

친환경 구연산처리를 통한 폐흑연 재활용 연구

손동규 · 박원진 · 김준영 · 윤지희 · 현정은[†]

한국자동차연구원
31214 충남 천안시 동남구 풍세면 풍세로 303
(2024년 1월 17일 접수, 2024년 6월 25일 수정본 접수, 2024년 6월 26일 채택)

A Study of Recycling Lithium-ion Battery Graphite by Eco-friendly Citric Acid Treatment Method

Dong-kyu Son, Won Jin Park, Jun Young Kim, Ji Hui Yun and Jung Eun Hyun[†]

Korea Automotive Technology Institute (KATECH), 303 Pungse-ro, Pungse-myeon, Dongnam-gu, Cheonan-si, 31214, Korea
(Received 17 January 2024; Received in revised from 25 June 2024; Accepted 26 June 2024)

요 약

본 연구에서는 구연산 처리를 통하여 폐흑연의 Li, F 등의 불순물을 제거하였으며, 이에 따른 재생 흑연의 구조적 특성, 용량 및 내구성 변화를 관찰하였다. 질소 분위기에서 전처리를 진행한 재생 흑연은 구연산에서 산처리를 진행하였고 SEM (Scanning Electron Microscope), FT-IR (Fourier Transform Infrared spectroscopy), XRD (X-ray Diffraction), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 통해 구조와 특성 분석을 진행하였다. 산처리를 진행하지 않은 폐흑연은 70 사이클 이전에서 용량이 급격하게 감소하였으나 구연산 처리를 진행한 흑연은 100 사이클에서 302.9 mAh g⁻¹의 용량과 93.1%의 용량 유지율을 나타내었다. 또한 Rate performance의 전류 밀도 변화에도 구연산 처리한 샘플은 용량의 변화 없이 1.0C에서 340.2 mAh g⁻¹의 성능을 나타내었다. 결과적으로 구연산 처리는 효과적으로 불순물을 제거하여 높은 용량 유지율을 나타내었을 뿐만 아니라 높은 전류 밀도에서도 안정적인 모습을 나타내는 것으로 확인하였다.

Abstract – In this study, impurities such as Li and F were removed from waste graphite through citric acid treatment, and changes in structural properties, capacity, and cycle stability of regenerated graphite were observed accordingly. Regenerated graphite pretreated in a nitrogen atmosphere was treated with citric acid, and its structure and characteristics were analyzed through SEM (Scanning Electron Microscope), FT-IR (Fourier Transform Infrared spectroscopy), XRD (X-ray Diffraction), and XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). Waste graphite that was not treated with acid had a rapid decrease in capacity before 70 cycles, but graphite that had been treated with citric acid showed a capacity of 302.9 mAh g⁻¹ and a capacity retention rate of 93.1% at 100 cycles. In addition, despite changes in current density in rate performance, samples treated with citric acid showed 340.2 mAh g⁻¹ performance at 1.0C without change in capacity. As a result, it was confirmed that citric acid treatment not only effectively removed impurities and showed a high capacity retention rate, but also showed stability even at high current densities.

Key words: Spent LIBs, Citric acid, Spent graphite, Eco-friendly acid treatment, Removal of impurities

1. 서 론

전기자동차(Electric Vehicle, EV)의 수요가 증가하고 시장이 확대됨에 따라 고에너지 밀도 에너지 저장장치의 필요성이 급증하고 있다[1]. 그중 리튬이차전지(Lithium-ion battery, LIB)는 약 3.7 V의 높은 작동전압으로 인해 약 250 Wh kg⁻¹, 650 Wh L⁻¹의 고에너지

밀도 사용이 가능하여 가장 널리 사용되고 있는 에너지 저장 장치 중 하나이다[2]. 이렇게 LIB가 다양한 분야에 널리 사용됨에 따라 수명이 다한 폐리튬전지의 처리 방안이 문제가 되고 있다. 일반적으로 수명이 다한 폐리튬전지를 처리하는 방안으로는 일정 용량 이하로 감소한 전기차 전지를 대용량 에너지저장장치(Energy Storage System, ESS)와 같이 고에너지밀도가 필요하지 않은 디바이스에 재사용 하는 방법이 있고, 폐전지를 분해 및 해체하여 전지 내부의 자원을 회수하는 재활용 방법이 있다[3]. 폐리튬전지 내에는 많은 귀금속 및 희귀 자원이 포함되어 있어 폐리튬전지를 재활용하는 방안이 많은 관심을 끌고 있다[4-6]. 현재까지의 수많은 연구들이 폐리튬전지의 폐양극 내에서 리튬, 니켈, 코발트, 망간과 같

[†] To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jehyun@katech.re.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

은 금속을 회수하는데 중점을 두고 연구되고 있다. 양극재 회수를 위한 공정 라인이 많은 곳에 구축되어 있는 것에 비해 폐음극에서 자원을 회수하는 연구는 상대적으로 거의 없다[7].

하지만 흑연은 LIB에 없어서는 안될 중요한 구성 요소이며, 전체 LIB 질량의 약 12~21%, LIB 총 비용의 10~15%를 차지한다[8-10]. 또한 폐음극 내에는 잔류 전해질과 같은 독성 물질이 포함되어 있기 때문에 이를 재활용하는 것은 비용 효율적일 뿐만 아니라, 환경 오염 문제도 해결할 수 있다[11-13].

