Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 28, No. 4, 2025, 168-176
https://doi.org/10.5229/JKES.2025.28.4.168

Research Paper
pISSN 1229-1935
eISSN 2288-9000

폐리튬이온배터리의 온도별 방전 거동 및 양극재 열화 특성 연구

양현선* · 김건우 · 이주영 · 황성주 · 장현민 · 문종근

한국건설생활환경시험연구원 배터리본부 배터리센터

(2025년 8월 20일 접수 : 2025년 9월 18일 수정 : 2025년 9월 18일 채택)

Study on Temperature-Dependent Discharge Behavior and Cathode Degradation of Spent Lithium-Ion Batteries

Hyeon Sun Yang*, Geon woo Kim, Ju-Young Lee, Sungju Hwang, Hyun Min Jang, and Jonggeoun Moon

Battery Center, Battery Division, Korea Conformity Laboratories 13, Yeoan-ro, Deoksan-eup, Jincheon-gun, Chungcheongbuk-do, 27876, South Korea

(Received August 20, 2025 : Revised Septmeber 18, 2025 : Accepted September 18, 2025)

초 록

폐리튬이온배터리는 재활용 과정에서 다양한 온도 조건에 노출될 수 있으며, 이는 환경적 요인과 계절적 변동에 따라 달라진다. 따라서 극한 온도에서 방전 시 해체 안전성과 회수된 양극재 품질 평가가 중요하다. 본 연구에서는 NCM 계열 폐리튬이온배터리 셀을 −20 °C, 0 °C, 25 °C, 50 °C에서 과방전 후, 각 DOD 구간에서 내부저항 변화를 분석하였다. 0 V 방전 후 전압 회복 시간과 셀 온도를 측정하고, 해체한 양극재를 SEM-EDS, ICP-OES, XRD로 평가하였다. 모든 조건에서 방전 후 전압 회복(Voltage Rebound)이 확인되었으며, 전압 회복 시간은 온도에 따라 차이를 보였다. 저온(−20 °C)에서는 방전 초반과 후반에서 전압 급강하와 내부저항 증가가 나타났고, 고온(50 °C)에서는 전압 회복 시간이 길어 방전 완전성이 유지되었다. 해체 분석 결과, 일부 입자 손상과 Li, Ni, Co, Mn 함량 감소가 관찰되었으나, 불순물 유입 없이 조성비와 층상 구조는 안정적으로 유지되었다. 본 연구 결과는 폐배터리 재활용 전처리 공정 최적화 및 안전한 해체 공정 설계의 기초 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract : Spent lithium-ion batteries (LIBs) may be exposed to a wide range of temperatures during recycling, depending on environmental conditions and seasonal variations. Consequently, evaluating the disassembly safety and the quality of recovered cathode materials under extreme temperatures is crucial. In this study, NCM-type spent LIB cells were subjected to overdischarge at −20 °C, 0 °C, 25 °C, and 50 °C, and the changes in internal resistance at different depths of discharge (DOD) were analyzed. Following discharge to 0 V, voltage recovery time and cell temperature were recorded, and the dismantled cathode materials were characterized using SEM-EDS, ICP-OES, and XRD. Voltage rebound occurred under all conditions, with recovery time varying with temperature. Low-temperature discharge (−20 °C) caused rapid voltage drops and internal resistance increases at early and late stages, while high-temperature discharge (50 °C) exhibited prolonged voltage recovery, maintaining discharge completeness. Post-disassembly analysis revealed minor particle damage and reductions in Li, Ni, Co, and Mn contents, whereas the composition ratio and layered structure remained stable without impurity

*E-mail: hsyang@kcl.re.kr

intrusion. These findings provide fundamental insights for optimizing recycling processes and designing safe dismantling procedures for spent LIBs.

Keywords : Spent lithium-ion batteries, Overdischarge, Internal resistance, Voltage rebound, Cathode recycling

1. 서 론

에너지 밀도가 높고 충·방전 특성이 우수한 리튬이온배터리(Lithium-ion Batteries, LIBs)는 전기자동차(Electric Vehicles, EVs) 및 에너지저장장치(Energy Storage Systems, ESS)와 같은 다양한 분야에서 광범위하게 활용되고 있다.[1] 이로 인해 사용 종료 후 배출되는 폐리튬이온배터리(Waste Lithium-ion Batteries, WLIBs)의 양도 급격히 증가하고 있으며, 이에 따른 자원 순환 및 환경 관리의 중요성이 대두되고 있다. 폐리튬이온배터리에는 리튬(Li), 니켈(Ni), 코발트(Co) 등 고가의 유가금속이 다량 포함되어 있으며, 특히 양극재에 존재하는 전이금속은 재활용 가치가 매우 높다.[2] 그러나 이러한 유가금속을 포함한 배터리는 부적절한 처리 시 중금속 유출, 전해질 누출 등으로 인한 환경 오염을 초래할 수 있다.[3] 따라서 폐리튬이온배터리의 안정적이고 효율적인 재활용 기술의 확보는 필수적인 과제로 인식되고 있다. 현재 상용화된 폐리튬이온배터리 재활용 공정은 외부 케이스를 제거한 뒤 배터리를 파쇄하여, 내부의 유가 금속 성분을 회수하는 방식으로 진행되고 있다. 이러한 공정을 안전하게 수행하기 위해서는 해체 및 파쇄 과정 중 발생할 수 있는 화재나 폭발 등의 위험을 최소화하는 기술이 필수적이다.[4] 이를 위해 셀 내 잔존 에너지를 제거하고, 리튬을 최대한 양극으로 이동시켜 셀의 반응성을 낮추는 완전 방전(Full Discharge) 기술이 요구된다.[5]

완전 방전은 주로 습식과 건식 방식으로 나뉜다. 습식 방전은 염수용액(NaCl)을 활용해 잔류 전기를 완전히 방출시키지만, 금속 부식과 전해질 누출로 인해 심각한 환경오염을 초래할 수 있다.[6] 반면, 건식 방전은 외부 전자 회로 또는 저항기 등을 이용하여 배터리 전압을 0 V 이하로 과방전 시키는 방식으로[7], 후속 공정의 안전성 확보에 유리하다. 그러나 전압이 0 V 이하로 떨어질 경우, 배터리 내부 온도 상승과 함께 음극 집전체에서 구리(Cu)가 용출되어 분리막을 투과한 뒤 양극으로 확산, 양극재 표면에 비가역적인 열화를 유발하는 문제가 발생할 수 있다.[7-9] 이러한 손상은 양극재 재활용 효율을 저하시킬 뿐 아니라, 별도의 불순물 제거 공정이 필요하게 만들어 경제성도 저하될 수 있다.

