮고 있음을 의미한다. 사용된 시료인 프탈로시아닌은 500°C 내외에서 승화성이 있기 때문에<sup>9)</sup> 열처리 과정 중 일차적으로 승화하여 흑연 분말에 고르게 달라붙은 후, 이후 800°C에서 탄화되어 표면을 감싸게 되므로 상당히 고른 코팅막을 형성할 수 있는 장점이 있다. 특히 구리 프탈로시아닌으로 표면처리하는 경우 구리 이온이 탄소 구조 안에 고정된 채로 환원되기 때문에 구리가 어느 한 쪽으로 모이거나 클러스터를 형성하지 않는다는 장점이 있다.

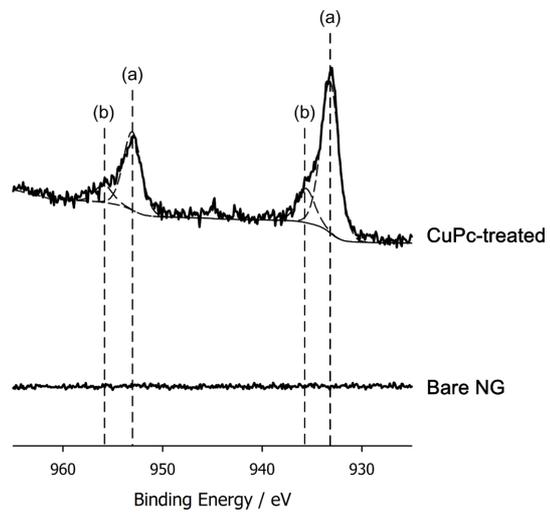
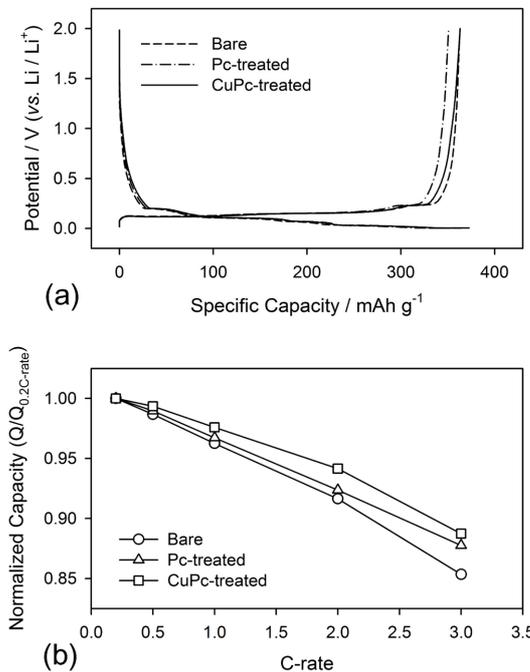


Fig. 2. Cu 2p XPS spectra of bare graphite powder and CuPc-treated one.

구리 프탈로시아닌을 처리한 시료에서 구리가 어떤 화학적 형태로 존재하는지 알아보기 위하여 XPS를 사용하여 Cu 2p 영역을 확인하였다. (Fig. 2) 이를 피팅하여 분석해보면, 933.2 eV와 953.1 eV에서 나타나는 큰 메인 peak(a)과 좀 더 높은 결합 에너지인 935.6 eV와 955.7 eV에서 나타나는 작은 peak(b)으로 구분할 수 있다. 문헌을 참고하면,<sup>10,11)</sup> 메인 peak(a)은 Cu<sup>0</sup> 금속으로 분석하는 것이 타당하며 더 높은 결합 에너지의 peak(b)은 CuO나 프탈로시아닌 구조 내에 존재하는 Cu-N 결합으로 해석할 수 있다. 따라서 프탈로시아닌을 이용하여 코팅한 구리는 대부분 금속 형태로 존재하며 일부 산화되거나 구조체 내 질소와 일부 결합한 상태로 존재한다고 분석하였다.

