

이차전지 음극재 탄소 소재 재활용에 대한 연구

한경재^a, 김유진^b, 윤성진^a, 강유진^a, 장민혁^a, 조형근^a, 조혜령^b, 서동진^b, 박주일^{c†}

A Study on the Recycle of Carbon Material in Anode of Secondary Battery

Gyoung-Jae Han^a, Yu-Jin Kim^b, Seong-Jin Yoon^a, Yu-Jin Kang^a, Min-Hyeok Jang^a,
Hyung-Kun Jo^a, Hye-Ryeong Cho^b, Dong-Jin Seo^b, Joo-Il Park^{c†}

(Received: Oct. 19, 2022 / Accepted: Nov. 2, 2022)

ABSTRACT: Lithium-ion batteries have greatly expanded along with the mobile phone market, and as the electric vehicle business is activated in earnest, they will attract many people's attention even afterwards. Until now, many people have attracted attention to the recovery of valuable metals inside lithium-ion batteries, but graphite, which is mainly used as an anode material, is also worth recycling. Therefore, in order to recover graphite with high purity and valuable metals, graphite that can be used as an anode material of a secondary battery may be generated again through a regeneration process of purifying and separating graphite from a waste lithium-ion battery and recovering electrical characteristics of graphite. This paper describes the process of converting waste graphite into regenerated graphite and the environmental and economic effects of regenerated graphite.

Keywords: Graphite, Recovery, Separation and Purification, Anode, Recycle

초 록: 리튬이온 배터리는 휴대폰 시장과 함께 크게 확대되었고 전기 자동차 사업이 본격적으로 활성화됨에 따라, 이후에도 많은 사람의 관심을 끌게 될 분야이다. 지금까지는 리튬이온 배터리 내부에 있는 유가금속에 대한 회수에 많은 사람이 관심을 끌고 있지만, 음극재로서 주로 활용되는 흑연 또한 재활용가치는 충분하다. 따라서 순도 높은 흑연의 회수와 유가금속의 회수를 함께 하기 위해, 폐 리튬이온 배터리로부터 흑연의 정제 및 분리, 흑연의 전기적 특성을 회복하는 재생과정을 통해 다시금 이차전지의 음극재로써 활용할 수 있는 흑연을 만들어 내는 과정을 가지게 할 것이다. 본 논문에서는 폐 흑연을 재생 흑연으로 바꾸는 과정과 재생 흑연이 가져오는 경제적 효과를 기술한다.

주제어: 흑연, 재생, 분리 및 정제, 음극재, 재활용

^a 한밭대학교 화학생명공학과 석사과정(Graduate Course, Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University)

^b 한밭대학교 화학생명공학과 학사과정(Undergraduate Course, Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University)

^c 한밭대학교 화학생명공학과 부교수(Associate Professor, Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University)

† Corresponding author(e-mail: jipark94@hanbat.ac.kr)

1. 서론

이차전지 시장은 휴대 전화의 비약적인 발전 이후로 소형 전자제품에 있어서 필수적인 제품으로 폭발적인 성장을 이루어왔다. 2017년 글로벌 리튬 이온 배터리(이하 LIB)는 298억 6000만 달러의 시장 가치를 가지고 있었지만 2020년도의 LIB의 시장 가치는 500억 달러에 달하는 약 1.7배에 달하는 성장을 이루었고, 이후에도 지속적인 성장을 이를 예정이다.¹⁾ 그러나, LIB의 평균 수명은 3-5년 정도로 공급이 증가하는 만큼 폐기될 LIB의 수는 기하급수적으로 증가할 예정이다.^{2,3)} 일례로, 2020년의 중국에서의 폐 LIB의 수량과 중량은 250억대, 50만 톤을 기록했다.⁴⁾ 일반적으로 폐 LIB의 리튬, 코발트 같은 유가금속에 대한 회수는 연구된 바가 많지만, 음극재에 해당하는 폐 흑연에 대한 회수는 관심이 적다. 유가금속의 회수에 비해 흑연의 회수는 경제성이 그만큼 보장되지 않았기 때문이다. 그러나 LIB 내부에는 기타 독성전이금속, 전해질, 흑연 등 그대로 폐기하기에는 환경적 문제가 발생할 소재들이 많이 있으며 음극재의 회수가 또한 경제성을 확보하기 시작했다.⁵⁾ 그 중 흑연은 이차전지 내부에서 12-21%의 함량으로 적지 않은 양이 함유되어 있으며, 장기간의 충·방전 사이클 후에도 무결성이 잘 유지되는 재료이며, 2016년도부터 흑연의 가치는 톤당 5000-20000달러로 꾸준히 상승되어왔다.^{6,7)} 이차전지 시장의 성장을 보았을 때, 흑연의 가치는 점점 높아질 것이다. 흑연의 가치가 시간이 갈수록 증가한다는 것은 재활용의 가치도 그만큼 증가한다는 것을 의미한다. 따라서, 본 논문에서는 사용된 이차전지로부터 유가금속과 흑연의 분리 및 회수, 사용된 흑연에 재생과정을 거쳐 흑연을 회복시키고, 재생흑연이 가져올 경제적 효과에 대해 기술하고자 한다.