한편, 폐배터리 방전 연구는 대부분 상온(25 ºC) 조건을 기준으로 진행되었으나, 실제 재활용 현장은 계절, 지역, 처리 등에 따라 다양한 온도 환경에 노출된다. 이러한 온도 차이는 방전 반응의 속도, 리튬 이온 확산, 전해질 안정성, 전극 구조 유지에 직접적인 영향을 미친다.[10] 특히, 방전 이후 발생하는 전압 리바운드(Voltage Rebound)는 배터리 내부의 잔류 전하에 의해 자발적으로 전압이 다시 상승하는 현상으로, 이후 파쇄 또는 분해 공정에서 안전상의 잠재적 위험요인이 될 수 있다.[11] 그럼에도 불구하고, 재활용을 위한 과방전 조건에서 다양한 온도 환경이 방전 특성, 전기적 안정성, 그리고 전극 열화에 미치는 영향을 체계적으로 분석한 연구는 미비한 실정이다.

본 연구에서는 실제 재활용 환경에서 발생할 수 있는 다양한 온도 조건에서 0 V까지 과방전된 폐리튬이온배터리 셀을 대상으로, (1) 방전 중 전압 및 내부 저항 변화, (2) 방전 종료 후 전압 리바운드 특성, (3) 해체된 양극재의 표면 특성과 조성 분석을 수행하였다. 이를 통해 다양한 온도 조건에서의 건식 방전 공정의 기초 데이터를 제공하고, 향후 안정적이고 효율적인 폐리튬이온배터리 재활용 전처리 공정 설계에 기여하고자 한다.

2. 실 험

2.1 온도별 과방전 실험

본 연구에 사용된 폐리튬이온배터리는 전기차(EVs)에서 분리한 단일 셀로, 정격 전압은 3.73 V, 정격 용량은 60 Ah이며, 양극재는 니켈-코발트-망간(NCM 622) 계열이다. 주변 온도가 폐배터리의 방전 특성에 미치는 영향을 평가하기 위해 해당 셀을 온도 챔버에 넣은 뒤, –20 ºC, 0 ºC, 25 ºC, 50 ºC의 네 가지 조건에서 실험을 수행하였다. 충전은 0.3 C-rate (18 A)의 전류로 전압이 4.20 V에 도달할 때까지 수행하였으며, 이후 전류가 1.2 A로 감소할 때까지 상한 전압을 유지하였다. 방전은 동일한 전류 조건(0.3 C-rate, 18 A)에서 2.80 V까지 진행하였다. 총 2회의 충·방전 사이클을 수행하였으며, 두 번째 사이클의 방전 용량을 기준으로 방전 깊이(Depth of Discharge, DOD)를 산출하였다. 완전 방전 실험은 두 단계로 나누어 진행되었다. 1단계에서는 정전류(Constant Current, CC) 모드로 4.2 V에서 2.8 V까지 0.3 C-rate(18 A)로 방전하였으

며, 2단계에서는 2.8 V에서 0 V까지 0.1 C-rate(6 A)로 방전을 지속하였다. 셀이 0 V에 도달 후, 휴지 기간 동안 회복된 전압이 1 V에 도달할 때까지의 시간을 측정하였다. 실험 중 배터리의 열적 거동을 관찰하기 위해 온도 센서를 셀 중앙부 표면에 부착하여 실시간으로 온도를 기록하였으며, 주변 환경 온도도 동시에 측정하였다. 또한, 다양한 온도 조건에서의 방전 거동 및 전기화학적 변화를 비교하기 위해 펄스 테스트(Pulse Test)를 추가로 실시하였다. 펄스 실험은 총 용량 대비 5%씩 단계적으로 방전한 뒤, 30분간 전류를 차단하여 안정화시키는 과정을 반복하였다. 이러한 과정을 배터리 전압이 2.8 V에 도달할 때까지 수행하였다.

2.2 특성 분석

서로 다른 온도 조건(-20°C, 25°C, 50°C)에서 방전 후 해체하여 얻은 양극재의 손상도를 분석하였다. 양극재의 형태와 원소 조성은 전계 방출 주사 전자 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM, Ultra Plus, ZEISS)과 에너지 분산형 X선 분광기(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDS, Quantax FlatQuard, Bruker)를 사용하여 분석하였다. 또한, 유도 결합 플라즈마 광방출 분광기(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP-OES, ARCOS, Spectro)를 사용하여 Li, Ni, Co, Mn 등 원소의 함량을 분석하였다. 양극의 결정 구조 및 화학적 변화를 확인하기 위해 X선 회절(X-ray Diffraction, XRD, JP/SmartLab, Rigaku)을 수행하였다. Cu Kα 방사선을 이용해 40 kV, 150 mA의 조건에서 측정하였고, 스캔 속도는 2°/min, 스캔 범위는 10–80°였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상위 전압 구간의 온도별 방전 특성 및 내부저항 변화