폐전지에서 흑연을 회수하여 재활용하기 위해서는 크게 두가지 문제를 해결해야 한다. 첫째로, 폐흑연 내부에 생성된 유기, 금속 불순물 및 Solid Electrolyte Interface (SEI) 피막을 제거 해야 되고, 둘째로 충방전시 붕괴된 흑연 결정성을 회복시켜야 한다[14]. SEI 피막을 제거하기 위해 수처리 및 산처리 방식이 많이 연구되고 있다. 수처리 방식은 비용 효율적이고 환경 친화적일 뿐만 아니라 흑연의 전기화학적 활성화를 보장하기 위해 용이하지만 LiF와 같은 불화물계 화합물을 제거하기 어렵다는 단점이 있다[15]. 이러한 수처리 방식의 문제를 해결하기 위해 염산(HCl), 황산(H₂SO₄), 질산(HNO₃)과 같은 산처리 방식이 연구되고 있다[16-22]. 산처리는 SEI 피막의 효율적인 제거뿐만 아니라, 흑연 내부의 그래핀 층간 면간 거리가 늘어나며 리튬의 저장공간을 높일 수 있다는 장점이 있다[23]. 하지만 황산, 염산과 같은 강산을 사용할 경우 환경 오염을 야기시킬 뿐만 아니라 공정시 부식을 유발한다는 치명적인 단점이 있다[24,25].

본 연구에서는 폐흑연을 친환경 구연산 및 황산 용액으로 침출한 후 산성 용액의 종류, 반응 온도가 물질 및 전기화학적 성능에 미치는 영향을 조사하였다. XRD를 통해 산처리 전후 흑연 결정의 변화를 관찰하였으며, SEM을 통해 산처리 이후 표면 미세 형상구조를 관찰하였다. XPS, FT-IR을 통해 산처리 이후 SEI의 제거 여부를 관찰하였으며 이후 물리적 특성에 따른 전기화학적 성능 변화를 관찰하였다. 본 연구에서의 접근법은 페리튬전지 내 음극재의 활용에 효과적으로 기여할 것으로 판단된다.

2. 실험

2-1. 음극활물질 재생

EOL 87%의 페리튬전지에서 얻어낸 음극활물질은 질소 대기에 서 600 °C 30분 어닐링 (Annealing)을 진행하였고 황산과 구연산을 통해 70 °C와 90 °C의 히팅맨틀 (heating-mantle)에서 50분간 산처리를 진행하였다. 황산과 구연산의 농도는 0.2 M로 설정하였고 흑연과 산 용액의 고액비는 1:50 (g/mL)이 되도록 설정하였다[24]. 산처리한 음극활물질은 진공 여과기를 이용하여 충분히 세정한 후 진공 건조기에서 60 °C 12시간 건조하였다. 산처리 물질과 온도에 따라 70도 황산, 90도 황산, 70도 구연산 그리고 90도 구연산을 각각 S70, S90, C70 그리고 C90으로 표시하였다.

2-2. 물성 분석

산처리한 흑연 표면의 결정성 회복을 확인하기 위해 SEM (JSM-7500F, JEOL Ltd.) 분석과 XRD (EMPYREAN, Panalytical B.V) 분석을 진행하였다. 산처리 후 불순물이 잔류하는 것을 확인하기 위해 XPS (NEXSA G2, Thermo Fisher Scientific) 분석과 FT-IR (Vertex-70V/Hyperion 3000, Bruker Optic GmbH) 를 측정하였다.

2-3. 전기화학적 특성 분석

음극슬러리는 음극 활물질과 바인더(SBR/CMC)의 비율을 97:3의 wt%로 제작하였다. Cu foil 위에 슬러리를 도포하여 7.5 mg cm⁻²의 로딩량으로 전극을 제작하였다. 제작한 전극은 60 °C 오븐에서 12 시간 이상 건조하였다. CR2032 코인 셀 제작은 아르곤 충전된 글러브박스에서 진행하였으며, 상대 전극으로는 Li foil, 전해액으로는 1.15M LiPF₆/EC:FEC:PC:DEC:EMC (10:20:5:40:25)을 사용하였다. 모든 셀은 충방전기(WBCS3000, WonATech)로 정전류 충방전법(Galvanostatic charge-discharge)을 이용하여 0.01~2 V 전압범위에서 성능 측정을 진행하였다. 초기 0.1C (1C = 350 mA g⁻¹)로 정전류(constant current, CC) 2사이클 측정을 진행하였고 그 후 0.3C의 전류 밀도로 100 사이클 성능을 측정하였다. Rate performance로는 0.1C 충전과 0.3C, 0.5C, 1.0C, 0.5C 방전을 10사이클씩 반복하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

최근 몇 년 동안 여러 폐흑연 처리 방식에 대한 연구가 진행되고 있으며 수처리 방식은 강산처리 방식보다 친환경적이나 불화물계 화합물 제거가 어렵다는 단점이 있다[14-21]. 따라서 수처리 방식의 장점과 강산처리 방식의 장점을 보완한 친환경적이며 불순물 제거가 용이한 구연산 처리에 대한 연구가 각광받고 있다[24].