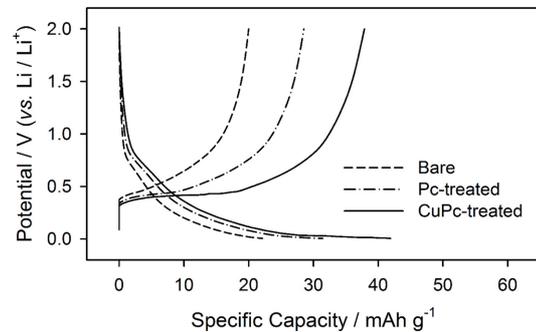
Fig. 3a는 상온에서 pre-cycling하는 과정 중 마지막 다섯 번째 충방전 사이클을 나타낸 것이다. 기본 흑연 전극(bare)과 비교하였을 때, 금속 이온이 없는 프탈로시아닌을 처리한 흑연(Pc-treated)의 경우 방전용량이 351 mAhg<sup>-1</sup>로 bare 보다 12 mAhg<sup>-1</sup>정도 적게 나타난



**Fig. 3.** (a) Galvanostatic charge-discharge profiles obtained from Li/graphite half-cell at 25°C. (0.2 C-rate) (b) rate capability of Li/graphite half-cell at 25°C. The discharge capacities are normalized to the one at 0.2 C-rate.

다. 이것은 프탈로시아닌의 bulky한 카본 구조가 탄화되면서 흑연보다 리튬 저장용량이 작은 비정질 탄소 형태로 흑연 표면에 코팅되어 전체 시료의 무게당 용량이 감소한 것으로 풀이할 수 있다. 구리 프탈로시아닌을 처리한 흑연(CuPc-treated)은 이러한 용량감소가 보이지 않으나 프로파일 상에서 bare와 형태 차이를 보이는데, 특히 일반적으로 흑연에서 리튬 충전 반응이 일어나지 않는 0.3 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 이상 전압 영역에서 slope를 보이며 가역적인 충전 반응이 있는 것으로 나타난다. 이 부분은 XPS 데이터(Fig. 2)에서 나타났던 산화된 형태의 구리와 리튬이 반응하는 것으로 해석할 수 있다. CuO의 경우 문헌에 따르면<sup>11-13</sup> 첫 사이클을 제외하고는 slope 형태의 리튬 충전 거동을 보이며 다섯 번째 사이클 기준으로 흑연과 비슷한 수준의(~350 mAhg<sup>-1</sup>) 용량을 보인다. 이로부터 CuPc-treated 셀 거동 중 높은 전압대에서 나타나는 slope 형태는 코팅된 구리 중 일부 산화된 CuO의 가역적인 산화/환원에 기인하는 것으로 판단할 수 있다.

표면처리된 시료의 상온(25°C)에서의 속도 특성을 비교하여 Fig. 3b에 나타내었다. 상온에서 충전 전류(C-rate)를 달리하면서 충방전을 진행하고 각 C-rate



**Fig. 4.** Galvanostatic charge-discharge profiles at -30°C. (0.05 C-rate)

에서 나타나는 방전용량을 0.2 C 조건에서의 방전용량으로 나누어 표준화된 용량을 도시하면, C-rate가 증가할수록 선형적으로 가역 방전 용량이 줄어드는 경향을 보인다. bare 흑연의 경우, 3 C 조건에서 기준 용량(0.2 C) 대비 85% 가량으로 방전용량이 줄어드는데, Pc-treated의 경우 88%, CuPc-treated의 경우 90% 정도로 유지되어 보다 향상된 속도 특성을 보인다. 이는 프탈로시아닌을 처리하였을 때 형성되는 비정질 탄소 구조가 리튬이온의 이동을 개선하여 속도를 향상시키는 것으로 판단되며, 특히 구리 프탈로시아닌 처리에 의해 형성된 금속상의 구리층이 높은 전도특성으로 인해 추가적으로 성능 개선에 기여할 수 있을 것으로 예상된다.<sup>4,14,15</sup>