폐배터리의 방전 특성에 미치는 주변 온도의 영향을 평가하기 위해 방전 테스트를 수행하였다. Fig. 1(a)는 0.3 C의 C-rate 조건에서 2.8 V까지 방전 시, -20 °C, 0 °C, 25 °C, 50 °C의 온도 조건에 따른 전압 변화 곡선을 나타낸다. 주변 온도가 낮을수록 전압 강하가 크게 나타났으며, 특히 -20 °C에서는 초기 DOD 5% 미만의 구간에서 급격한 전압 저하가 확인되었다. 이후 전압은 완만히 감소하다가 DOD 85~90% 구간 이후 다시 급격하게 하락하는 2단계 방전 특성을 나타냈다. 반면, 25 °C 및 50 °C에서는 전 구간에서 전압이 비교적 선형적으로 감소하였으며, DOD 90% 이후 급격한 전압 강하와 함께 방전이 종료되었다. 이러한 경향은 온도 변화에 따른 전기화학 반응 속도 차이, 즉 저온에서의 리튬이온 확산 저하와 전해질 이온전도도 감소, 그리고 고온에서의 반응성 증가 등에 기인한 것으로 판단된다.[12,13]

Fig. 1(b)에 따르면, 온도가 낮아질수록 내부저항이 증가하는 경향을 나타냈다. -20 °C 조건에서 측정된 최대 내부저항은 0.0232 Ω으로, 이는 50 °C 조건에서의 최대값인 0.0023 Ω에 비해 약 10.1배 높은 수치이다.

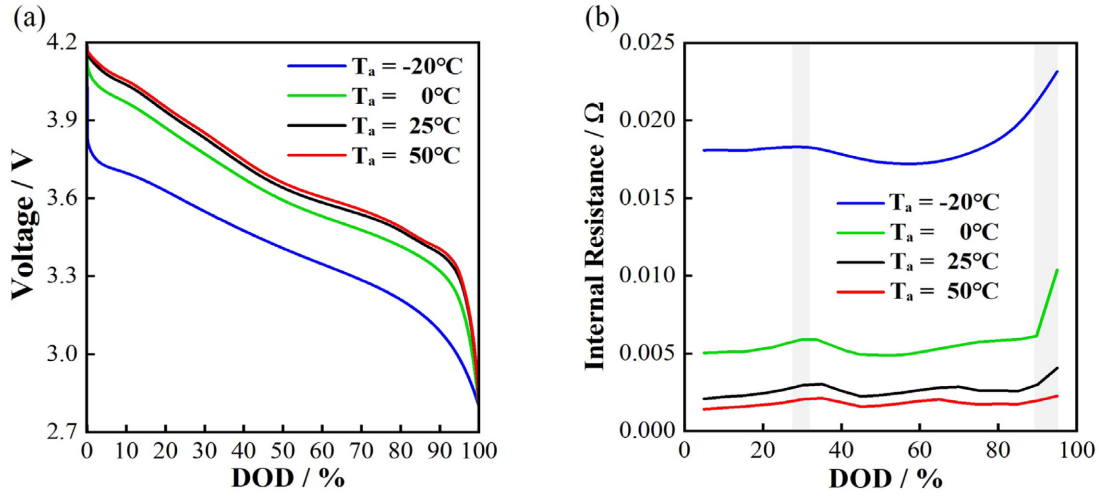

Fig. 1. Changes in (a) voltage and (b) internal resistance relative to depth of discharge (DOD) during discharge of spent lithium-ion batteries at various ambient temperatures (-20 °C, 0 °C, 25 °C, and 50 °C).

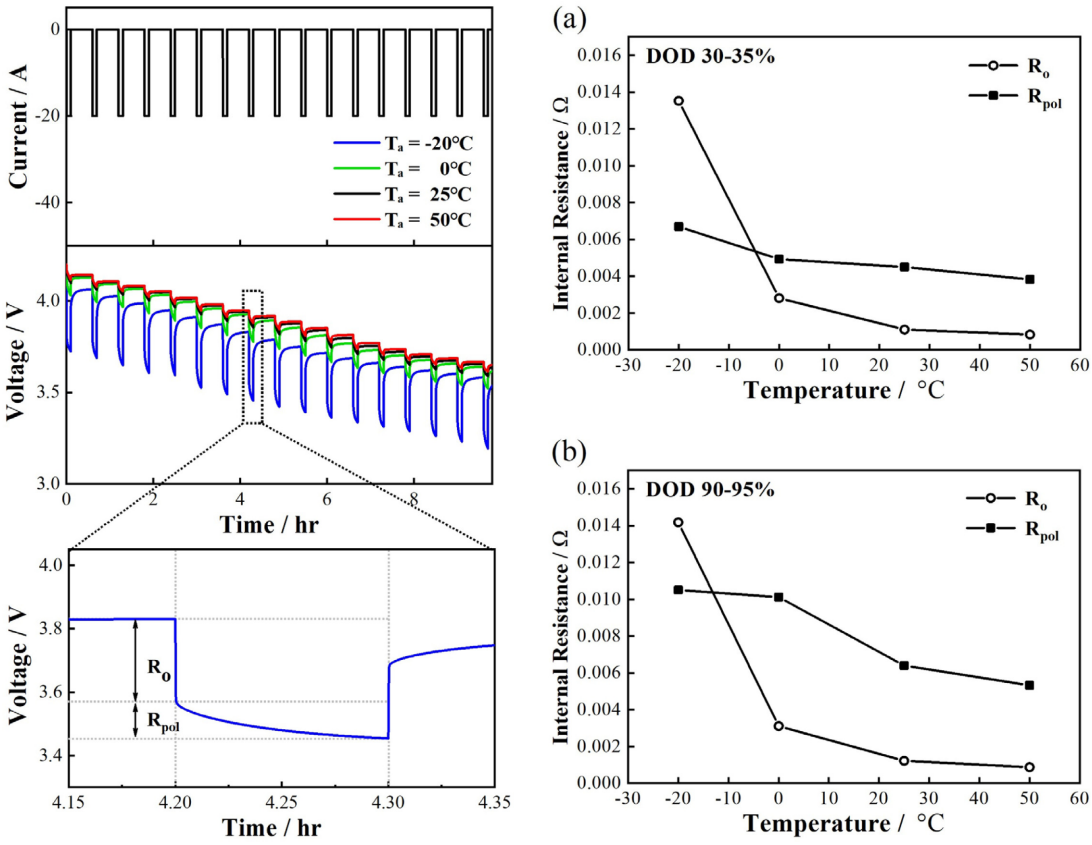

Fig. 2. Pulse discharge current and voltage behavior at various ambient temperatures (-20 °C, 0 °C, 25 °C, 50 °C) (left), and temperature dependence of internal resistances (R_o and R_{pol}) at specific depths of discharge (right): (a) DOD 30-35%, (b) DOD 90-95%.