2. 폐 흑연의 분리 및 정제

순도 높은 유가금속과 흑연을 얻어내기 위해 분리 및 정제는 꼭 필요한 과정이다. 폐 LIB의 분리 및 정제 방법에 따라 순도의 차이와 부산물, 폐기물

의 차이가 있으므로 적절한 방법을 사용하는 것과 그 한계점을 파악하는 것은 분리 및 정제과정에서 첫 번째로 중요한 역할을 가진다.

2.1. 폐전지의 분쇄

폐전지를 분쇄하는 방법에는 직접 파쇄법과 인위적 분할법이 존재한다. 직접 파쇄는 전지 상태에서 외부 포장만 제거하여 그대로 분쇄 후 정제를 하는 과정이고 인위적 분할법의 경우 양극과 음극을 손이나 정밀한 작업을 거쳐 분리시킨 후 정제를 하는 과정이다. 두 가지 방법의 차이점은 복잡함과 분리 효율로 나눌 수 있다.⁸⁾ 따라서 원하는 흑연의 순도에 따라 분리하는 단계에서부터 작업의 차이가 발생하게 된다.

2.2. 흑연의 분리 및 정제

폐전지의 분쇄 후에는 얻어낸 흑연 분말에서 유가금속을 회수하는 작업 및 불순물을 제거하여 흑연의 순도를 높이는 것을 목표로 한다. 일반적으로 흑연의 분리 및 정제의 완성도에 따라 흑연의 성능에는 큰 차이를 만들어낸다. 따라서 흑연의 분리 및 정제 방법과 활용법에 따라 정제된 흑연의 성능의 차이가 상당수 결정된다.

2.2.1. 습식제련의 정제

습식제련은 용액 상에서 이루어지는 분리 및 정제를 말하며 대표적으로 후술할 부유 기술, 산 침출 등이 있다. 일반적으로 습식제련은 분리 및 정제과정에서 경제적이며 낮은 온도에서 작업이 가능하다는 점에서 유리한 부분을 가지고 있다. 그러나, 용액 상에서 반응을 진행한다는 점은 폐 용제가 발생한다는 의미이기도 하며, 특히 산 침출에 사용된 폐산은 환경오염에 영향을 줄 수 있기 때문에 산을 재활용하거나 지금보다 효율적인 방법으로 반응을 진행하는 것을 목표로 해야 한다.

(1) 부유 기술을 통한 정제

부유 기술은 소수성 입자가 기포에 부착되어 액체 표면장력 원리로 인해 입자를 떠오르게 하는 것

을 기본으로 분리하는 기술이다.⁸⁾ 부유기술은 다른 습식 공정에 비해 단순한 과정이며 부유 기술로 인한 오염이 적다. 일반적으로 폐 LIB에서 부유 기술을 사용할 때, 음극과 양극재의 혼합의 경우, 전극 재료의 상호작용이 친/소수성 차이를 감소시켜서 부양 효율이 감소할 수 있으므로 해결하기 위한 적절한 조치를 취해야 한다. 부유 기술은 앞서 말한 장점이 존재하지만 그만큼 순도 높은 흑연을 얻기에는 무리가 있다. 단순 부유 기술은 순도가 낮은 흑연이지만 간편하고 환경적 부담이 적은 것에 의의가 있다. 또한, 고분자를 분해하기 위해 Fenton 시약을 이용하여 Polyvinylidene fluoride(PVDF)를 CO₂, H₂O로 산화시키는 부유 기술 또한 존재한다고 He et al.⁹⁾ 등은 보고하였다.⁹⁾