Fig. 1(a)~(d)는 0.2M의 황산에서 반응한 샘플(S70)과 0.2M의 구연산에서 반응한 샘플(C70)의 SEM 분석을 여러 해상도로 측정한 그림이다.

Fig. 1(a)에서 알 수 있듯이, 황산 처리한 흑연은 표면이 균일하지 못하고 크랙이 많이 생성된 모습이 관찰된다. Fig. 1(b)는 구연산 처리한 흑연의 표면은 황산 처리한 흑연보다 비교적 균일하게 표면 회복이 진행되었다. 이는 강한 산화제인 황산이 흑연과 반응하여 결합을 형성하고 흑연 표면의 거칠기를 증가시켜 비교적 약한 산화제인 구연산보다 손상이 크다는 것을 알 수 있다[26].

상용 흑연과 재생 흑연의 결정성 비교를 위해 상용 흑연, C70 그리고 C90 샘플의 X-선 회절 분석 결과와 d-spacing 계산식을 나타내었다.

Fig. 2 그래프에서 상용 흑연, C70, C90 샘플은 각각 26.47°, 26.48°, 26.5°의 (002) 피크가 가장 높은 결정성을 나타내었으며 54.58°, 54.59°, 54.59°에서 (004) 결정면을 가지는 것을 확인하였다. 식 (1)의 bragg's law를 이용한 d-spacing의 계산법에서 각각 3.363 Å, 3.362 Å, 3.359 Å의 면간 거리를 나타내었다. 이를 통해 재생 흑연이 상용 흑연과 비슷한 층간 거리를 회복하는 것을 알 수 있다.

$$\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

Fig. 3에서 상용 흑연, C70 그리고 C90 샘플의 작용기, 분자 구조와 화학 결합 분석을 위해 FT-IR 분석 결과를 나타내었다.

세 샘플 모두 1664 cm⁻¹에서 C=O 피크, 1622cm⁻¹에서 C=C 피크, 1389 cm⁻¹에서 C-H 피크를 확인할 수 있었다[27]. 이는 상용 흑연과 비교했을 때 산처리 후에 불순물 피크가 존재하지 않는 것을 알 수 있고 또한 70 °C에서 이미 불순물이 제거되기 때문에 고온에서 산처리를 진행하는 것보다 효율적이라고 판단된다.

Fig. 4는 구연산 처리 전 후 샘플의 조성과 결합을 통해 바인더, SEI층의 Li, F의 잔여물이 남아있는지 확인을 위해 XPS 분석을 측

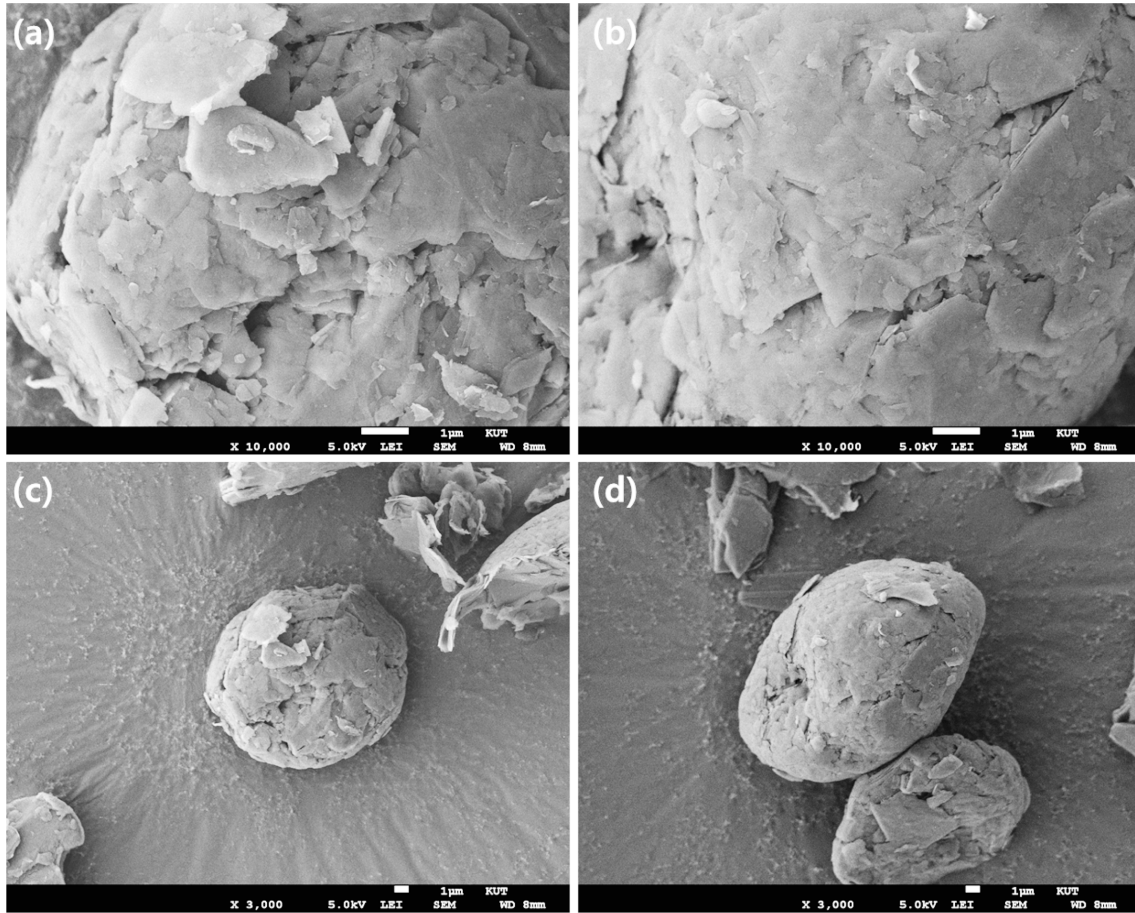


Fig. 1. SEM images of (a,c) S70, (b,d) C70 with different magnification.