또한, 주변 온도와 무관하게 DOD 30~35%의 방전 구간과 DOD 90~95%의 방전 구간에서 내부저항이 증가하는 경향이 관찰되었다.

두 구간에서의 내부저항 변화를 보다 정밀하게 분석하기 위하여 펄스 방전(Pulse Discharge) 시험을 수행하였다. Fig. 2는 펄스 방전 시 나타나는 전압 강하를 바탕으로 내부 저항을 두 가지로 구분하여 분석한 결과를 나타낸 것이다.

첫 번째로, 방전 직후 급격히 발생하는 전압 강하는 오믹 저항(R_o)에 해당하며, 이는 전류 흐름에 따른 전극 및 전해질의 물리적 전도 경로의 저항을 반영한다. 두 번째로, 이후 나타나는 완만한 전압 강하는 전기화학적 분극 저항(R_{pol})에 해당되며, 이는 전극/전해질 계면에서의 전하 전달 반응과 전극 내 이온 확산으로 인해 발생하는 전압 강하를 나타낸다.[14,15]

Fig. 2(a)는 DOD 30~35% 구간에서 온도 변화에 따른 내부저항(R_o 및 R_{pol})의 변화를 나타낸다. 온도가 낮아질수록 두 저항 모두 증가하는 경향을 보였으며, 특히 R_o의 증가 폭이 R_{pol}보다 상대적으로 더 크게 나타난다. R_o는 50 °C에서 0.0008 Ω, -20 °C에서는 0.0135 Ω으로 측정되어 약 16.9배 증가하였다. 반면, R_{pol}은 동일 온도 조건에서 0.0038 Ω에서 0.0067 Ω으로 약 1.8배 증가하는 데 그쳤다.

Fig. 2(b)의 DOD 90~95% 구간에서도 R_o는 50 °C에서 0.0009 Ω, -20 °C에서 0.0142 Ω로 약 15.8배 증가하여 DOD 30% 구간과 유사한 경향을 보였다. 반면, R_{pol}은 50 °C에서 0.0053 Ω, -20 °C에서는 0.0105 Ω로 약 2.0배 차이를 보였으며, 특히 저온 구간에서 급격히 증가하여 DOD 30~35%보다 큰 폭을 나타냈다. 이러한 결과는 R_{pol}이 DOD와 온도의 영향을 R_o보다 더 크게 받음을 의미한다. 오믹 저항(R_o)은 동일 온도 조건에서 동일 전류 펄스에 대해 DOD 구간별 큰 변화를 보이지 않는 반면, 전기화학 분극 저항(R_{pol})은 전하 전달 및 이온 확산과 같은 느린 동역

학적 과정을 반영하므로 DOD와 온도 변화에 민감하게 반응한다.[16] 따라서 저온 및 방전 후반에서의 R_{pol} 증가를 고려한 방전 조건을 최적화하는 것이 방전 효율 향상과 소재 열화 최소화에 효과적일 것으로 판단된다.

3.2 하위 전압 구간의 온도별 전압 강하 및 회복 특성

Fig. 3(a)는 0.1 C의 C-rate 조건에서 0 V까지 과방전 시, -20 ºC, 0 ºC, 25 ºC, 50 ºC의 온도 조건에 따른 전압 변화 곡선 및 셀 온도 변화를 나타낸 것이다. 주변 온도가 낮을수록 방전 전압이 더 빠르게 감소하였으며, 이는 2.8 V까지 방전한 결과와 마찬가지로 전해질의 이온 전도도 감소와 내부 저항의 증가에 기인한 것으로 분석된다.[17]

모든 온도 조건에서 배터리 셀 온도는 전압이 0 V에 도달하는 시점에서 최고점에 도달하였으며, 이때의 온도 상승 폭은 각각 4.1 ºC, 4.4 ºC, 4.2 ºC, 5.7 ºC로 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 줄의 법칙($Q = I^2 \cdot R \cdot t$)에 따라 저온에서는 내부저항이 크지만 방전 시간이 짧고, 고온에서는 내부저항이 낮아 방전 시간이 길더라도 총 발열량이 제한된 것으로 해석된다.[18] 또한, 열 발생은 C-rate가 증가할수록 증가하므로[19], 낮은 C-rate 조건(0.1 C)에서의 방전은 셀 온도 상승에 상대적으로 미미한 영향을 주는 것으로 확인되었다. Fig. 3(b)는 0 V까지 과방전 후 휴지 구간에서의 전압 회복(Rebound Voltage) 특성을 나타내며, 셀 전압이 1 V에 도달하기까지의 시간을 온도 조건별로 비교한 결과, -20 ºC, 0 ºC, 25 ºC, 50 ºC에서 각각 0.31 hr, 0.49 hr, 1.23 hr, 3.35 hr로 확인되었다. 이는 고온일수록 배터리 내 화학 반응이 더 빠르게 진행되어 방전이 보다 완전하고 효과적으로 이루어짐을 의미한다.[20] 반면, 저온에서는 급격한 전압 강하로 인해 오믹 손실이 커지고, 이에 따른 전기화학적 완화 과정으로 전압 회복(voltage rebound)이 더 빠르게 나타났다.[21] 이러한 전압 회복 특성은 재활용 과정에서 셀 내 잔존 에너지에 의해 예기치 못한 안전사고로 이어질 수 있으므로, 온도 조건을 고려한 방전 절차 설계가 필수적이다.