(2) 산 침출을 통한 정제

산 침출의 경우 침출을 진행하는 물질에 산 용액 상에서 불순물을 제거하는 방법이다. 분리 단계에서 침출을 사용하는 것은 일반적인 상황에서 보편적으로 사용하는 기술이지만, 산 침출은 단독으로 사용하는 기법이라기보다는 소결이나 부유기술, 로스팅 등 다양한 실험조건에서 함께 사용되었을 때 더 좋은 효과를 발휘한다. Liu et al.¹⁰⁾ 등은 산 침출 후에 NaOH 분말과 H₂SO₄ 분말을 통해 소결 과정을 거쳐 불순물을 제거하였으나 비싼 장비, 폐수 발생으로 인해 방식의 수정이 필요하다는 것이 보고되었다.¹⁰⁾ 또한, Viceli et al. 등은 산 침출과 열처리를 함께 진행하는 방법에 대해 보고하였고, Santana et al. 등은 Citric acid를 이용한 산 침출에 대해 연구하였다.^{16,17)}

2.2.2. 건식제련(로스팅)을 통한 정제

건식제련은 로스팅처럼 고온의 열처리를 이용해 분리 및 정제를 진행하는 과정이다. 로스팅은 녹는

점이 3700-4300°C를 가지는 흑연을 제외한 나머지 불순물과 금속에 열처리를 가해 녹여 정제하는 과정이다. 로스팅은 일반적으로 1200-1600°C에서 진행되며 높게는 2600°C까지도 진행되는 초고온의 열처리 방식이다. 현재까지 흑연의 정제 및 분리과정에 있어서 로스팅은 가장 흑연의 성능을 높이기 쉬운 방법이며 불순물의 제거율도 높고 후술할 사용된 흑연의 구조에 관하여 필요한 처리 방법으로 손꼽히고 있다. 그러나 값비싼 장비와 높은 에너지 비용은 로스팅을 경제적인 과정으로 보기 어렵게 만든다. 따라서 로스팅을 해서 분리 및 정제를 하기 위해서는 에너지를 절약할 수 있는 방법을 찾아야 한다. Zhu et al.¹¹⁾ 등은 400-500°C의 불소 기반의 저온 로스팅을 이용하여, 더 낮은 온도에서 불순물을 녹이는 작업을 통해 비용을 절감하기 위한 노력을 했지만, 기존의 로스팅보다 환경 오염적 요소가 더 늘어났다고 보고 하였다.¹¹⁾

2.3. 습식 제련과 건식 제련의 차이점

이처럼 건식제련과 습식제련은 서로 다른 장단점을 가지며 분리 및 정제를 진행한다.^{12,13)} 두 방법 모두 흑연을 분리하며 순도 높은 흑연으로 만들기 위해 정제한다는 공통점을 가지지만 둘의 분리 방법은 큰 차이를 가진다. 먼저, 습식 제련의 경우 분리 효율은 제각각이며 분리 효율이 증가할수록 제조과정에서 폐수가 생성되어 환경에 악영향을 끼치게 될 수 있으며 건식 제련의 경우 환경적인 문제보다 비용이 습식 제련과 비교하여 압도적으로 높기 때문에 일반적인 공정에 도입하기에는 어려움을 가진다.⁸⁾ 그러나 두 가지 방법 모두 경제적, 효율적, 환경 친화적인 방법으로 모색한다면 정제 및 분리에 있어서 큰 효과를 발휘할 것이다. Table 1은 각 제련 방법에 따른 분리 및 정제방법을 기술하였다.