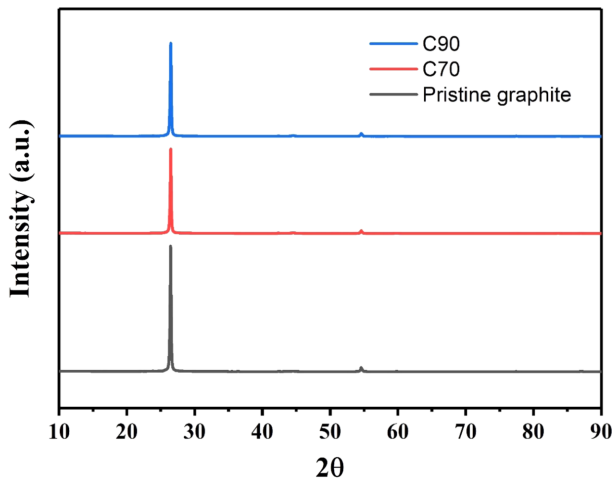


Fig. 2. XRD data of Pristine graphite, C70, C90 samples.

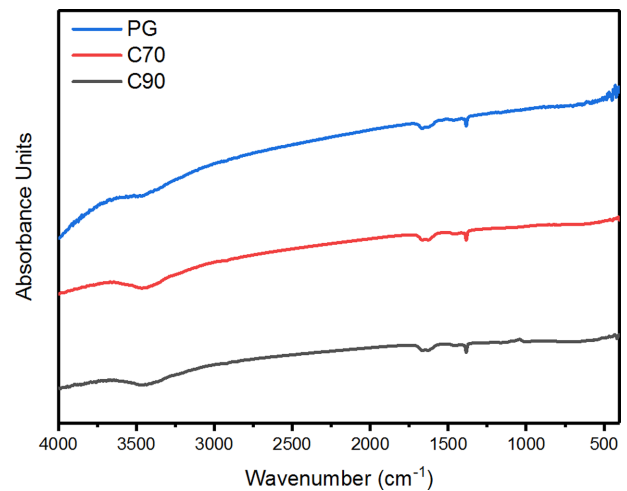


Fig. 3. FT-IR spectra for Pristine graphite, C70, C90.

정한 결과이다.

Fig. 4(a), (f)에서 관찰되는 C1s는 산처리 전 샘플, 황산처리, 구연산처리 모두 동일한 결합 피크가 분석되었다. O1s의 경우 산처리 전에는 533 eV, 535.2 eV에서 두 종류의 결합 피크를 확인할 수 있는데 구연산처리 후에는 533 eV에서 단일 피크만 확인할 수 있었다. 이는 산처리 전에는 잔여 불순물인 플루오린이 산소와 결합한 형태로 존재하고 있는 것으로 판단된다[28]. 또한 F1s의 689.9 eV

피크는 C-F₂ 결합으로 잔여 불순물인 플루오린이 탄소와 결합하여 정상 충방전에 영향을 주는 것으로 확인된다[29]. 전처리까지 진행한 폐흑연은 Li의 피크가 확인되지 않았으나 플루오린이 잔존하는 것을 확인하였고 기존의 산처리 방식인 황산 처리를 진행한 샘플과 친환경 구연산 처리를 진행한 샘플에서 모두 리튬과 플루오린 불순물이 존재하지 않는 것을 확인하였다.