특히, 저온 방전 조건에서는 방전 직후 셀 전압이 빠르게 상승하는 현상이 뚜렷하게 나타나므로, 해체 작업 전 충전 상태(SOC)가 0% 이하인지 확인하여 안전을 확보하는 것이 중요하다.[22] 이에 따라, 방전 직후 즉시 해체를 진행하거나, 필요 시 2차 방전 과정을 통해 전압을 안정화시킨 후 해체 작업을 수행하는 것이 작업자의 안전을 확보하는 데 효과적일 것으로 판단된다.

3.3 온도 조건에 따른 과방전 후 폐양극재 특성 분석

본 연구에서는 극한 온도 조건에서의 양극재 변화를 중점적으로 분석하고자 0 ºC 조건은 생략하였다. 이에 따라 저온(-20 ºC), 상온(25 ºC), 고온(50 ºC)에서 양극재의 특성 차이를 평가하였다. Fig. 4(a–c)는 이러한 온도 조건에서 0 V까지 방전 후 해체하여 얻은 폐양극 시트의 SEM 이미지를 보여준다. 모든 온도 조건에서 구형 NCM 입자 구조는 일부가 눌리거나 파손 등 구조적 변화가 관찰되었다. 이는 과방전 시, 음극에서 과도한 리튬 이온이 양극으로 이동해 전해질 내 활성 리튬 이온의 농도가 증가하고, 이로 인한 구조적 불균형이 미세구조 열화를 초래한 것으로 판단된다.[23] EDS-Mapping 결과, Ni, Co, Mn의 주요 원소는 모든 온도 조건에서 균일하게 분포하였으나, -20 ºC 및

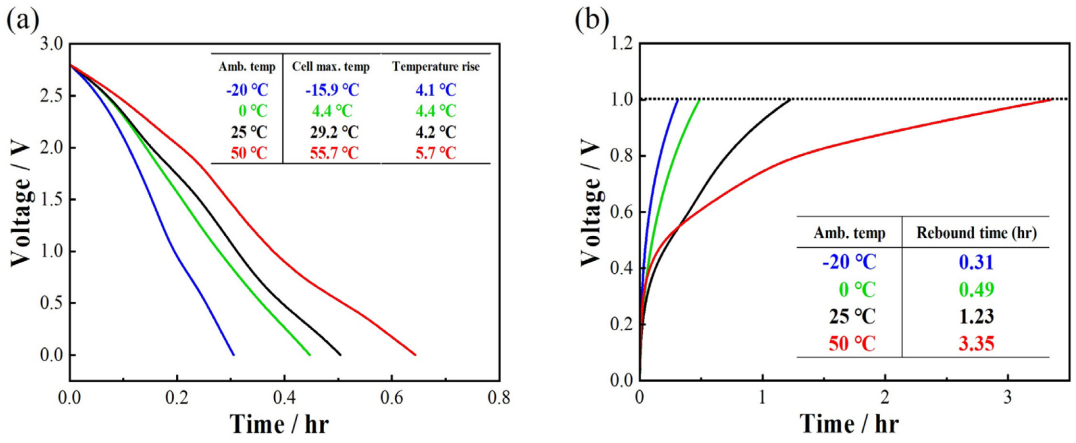

Fig. 3. Voltage changes during overdischarge to 0 V at various ambient temperatures (-20 ºC, 0 ºC, 25 ºC, and 50 ºC): (a) Voltage reduction and (b) Voltage recovery curves.