저온(-30°C)에서의 충방전 특성을 확인하기 위하여 -30°C에서 5시간 이상 충분히 안정화시킨 후, 0.05 C의 정전류로 0.005~2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 범위에서 충방전을 진행하였다. (Fig. 4) 일반적으로 흑연의 반응전압은 ~0.1 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)로 리튬이온의 환원 전위와 매우 근접하여 과전압을 충분히 인가할 수 없기 때문에, 저온에서 동작 시에 저항으로 인한 과전압이 발생하면 충전(리튬 삽입) 성능이 현저하게 저하되는 특성을 나타낸다.<sup>16</sup> 이러한 경향은 Fig. 4의 bare에서 잘 드러나는데, 상온보다 훨씬 느린 속도(25%)로 충전 및 방전했음에도 불구하고, 상온에서 보이던 방전 용량인 363 mAhg<sup>-1</sup>의 5.5% 가량인 20 mAhg<sup>-1</sup> 전후 용량을 보이는 것을 알 수 있다. 이는 과전압으로 인해 흑연의 층상 구조에 리튬이 삽입되는 반응이 제대로 일어나지 않았음을 의미한다. 상온 기준으로 bare의 저온 충전 용량인 ~22 mAhg<sup>-1</sup>은 ~0.23 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)에 도달하였을 때 나타나는 용량으로, 아직 흑연의 첫 번째 plateau가 나타나지 않은 상태이다. 이는 저온에서의 저항증가로 인해 제대로 반응이 나타나기 전에 cut-off 전압에 도달하기 때문으로 해석할 수 있다. Pc-treated의 경우 저온에서 29 mAhg<sup>-1</sup> 가

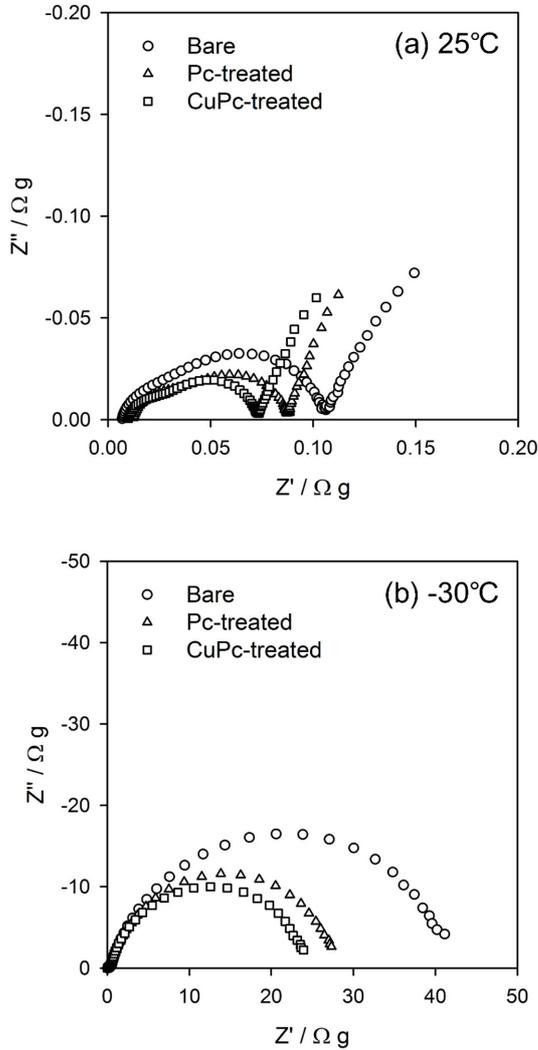


Fig. 5. Nyquist plot of EIS results at 0.1 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) obtained at (a) 25°C; (b) -30°C.

량의 용량을 보이며, 이는 상온에서 보인 351 mAhg<sup>-1</sup>의 8.1% 가량으로, bare보다 상당히 향상된 것을 볼 수 있다. 여기에 더하여, CuPc-treated는 저온에서 38 mAhg<sup>-1</sup> 전후의 방전용량을 보이며, 상온 용량 (363 mAhg<sup>-1</sup>)의 10.4% 정도까지 향상되는 것을 확인하였다. 상온에서의 거동에 미루어보면, CuPc-treated의 경우 흑연의 첫 번째 반응 plateau에서 흑연 구조에 리튬이 삽입되는 반응이 일어났음을 유추할 수 있으며, CuPc-treated가 Pc-treated보다 더 향상된 성능을 보이고 있다.

셀의 저항을 상온(25°C)과 저온(-30°C)에서 각각 비교하기 위해 전기화학 임피던스(EIS) 실험을 진행하여

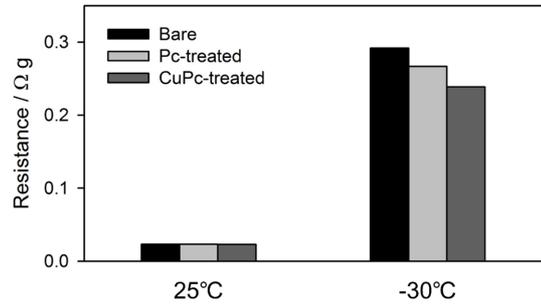


Fig. 6. The resistance from pulse test at 25°C and -30°C. The results are calculated from voltage differences and current value.