Fig. 5는 전처리한 폐흑연과 산처리한 재생 흑연의 초기 성능을

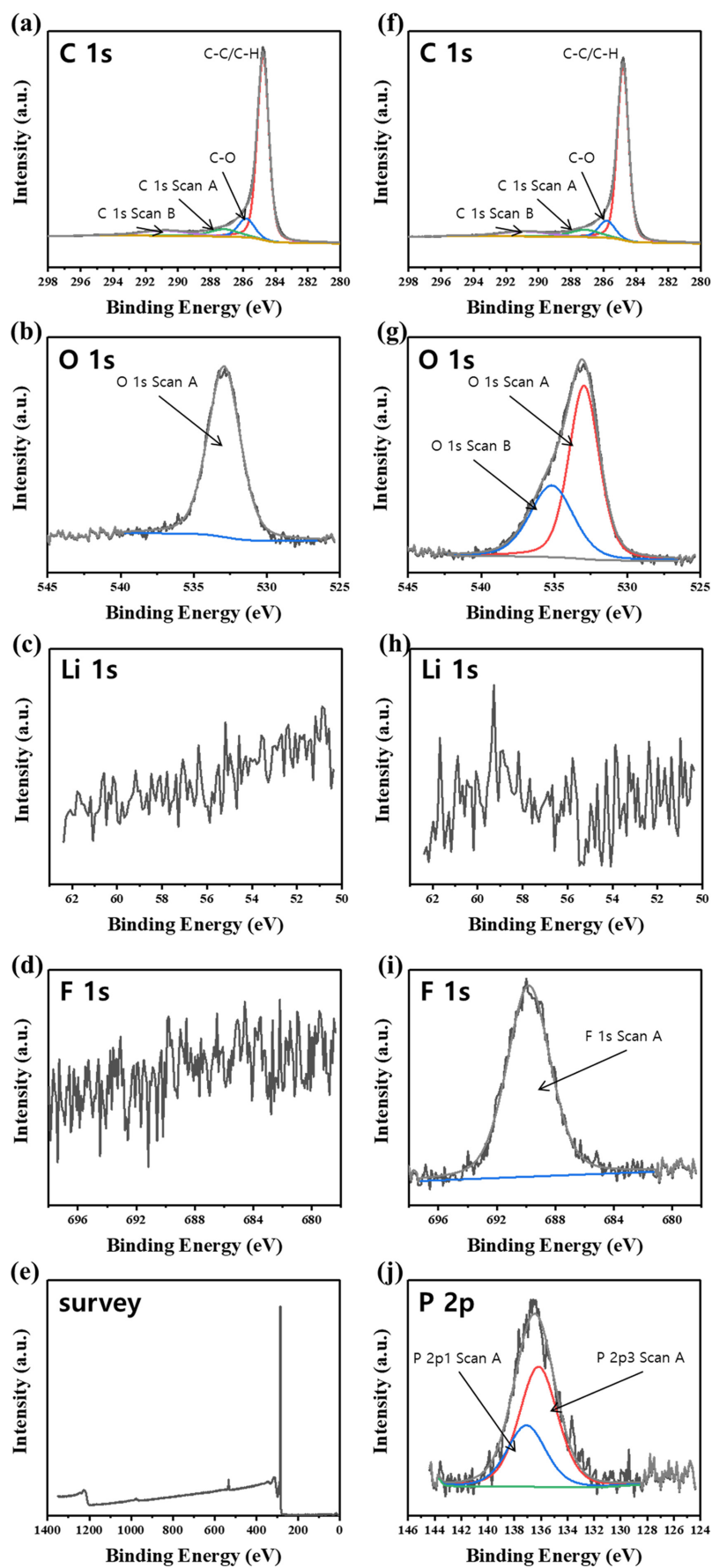


Fig. 4. XPS data of (a-e) C70, (f-j) before acid treatment and (a, f) C1s, (b, g) O1s, (c, h) Li1s, (d, i) F1s, (e) survey of C70, (j) P2p.

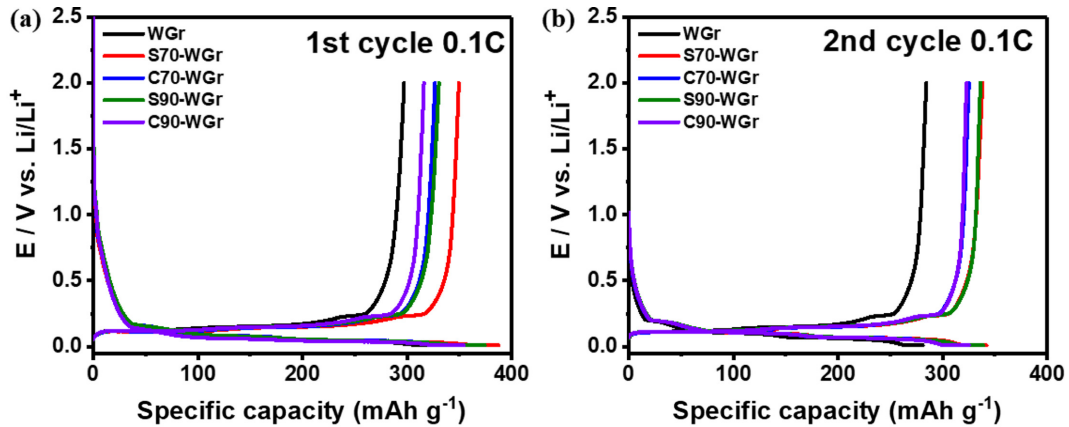


Fig. 5. Galvanostatic charge/discharge curves of (a) 1st cycle, (b) 2nd cycle for waste graphite, S70, S90, C70, C90.

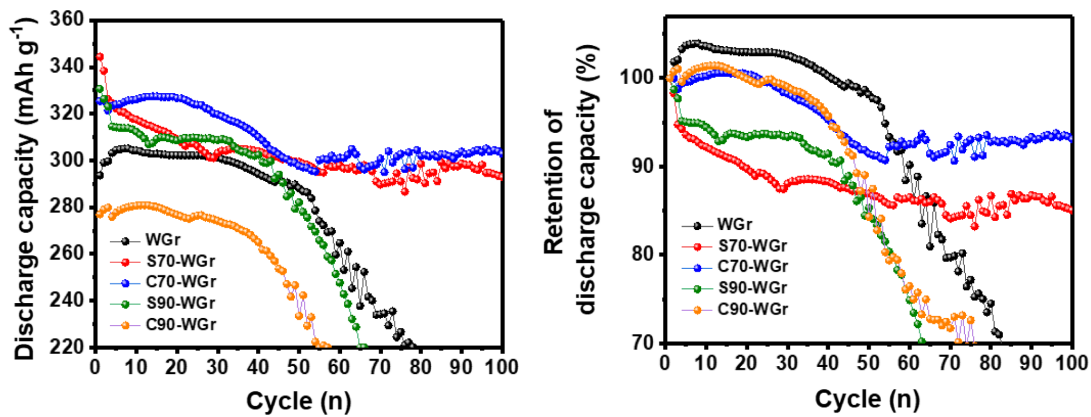


Fig. 6. (a) Cycle stability (b) Retention of discharge capacity of waste graphite, S70, S90, C70, C90.