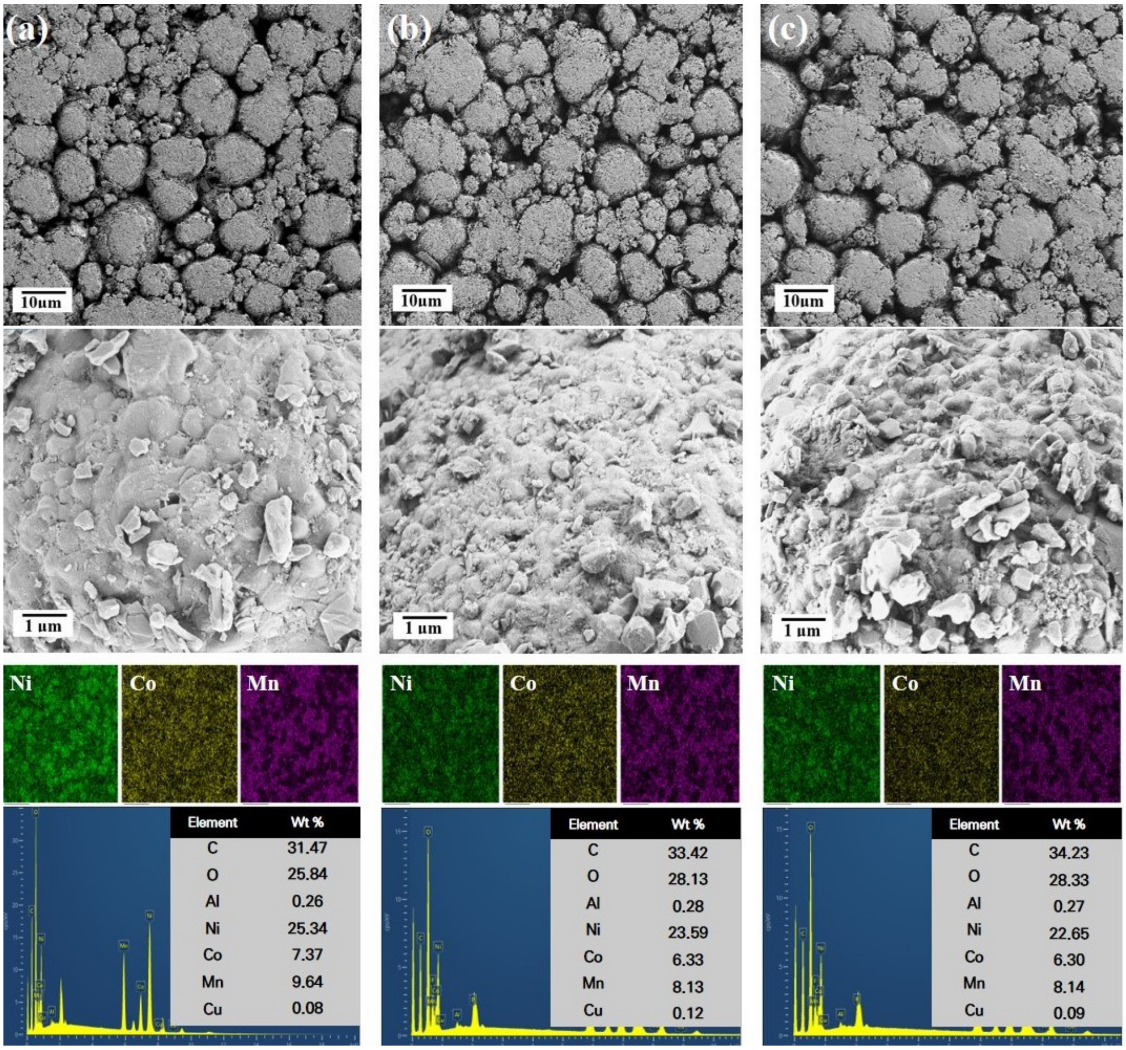

Fig. 4. SEM images and EDS mapping results of cathode sheets discharged to 0 V under different ambient temperature conditions: (a) 25 °C, (b) –20 °C, and (c) 50 °C.

50 °C 조건에서는 전반적인 신호 강도가 감소하는 경향이 확인되었다. Ni, Co, Mn의 wt%는 25 °C 조건 대비 다소 감소하였으나, 원소 간 조성비는 유지되었다. 반면, O의 wt%는 증가하였으며, 이는 전해질 분해에 따른 잔류 생성물의 축적 및 부반응에 기인한 것으로 판단된다.[24] 또한, 미량의 Cu 신호가 검출되었으나, 표면 스펙트럼 분석 결과 무시할 수준으로 확인되었다.

방전 온도 조건(-20 °C, 25 °C, 50 °C)에 따른 폐양극재 내 금속 원소의 성분 함량을 ICP-OES 분석을 통해 확인하였다(Table 1). 분석 결과, Li, Ni, Co, Mn의 함량은 -20 °C 및 50 °C 조건에서 25 °C 대비 전반적으로 감소하는 경향을 보였으며, Cu는 모든 온도 조건에서 검출되지 않았다. 이러한 결과는 앞서 수행한 EDS 분석과도 일치하여, 극한 온도 조건에서의 원소 손실 가능성을 뒷받침한다.

일반적으로 과방전 시 음극에서 용해된 Cu 이온은 양극 표면에 증착되어 양극 활물질의 품질 저하 및 추가 정제 공정 부담, 그리고 Cu 덴드라이트 형성으로 의한 단락 위험을 초래할 수 있다.[5] 따라서 본 연구에서 방전 조건하 다양한 온도 실험에서도 Cu 이온이 검출되지 않은 것은 양극 활물질의 품질 유지와 더불어 재활용 공정의 단순화 가능성을 제시하는 의

Table 1. Elemental composition of the cathode material determined by ICP-OES

Sample	Element (wt%)					
	Li	Ni	Co	Mn	Cu	P
T_a = 25 °C	0.88	0.60	0.14	0.17	0.00	0.01
T_a = -20 °C	0.70	0.56	0.13	0.16	0.00	0.01
T_a = 50 °C	0.61	0.47	0.11	0.13	0.00	0.01

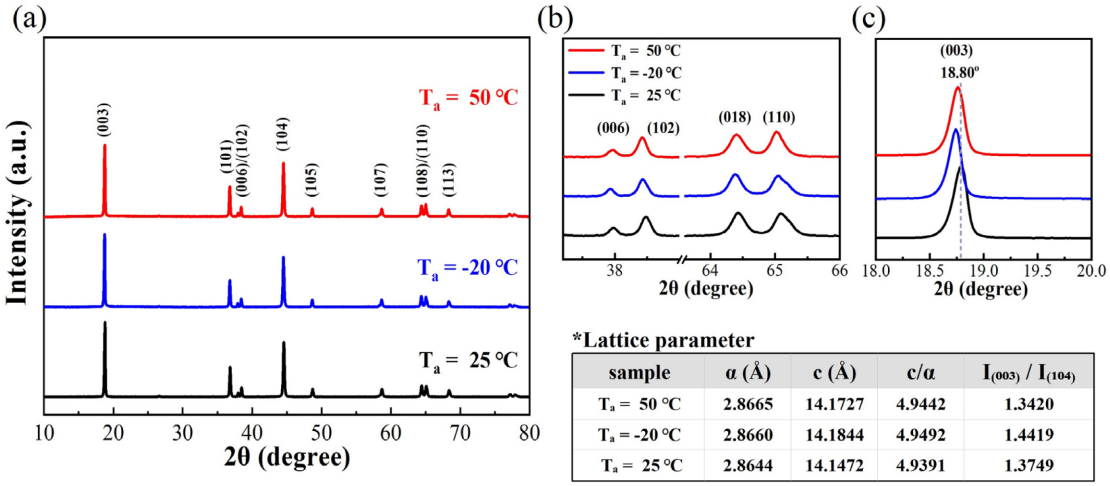

Fig. 5. XRD patterns and lattice parameter variations of samples discharged under different ambient temperatures (−20 °C, 0 °C, 25 °C, and 50 °C). (a) Full-range XRD patterns, (b) Enlarged views of the (006)/(102) and (108)/(110) peaks, (c) Enlarged view of the (003) peak.