결과를 Fig. 5에 나타내었다. 상온(Fig. 5a)에서 저항의 크기는 bare > Pc-treated > CuPc-treated 순서로 나타난다. 일반적으로 흑연전극에서 EIS의 높은 주파수 대역에서 나타나는 저항(반원)을 SEI 필름 관련 저항<sup>17,18)</sup>(첫 번째 반원, R<sub>SEI</sub>)으로 분석하고 두 번째 저항을 전하 전달 반응에 의한 저항<sup>17,18)</sup>(두 번째 반원, R<sub>CT</sub>)으로 분석하는데, Pc-treated와 CuPc-treated 모두 bare보다 이 두 저항이 줄어든 것으로 나타난다. 이같이 상온에서 보이는 저항의 차이는 Fig. 3b에서 상온 속도 특성이 개선된 것과 연결 지을 수 있다. 저온(Fig. 5b)에서는 저항의 차이가 보다 명확하게 보이며 전하 전달 저항이 전체 저항의 대부분을 차지하는 것을 알 수 있는데, CuPc-treated의 경우 bare의 1/2 수준으로 셀의 저항이 줄어든 것을 알 수 있다. 이는 흑연 전극의 표면에서 비정질 탄소층으로 인해 초반 리튬 반응이 유리해졌을 뿐 아니라 구리 금속의 전도도 증가 효과가 저온에서 전지의 저항을 줄이는 데 큰 영향을 미친다는 것을 의미한다.

펄스 실험을 이용하여 상온(25°C)과 저온(-30°C)에서 저항의 차이를 확인하였다. Pre-cycling 후에 0.1 V(vs. Li/Li<sup>+</sup>) 까지 충전하고 각 온도에서 5시간 이상 안정화시킨 후에, 상온에서 5 C, 저온에서 0.5 C 방전(리튬 탈리) 전류를 10초간 가하여 계산한 저항 값을 Fig. 6에 도시하였다. 저항의 크기는 EIS 결과와 동일하게 bare > Pc-treated > CuPc-treated 순서로 나타났다. EIS 실험과 마찬가지로 상온에서는 저항의 차이가 크게 드러나지 않았으나 저온에서는 그 차이가 더욱 벌어지고 있다. 특히 전기자동차용 이차전지의 경우 저온에서 차량에 시동이 가능하도록 냉시동(cold cranking) 특성이 요구되므로 충분한 펄스 출력을 지녀야 한다. 구리 프탈로시아닌을 이용한 표면처리를 통하여 펄스 저항의 개선이 가능하므로 저온에서 펄스 출력의 향상이 가능하여 우수한 저온특성을 가지고 있음을 확인하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 프탈로시아닌과 구리 프탈로시아닌을 사용하여 표면처리한 흑연 음극의 상온 속도특성과 저온성능을 평가하였고, 이에 미치는 영향을 비교하였다.

승화성이 있는 프탈로시아닌과 구리 프탈로시아닌을 이용하여 흑연을 표면처리 하는 경우에 흑연의 표면에 매우 균일한 코팅층의 형성이 가능하였다. 이때, 구리 프탈로시아닌을 사용한 경우에 형성되는 코팅 층에서의 구리는 대부분 금속 형태로 존재하며 산화된 형태가 일부 포함되어 있다.

표면처리된 두 종류의 흑연시료 모두 상온에서의 속도 특성과 저온에서의 충방전 특성이 개선되었다. 이는 프탈로시아닌이 형성하는 비정질 탄소층이 흑연 표면에서 리튬 이동에 유리한 조건을 만들어주기 때문인 것으로 판단되며, 구리 프탈로시아닌을 사용한 경우에는 금속상의 구리로 인한 전기전도도의 증가로 인하여 더욱 우수한 성능을 나타낸 것으로 볼 수 있다.