나타내었다. 0.1C의 전류밀도로 충방전을 진행했으며, 산처리 전, 후 초기 성능을 비교하여 용량과 효율을 비교하였다.

폐흑연, S70, C70, S90, C90은 각각 297.3, 349.6, 326.8, 330.6, 316.2 mAh g⁻¹의 초기 방전용량을 나타내었다. 산처리를 진행하지 않은 흑연의 경우 매우 낮은 초기 방전용량을 가졌고 초기 효율도 87.5%로 다른 샘플에 비해 낮은 효율을 나타내었다. 황산에서 70 °C 산처리한 샘플(349.6 mAh g⁻¹)의 경우 구연산에서 70 °C 산처리한 샘플(326.8 mAh g⁻¹)보다 높은 초기 성능을 나타내었고 이러한 결과는 90 °C에서 산처리한 샘플에서도 같은 경향을 보였다.

그러나 Fig. 6에서 진행한 0.3C의 전류 밀도로 충방전 사이클을

측정한 결과에서는 반대의 결과를 보였다. 사이클이 진행되면서 90 °C에서 산처리한 S90과 C90 샘플은 산처리 하지 않은 Wgr 샘플보다도 방전용량의 감소가 급격하게 나타나 충방전 과정이 불안정한 것을 알 수 있다(90도 열처리한 성능 낮은 이유, 각각 정확히 성능 얼마인지 추가). 70 °C에서 산처리한 샘플의 경우 비교적 높은 용량을 나타내었는데 초기 용량이 낮았던 C70 샘플이 S70 샘플보다 100 사이클에서 더 높은 용량을 보였고 안정적인 모습을 나타내었다. 이러한 안정성은 retention 그래프에서 C70이 90% 이상의 성능 유지를 보여주는 것으로 확인하였다. 초기 용량이 높았던 황산 처리 샘플들은 첫 2사이클 이후 급격하게 성능이 감소하여 100 사이클

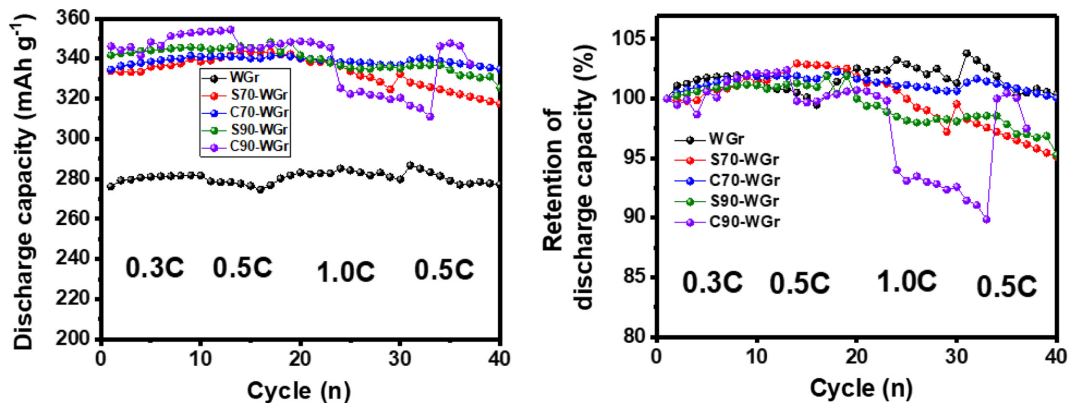


Fig. 7. (a) Rate performance (b) Retention of discharge capacity of waste graphite, S70, S90, C70, C90.

까지 충방전을 진행했을 때 C70 샘플보다 더 낮은 용량을 보였다. Fig. 1에서 확인할 수 있듯이 황산 처리한 샘플의 경우 표면에 크랙이 많이 형성되었고 이는 SEI층을 형성하는데 리튬 이온이 많이 사용되어 비가역적인 용량 손실이 증가한 것으로 확인된다[30].

Fig. 7은 0.1C 충전 후 0.3C, 0.5C, 1.0C, 0.5C의 전류 밀도에서 10 사이클씩 방전 속도를 다르게 측정한 결과이다.

Rate performance 데이터에서는 전반적으로 구연산으로 산처리한 샘플들의 성능이 높게 나타났으나 C90의 경우 용량이 안정적이지 않고 전류 밀도에 따른 증감률이 큰 것으로 확인하였다. 1.0C의 전류 밀도에서 S70과 S90 샘플은 C70 샘플보다 더 낮은 용량을 보였는데 이는 황산 처리한 표면이 불완전하기 때문에 고속으로 충방전을 진행할수록 안정성이 떨어지기 때문으로 판단된다.