미 있는 결과로 판단된다.

Fig. 5의 XRD 분석 결과, 모든 시료는 육방정계 R-3m 상(phase) 구조를 유지하였다.[25] Fig. 5(b)는 Fig. 5(a)의 XRD data의 일부 구간을 확대하여 나타낸 것으로, (006)/(102) 및 (108)/(110) 회절 피크가 명확히 분리되어 결정성 차이가 없음을 보여준다.[26,27] 또한, 불순물 피크는 관찰되지 않아 온도에 따른 구조 변화가 크지 않음을 의미한다. (003) 피크는 Fig. 5(c)에서 확인할 수 있듯이 -20 °C와 50 °C에서 각각 2θ = 18.75°와 18.76°로 나타나, 25 °C의 18.80°보다 낮은 각도로 이동하였다. 이러한 피크 이동은 c축 격자 상수 증가에 기인하며[28], 고온에서는 깊은 방전과 리튬 과삽입으로 불균일한 CEI (Cathode Electrolyte Interphase) 층이 형성되어 산소 층 간 정전기적 반발이 증가하고[29], 저온에서는 전해질 전도도와 리튬 확산성 저하로 탈리튬이 불완전하게 일어나 부분적인 c축 팽창이 발생한다.[30] Li/Ni 혼합 정도는 (003)/(104) 피크 강도 비율로 평가하여, 1.2 이상일 경우 양이온 혼합이 적은 것으로 간주된다.[31] 모든 조건에서 이 비율이 1.2 이상으로 유지되어 낮은 Li/Ni 혼합도가 확인되었다. 따라서 온도에 따른 과방전에서도 c축 방향의 격자 팽창은 나타났지만, NCM의 기본 층상 구조는 유지되는 것으로 판단된다.

SEM, EDS, ICP-OES 및 XRD 분석을 종합한 결과, 극한 온도에서의 과방전은 일부 표면 변화와 전이 금속 손실이 관찰되었으나, NCM 양극재의 기본 층상 구조는 손상되지 않아 구조적 안정성이 유지됨을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 폐리튬이온배터리를 다양한 온도 조건(−20 °C, 0 °C, 25 °C, 50 °C)에서 건식 과방전한 후, 전기적 특성과 양극재 구조 및 조성 변화를 분석하였다. 저온에서는 전압 강하와 내부저항 상승이 두드러졌으며, 특히 −20 °C에서는 낮은 DOD와 높은 DOD 구간에서 분극 저항 증가가 뚜렷하게 관찰되었다. 모든 조건에서 전압 리바운드 현상이 나타났으며, 고온에서는 리바운드 전압 속도가 느려 방전의 완전성과 안정성이 우수하였다. SEM-EDS 및 ICP 분석 결과, 극한 온도(−20 °C 및 50 °C)에서 일부 입자 손상과 주요 원소 함량 감소가 확인되었으나, 양극 표면에서

Cu 등 불순물 석출은 검출되지 않았다. XRD 분석에서는 모든 시료가 층상 구조를 유지하고 Li/Ni 혼합도가 낮은 수준을 보여, 온도 별 과방전이 양극재 표면 구조에는 영향을 미치더라도 기본 결정 구조는 안정적임을 확인하였다. 이러한 결과는 폐배터리의 안전한 방전과 고품질 양극재 회수 공정 설계에서 온도 제어의 중요성을 강조하며, 향후 재활용 공정 최적화의 기초 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

Acknowledgments

This work was supported by the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) and the Ministry of Trade, Industry & Energy (MOTIE) of the Republic of Korea (No. 20221B1010003A).