상온(25°C)과 저온(-30°C)에서 각 시료의 저항을 비교하기 위해 EIS와 펄스 저항을 측정하였으며, 이를 통하여 두 시료 모두 SEI 저항과 전하 전달 저항이 감소하였음을 알 수 있다. 특히 상온보다 저온에서의 저항 차이가 그 차이가 증가하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국연구재단을 통해 미래창조과학부의 '기후변화대응기술개발사업'의 지원을 받아 수행되었음 (NRF-2010-C1AAA001-2010-0029065).

#### References

- DOE, *Energy storage R&D annual progress report*, **81**, (2011).
- S. S. Zhang, K. Xu and T. R. Jow, 'Electrochemical impedance study on the low temperature of Li-ion batteries' *Electrochim Acta*, **49**, 1057 (2004).
- M. C. Smart, B. V. Ratnakumar and S. Surampudi, 'Use of organic esters as cosolvents in electrolytes for lithium-ion batteries with improved low temperature performance' *J Electrochem Soc*, **149**, A361 (2002).
- F. Nobili, S. Dsoke, T. Meozzi and R. Marassi, 'Metal-oxidized graphite composite electrodes for lithium-ion batteries' *Electrochim Acta*, **51**, 536 (2005).
- J. Li, C. F. Yuan, Z. H. Guo, Z. A. Zhang, Y. Q. Lai and J. Liu, 'Limiting factors for low-temperature performance of electrolytes in LiFePO<sub>4</sub>/Li and graphite/Li half cells' *Electrochim Acta*, **59**, 69 (2012).
- M. C. Smart, B. V. Ratnakumar, K. B. Chin and L. D. Whitcanack, 'Lithium-Ion Electrolytes Containing Ester Cosolvents for Improved Low Temperature Performance' *J. Electrochem Soc.*, **157**, A1361 (2010).
- B. X. Liu, B. Li and S. Y. Guan, 'Effect of Fluoroethylene Carbonate Additive on Low Temperature Performance of Li-Ion Batteries' *Electrochem Solid St*, **15**, A77 (2012).
- S. S. Zhang, 'A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries' *J. Power Sources*, **162**, 1379 (2006).
- C. Dent and R. Linstead, '215. Phthalocyanines. Part IV. Copper phthalocyanines' *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1027 (1934).
- T. Ghodselahi, M. A. Vesaghi, A. Shafiekhani, A. Baghizadeh and M. Lameii, 'XPS study of the Cu@Cu<sub>2</sub>O core-shell nanoparticles' *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 2730 (2008).
- J. Zhang, S. Xie, X. Wei, Y. J. Xiang and C. H. Chen, 'Lithium insertion in naturally surface-oxidized copper' *J. Power Sources*, **137**, 88 (2004).
- S. Venkatachalam, H. Zhu, C. Masarapu, K. Hung, Z. Liu, K. Suenaga, et al., 'In-situ formation of sandwiched structures of nanotube/Cu<sub>x</sub>Oy/Cu composites for lithium battery applications' *ACS Nano*, **3**, 2177 (2009).
- S. D. Seo, Y. H. Jin, S. H. Lee, H. W. Shim and D. W. Kim, 'Low-temperature synthesis of CuO-interlaced nanodiscs for lithium ion battery electrodes' *Nanoscale Res. Lett.*, **6**, (2011).
- M. Mancini, F. Nobili, S. Dsoke, F. D. Amico, R. Tossici, F. Croce, et al., 'Lithium intercalation and interfacial kinetics of composite anodes formed by oxidized graphite and copper' *J. Power Sources*, **190**, 141 (2009).
- F. Nobili, S. Dsoke, M. Mancini and R. Marassi, 'Interfacial Properties of Copper-coated Graphite Electrodes: Coating Thickness Dependence' *Fuel Cells*, **9**, 264 (2009).
- C. K. Huang, J. S. Sakamoto, J. Wolfenstine and S. Surampudi, 'The limits of low-temperature performance of Li-ion cells' *J. Electrochem Soc.*, **147**, 2893 (2000).
- D. Aurbach, M. D. Levi and E. Levi, 'A review on the solid-state ionics of electrochemical intercalation processes: How to interpret properly their electrochemical response' *Solid State Ionics*, **179**, 742 (2008).
- C. Delacourt, P. L. Ridgway, V. Srinivasan and V. Battaglia, 'Measurements and Simulations of Electrochemical Impedance Spectroscopy of a Three-Electrode Coin Cell Design for Li-Ion Cell Testing' *J. Electrochem. Soc.*, **161**, A1253 (2014).