결과적으로 C70의 사이클 데이터와 rate performance 데이터는 황산을 사용한 샘플보다 높은 성능과 안정성을 나타내었고 고온에서 산처리한 C90보다 안정적인 것으로 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서 친환경 유기산인 구연산을 사용하여 산처리 한 전략이 기존의 황산 처리 기법보다 더 높은 성능과 안정성을 나타낼 뿐만 아니라 환경 오염문제와 부식 문제를 해결할 수 있을 것으로 예상된다. 산처리 전 후의 XPS 데이터를 통해서 플루오린 등의 불순물이 산처리 과정을 통해 완전히 제거되는 것을 확인하였으며 불순물이 사이클 성능에 미치는 영향도 확인하였다. 70도에서 산처리한 구연산의 0.3C 사이클 성능은 100사이클에서 302.9 mAh g⁻¹의 높은 성능을 보였고 1C의 고속에서도 340.2 mAh g⁻¹의 성능과 고속 후 저속 충방전에서도 안정적인 용량 회복을 보였다. 그러므로 구연산 처리한 흑연은 간단한 합성 방법으로 경제적, 친환경적으로 폐 배터리 음극을 재활용할 수 있는 새로운 아이디어를 제공하여 리튬이온배터리 재활용 산업의 발전에 기여할 것으로 기대한다.

Acknowledgment

This study was supported by the Materials/Parts Technology Development Program of the Korea Evaluation Institute of Industrial Technology (20011287).

Reference

- Arumugam Manthiram, "Materials Challenges and Opportunities of Lithium Ion Batteries," *J. Phys Chem Lett.*, **2**(3), 176-184(2011).
- Arumugam Manthiram, "An Outlook on Lithium ion Battery Technology," *ACS Cent. Sci.*, **3**, 1063-1069(2017).
- Michael Green, Aspects of Battery Legislation in Recycling and Re-use," *Johnson Matthey Technol. Rev.*, **61**(2), 87-92(2017).
- Dornbusch, D. A., Hilton, R., Lohman, S. D. and Suppes, G. J., "Experimental Validation of the Elimination of Dendrite Short-circuit Failure in Secondary Lithium-metal Convection Cell Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **162**, 262-268(2015).
- Jana, A., Ely, D. R. and Garcia, G. E., "Dendrite-separator Interactions in Lithium-based Batteries," *J. Power Sources.*, **275**, 912-912(2015).
- Nazerian, M., B-Hoerh, N. and Mousavi, S. M., "Enhanced Bioleaching of Valuable Metals From Spent Lithium-ion Batteries Using Ultrasonic Treatment," *Korean J. Chem. Eng.*, **40**(3), 584-593(2023).
- Ly, W. G., Wang, Z. H., Cao, H. B., Zheng, X. H., Jin, W., Zhang, Y. and Sun, Z., "A Sustainable Process for Metal Recycling from Spent Lithium-ion Batteries Using Ammonium Chloride," *Waste Manag.*, **79**, 545-553(2018).
- Ma, X., Chen, M., Chen, B., Meng, Z. and Wang, Y., "High-performance Graphite Recovered From Scrapped Lithium-ion Batteries," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7**, 19732-19738(2019).
- Mayyas, A., Steward, D. and Mann, M., "The Case for Recycling : Overview and Challenges in the Material Supply Chain for Automotive Li-ion Batteries," *Sustain Mater. Technol.*, **19**, e00087(2019).
- Moradi, B. and Botte, G., "Recycling of Graphite Anodes for the Next Generation of Lithium ion Batteries," *J. Appl. Electrochem.*, **46**, 123-148(2016).
- Rothermel, S., Evertz, M., Kasnatscheew, J., Qi, X., Gretzke, M., Winter, M. and Nowak, S., "Graphite Recycling From Spent Lithium ion Batteries," *ChemSusChem.*, **9**, 3473-3484(2016).
- Niu, B., Xiao, J. and Xu, Z., "Advances and Challenges in Anode Graphite Recycling from Spent Lithium-ion Batteries," *Journal of Hazard Mater.*, **439**(5), 129678(2022).
- Arshad, F., Li, L., Amin, K., Fan, E., Manurkar, N., Ahmad, A., Yang, J., Wu, F. and Chen, R., "A Comprehensive Review of the Advancement in Recycling the Anode and Electrolyte From Spent Lithium ion Batteries," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **8**, 13527-13554(2020).
- Gao, Y., Zhang, J., Jin, H., Liang, G., Ma, L., Chen, Y. and Wang, C., "Regenerating Spent Graphite from Scrapped Lithium-ion Battery by High-temperature Treatment," *Carbon.*, **189**(15), 493-502(2022).
- Wang, H., Huang, Y., Huang, C., Wang, X., Wang, K., Chen, H., Liu, S., Wu, Y., Xu, K. and Li, W., "Reclaiming Graphite from Spent Lithium ion Batteries Ecologically and Economically," *Electrochim. Acta.*, **313**, 423-431(2019).
- Ma, X., Chen, M., Chen, B., Meng, Z. and Wang, Y., "High Performance Graphite Recovered from spent Lithium-Ion Batteries," *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7**(24), 19732-19738(2019).
- Xu, Y. J., Song, X. H., Chang, Q., Hou, X. L., Sun, Y., Feng, X. Y., Wang, X. R., Zhan, M., Xiang, H. F. and Yu, Y., "The Regeneration of Graphite Anode from Spent Lithium-ion Batteries by Washing with a Nitric Acid/ethanol Solution," *New Carbon Materials.*, **37**(5), 1011-1020(2022).
- Yang, Y., Song, S., Lei, S., Sun, W., Hou, H. S., Jiang, F., Ji, X. B., Zhao, W. and Hu, Y. H., "A Process for Combination of Recycling Lithium and Regenerating Graphite from Spent Lithium-ion Battery," *Waste Manag.*, **85**(15), 529-537(2019).
- Ruan, D., Wu, L., Wang, F., Du, K., Zhang, Z., Zou, K., Wu, X. and Hu, G., "A Low-cost Silicon-graphite Anode Made from Recycled Graphite of Spent Lithium-ion Batteries," *J. Electroanal. Chem.*, **884**(1), 115073(2021).
- Liu, K., Yang, S., Luo, L., Pan, Q., Zhang, P., Huang, Y., Zheng, F., Wang, H. and Li, Q., "From Spent Graphite to Recycle Graphite Anode for High-performance Lithium ion Batteries and Sodium ion Batteries," *Electrochim Acta.*, **356**(1), 136856(2020).
- Yu, J., Lin, M., Tan, Q. and Li, J., "High-value Utilization of Graph-