References

1. K. R. Ngoy, V. T. Lukong, K. O. Yoro, J. B. Makambo, N. C. Chukwuati, C. Ibegbulam, O. Eterigho-Ikelegbe, K. Ukoba, and T.-C. Jen, Lithium-ion batteries and the future of sustainable energy: A comprehensive review, *Renew. Sust. Energy Rev.*, **223**, 115971 (2025).
2. S. Ojanen, M. Lundström, A. Santasalo-Aarnio, and R. Serna-Guerrero, Challenging the concept of electrochemical discharge using salt solutions for lithium-ion batteries recycling, *Waste Management*, **76**, 242–249 (2018).
3. X. Chen, H. Ma, C. Luo, and T. Zhou, Recovery of valuable metals from waste cathode materials of spent lithium-ion batteries using mild phosphoric acid, *J. Hazard. Mater.*, **326**, 77–86 (2017).
4. A. Sonoc, J. Jeswiet, and V. K. Soo, Opportunities to improve recycling of automotive lithium-ion batteries, *Procedia CIR*, **29**, 752–757 (2015).
5. T. Langner, T. Sieber, and J. Acker, Studies on the deposition of copper in lithium-ion batteries during the deep discharge process, *Sci. Rep.*, **11**, 6316 (2021).
6. J. Xiao, J. Guo, L. Zhan, and Z. Xu, A cleaner approach to the discharge process of spent lithium-ion batteries in different solutions, *J. Cleaner Prod.*, **255**, 120064 (2020).
7. J. Marshall, D. Gastol, R. Sommerville, B. Middleton, V. Goodship, and E. Kendrick, Disassembly of Li-ion cells—characterization and safety considerations of a recycling scheme, *Metals*, **10**, 773 (2020).
8. C. Fear, D. Juarez-Robles, J. A. Jeevarajan, and P. P. Mukherjee, Elucidating copper dissolution phenomenon in Li-ion cells under overdischarge extremes, *J. Electrochem. Soc.*, **165(9)**, A1639–A1647 (2018).
9. A. Barai, K. Uddin, J. Chevalier, G. H. Chouchelamane, A. McGordon, J. Low, and P. Jennings, Transportation safety of lithium iron phosphate batteries: A feasibility study of storing at very low states of charge, *Sci. Rep.*, **7**, 5128 (2017).
10. D. Shi, Y. Cui, X. Shen, Z. Gao, X. Ma, X. Li, Y. Fang, S. Wang, and S. Fang, A review of the combined effects of environmental and operational factors on lithium-ion battery performance: temperature, vibration, and charging/discharging cycles, *RSC Adv.*, **15(17)**, 13272–13283 (2025).
11. H. Rouhi, E. Karola, R. Serna-Guerrero, and A. Santasalo-Aarnio, Voltage behavior in lithium-ion batteries after electrochemical discharge and its implications on the safety of recycling processes, *J. Energy Storage*, **35**, 102323 (2021).
12. T. M. Bandhauer, S. Garimella, and T. F. Fuller, A critical review of thermal issues in lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **158(3)**, R1–R25 (2011).
13. M. Alipour, C. Ziebert, F. V. Conte, and R. Kizilel, A review on temperature-dependent electrochemical properties, aging, and performance of lithium-ion cells, *Batteries*, **6(3)**, 35 (2020).
14. A. Barai, K. Uddin, W. D. Widanage, A. McGordon, and P. Jennings, A study of the influence of measurement timescale on internal resistance characterisation methodologies for lithium-ion cells, *Sci. Rep.*, **8**, 21 (2018).
15. W. Waag, S. Käbitz, and D. U. Sauer, Experimental investigation of the lithium-ion battery impedance characteristic at various conditions and aging states and its influence on the application, *Appl. Energy*, **102**, 885–897 (2013).
16. D. Ansean, M. Gonzalez, J. C. Viera, V. M. Garcia, J. C. Alvarez, and C. Blanco, Electric vehicle Li-ion battery evaluation based on internal resistance analysis, IEEE Veh. Power Propuls. Conf. (VPPC), October 27–30, Coimbra, 1–6 (2014).
17. H. Wang, J. Liu, D. Xia, Y. Fu, Y. Zhu, B. Hu, Z. Tao, H. Xiao, and S. Deng, Effect of low temperatures on battery recharge and discharge voltage, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, **571(1)**, 012027 (2020).
18. H.-G. Schweiger, O. Obeidi, O. Komesker, A. Raschke, M. Schiemann, C. Zehner, M. Gehnen, M. Keller, and P. Birke, Comparison of several methods for determining the internal resistance of lithium-ion cells, *Sensors*, **10**, 5604–5625 (2010).
19. A. Saxon, C. Yang, S. Santhanagopalan, M. Keyser, and A. Colclasure, Li-ion battery thermal characterization for thermal management design, *Batteries*, **10(4)**, 136 (2024).
20. S. H. Abbas, Safe discharge of lithium-ion battery using wireless power transfer, *Master's thesis*, 1–67 (2025).
21. H. Rouhi, R. Serna-Guerrero, and A. Santasalo-Aarnio, Quantifying the energy withdrawn from the lithium-ion battery during electrochemical discharge, *Next Energy*, **8**, 100309 (2025).
22. N. Garg, S. Pekkinen, E. Martínez González, R. Serna-Guerrero, P. Peljo, and A. Santasalo-Aarnio, Enhanced electrochemical discharge of Li-ion batteries for safe

recycling, *Sustain. Energy Fuels*, **8(12)**, 2777–2788 (2024).
23. T. Yin, L. Jia, X. Li, L. Zheng, and Z. Dai, Effect of high-rate cycle aging and over-discharge on NCM811 ($LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$) batteries, *Energies*, **15(8)**, 2862 (2022).
24. J. Liu, Y. Zhang, J. Bai, L. Zhou, and Z. Wang, Influence of lithium plating on lithium-ion battery aging at high temperature, *Electrochim. Acta*, **454**, 142362 (2023).
25. Y. Li, K. Qian, Y.-B. He, Y. V. Kaneti, D. Liu, D. Luo, H. Li, B. Li, and F. Kang, Study on the reversible capacity loss of layered oxide cathode during low-temperature operation, *J. Power Sources*, **342**, 24–30 (2017).
26. H.-J. Park, S.-J. Sim, B.-S. Jin, S.-H. Lee, and H.-S. Kim, Influence of sintering temperatures on microstructure and electrochemical performances of $LiNi_{0.93}Co_{0.04}Al_{0.03}O_2$ cathode for high energy lithium-ion batteries, *Sci. Rep.*, **12(1)**, 9617 (2022).
27. X. Tang, W. Tang, J. Duan, W. Yang, R. Wang, M. Tang, and J. Li, Recovery of valuable metals and modification of cathode materials from spent lithium-ion batteries, *J. Alloys Compd.*, **874**, 159853 (2021).
28. J. Song, H. Song, J. Song, G. Noh, H. Kim, J. Ma, and J.-J. Woo, Reviving spent NCM cathodes via spontaneous galvanic corrosion in ambient atmospheric condition, *Adv. Energy Mater.*, **15(3)**, 2402106 (2025).
29. D. Ouyang, J. Weng, M. Chen, J. Liu, and J. Wang, Experimental analysis on the degradation behavior of overdischarged lithium-ion battery combined with the effect of high-temperature environment, *Int. J. Energy Res.*, **44(1)**, 229–241 (2020).
30. H. Wu, X. Zhang, R. Cao, and C. Yang, An investigation on electrical and thermal characteristics of cylindrical lithium-ion batteries at low temperatures, *Energy*, **225**, 120223 (2021).
31. S. E. Sloop, L. Crandon, M. Allen, M. M. Lerner, H. Zhang, W. Sirisaksoontorn, L. Gaines, J. Kim, and M. Lee, Cathode healing methods for recycling of lithium-ion batteries, *Sustain. Mater. Technol.*, **22**, e00113 (2019).