- ite Electrodes in Spent Lithium-ion Batteries : From 3D Waste Graphite to 2D Graphene Oxide,” *Journal of Hazardous Materials*, **401**(5), 123715(2021).
22. Li, H., Peng, J., Liu, P., Li, W., Wu, Z., Chang, B. and Wang, X., “Re-utilization of Waste Graphite Anode Materials From Spent Lithium-ion Batteries,” *J. Electroanal. Chem.*, **932**(1), 117247(2023).
 23. Gao, Y., Zhang, J., Jin, H., Liang, G., Ma, L., Chen, Y. and Wang, C., Regenerating Spent Graphite From Scrapped Lithium-ion Battery by High-temperature Treatment,” *Carbon*, **189**(15), 493-502(2022).
 24. Yang, J., Fan, E., Lin, J., Arshad, F., Zhang, X., Wang, H., Wu, F., Chen, R. and Li, L., “Recovery and Reuse of Anode Graphite from Spent Lithium-Ion Batteries via Citric Acid Leaching,” *ACS Appl. Energy Mater.*, **4**(6), 6261-6268(2021).
 25. Xiao, H., Ji, G., Ye, L., Li, Y., Zhang, J., Ming, L., Zhang, B. and Ou, X., Efficient Regeneration and Reutilization of Degraded Graphite as Advanced Anode for Lithium-ion Batteries,” *J. Alloys Compd.*, **888**(25), 161593(2021).
 26. Shin, Y.-R., Jung, S.-M., Jeon, I.-Y. and Baek, J.-B., “The Oxidation Mechanism of Highly Ordered Pyrolytic Graphite in a Nitric Acid/sulfuric Acid Mixture,” *Carbon*, **52**, 493-498(2013).
 27. Mazarji, M., Mahmoodi, N. M., Bidhendi, G. N., Minkina, T., Sushkova, S., Mandzhieva, S., Bauer, T. and Soldatov, A., “Visible-Light-Driven Reduced Graphite Oxide as a Metal-Free Catalyst for Degradation of Colored Wastewater,” *Nanomaterials*, **12**(3), 374(2022).
 28. Quinlan, R. A., Lu, Y. C., Kwabi, D., Horn, Y. S. and Mansour, A. N., “XPS Investigation of the Electrolyte Induced Stabilization of LiCoO₂ and “AlPO₄”-Coated LiCoO₂ Composite Electrodes,” *J. Electrochem Society*, **163**, 2(2016).
 29. Limcharoen, A., Pakpum, C. and Limsuwan, P., “An X-ray Photoelectron Spectroscopy Investigation of Redeposition from Fluorine-based Plasma Etch on Magnetic Recording Slider Head Substrate,” *Procedia Eng.*, **32**, 1043-1049(2012).
 30. Gao, Y., Zhang, J., Chen, Y. and Wang, C., “Improvement of the Electrochemical Performance of Spent Graphite by Asphalt Coating,” *Surf Interfaces*, **24**, 101089(2021).

Authors

Dong-kyu Son: Researcher, chemical materials R&D department, Korea Automotive Technology Institute, Cheonan-si 31214, Korea; dkson@katech.re.kr

Won Jin Park: Researcher, chemical materials R&D department, Korea Automotive Technology Institute, Cheonan-si 31214, Korea; wjpark@katech.re.kr

Jun Young Kim: Researcher, chemical materials R&D department, Korea Automotive Technology Institute, Cheonan-si 31214, Korea; jykim3@katech.re.kr

Ji Hui Yun: Researcher, chemical materials R&D department, Korea Automotive Technology Institute, Cheonan-si 31214, Korea; jhyun1@katech.re.kr

Jung Eun Hyun: Principal Researcher, chemical materials R&D department, Korea Automotive Technology Institute, Cheonan-si 31214, Korea; jehyun@katech.re.kr