Table 1. Study of Separation and Purification

Author	Method	Study Summary	Ref
Y. He	Flotation	Separation and purification of spent LIBs by floating technology using fentone reagents	[9]
G. Zhang	Flotation	Recycling of waste LIBs using pyrolysis-assisted floating technology	[14]
R. Zhan	Flotation	Recovery of metal from anode materials by froth flotation	[15]

Table 1. Continued

Author	Method	Study Summary	Ref
Y. He	Flotation	Separation and purification of spent LIBs by floating technology using fentone reagents	[9]
G. Zhang	Flotation	Recycling of waste LIBs using pyrolysis-assisted floating technology	[14]
R. Zhan	Flotation	Recovery of metal from anode materials by froth flotation	[15]
C. Liu	Acid leaching	Separation and purification using sintering and acid leaching	[10]
N. Vieceli	Acid leaching, Heat treatment	Recycling of waste LIBs using heat treatment and acid leaching	[16]
I. L. Santana	Acid leaching	Acid leaching of lithium and cobalt from waste batteries using citric acid	[17]
X. Zhu	Roasting	Separation and purification of cathode materials by low temperature fluorination loasting	[11]
K. Yang	Roasting	Differences in the performance of cathode materials by section using high temperature roasting	[18]
O. C. Barrios	Roasting	Separation and purification of spent LIBs using chlorine roasting	[19]

3. 흑연의 물리적 특성 검증

흑연의 물리적 특성을 확인하는 것은 실제 전기적 특성을 검증하는 것보다 이전에 이루어진다. 흑연의 구성성분이나 물리적 구조를 확인하면 흑연의 성능이나 결합을 미리 예측 할 수 있다. 흑연의 물리적 구조를 확인하는 방법은 XRD, 라만 스펙트럼, SEM, TEM 등이 있다.

3.1. 흑연의 결정 구조 확인

흑연의 결정 구조를 확인하는 과정에서는 흑연의 정성, 정량을 알 수 있다. 분리 및 정제과정 전, 후로 구성 성분을 알게 된다면 그 방법이 효율적인지 알 수 있을 것이다. 또한 흑연의 경우 그래핀이 겹겹이 쌓여 만들어진 구조인 만큼 결정성이 중요한 물질이므로 흑연이 결정성을 유지하는 것은 불순물을 제외하고서라도 흑연의 기능을 유지하기 위해 꼭 필요한 과정이며 그것을 확인하는 것은 중요하다.

3.1.1. XRD 분석

XRD는 X선을 회절을 통해 분석물질의 결정 구조를 파악할 수 있게 하여 분석물질의 구성 성분을 알아낼 수 있게 하는 기술이다. XRD는 X선을 특정각도로 쬐었을 때 회절이 일어나는 고유한 각도를 이용한 2θ 값은 흑연의 결정화도를 알 수 있다.²⁰⁾ 결

정성이 있는 물질은 곡선이 아닌 특정 peak에서만 값을 나타내는데, 흑연의 경우 (002), (100), (101), (004), (110)의 peak를 통해 흑연의 특징을 가지는 것을 확인할 수 있다.¹⁸⁾ Yang et al. 등은 열처리 전과 후의 XRD를 통해 금속 결정의 유무를 확인하여 로스팅이 흑연 분말의 불순물을 제거할 수 있음을 보고하였다.

3.1.2. 라만 스펙트럼

라만 스펙트럼은 정성, 정량을 알 수 있도록 하는 기술로, 빛을 물질에 쬐었을 때 들뜬상태에서 바닥상태로 돌아올 때 방출하는 에너지를 통해 물질의 정성을 알 수 있게 해주는 방법이다. 흑연을 나타내는 peak의 경우 1500cm^{-1} 부근에 G밴드, 2700cm^{-1} 부근에 D2밴드가 존재하는 것이 특징이며, 이것들은 흑연의 특징을 나타냄과 동시에 흑연의 결정성을 나타낼 수가 있다. 이러한 특징을 기반으로 결정질 부분의 값을 I_D , 비정질 부분의 값을 I_G 라고 하며 I_D/I_G 값은 흑연의 결정화도를 나타내게 된다.²¹⁾

3.2. 흑연의 실제 구조 확인

흑연의 구조를 파악하는 것은 재생 흑연이 흑연으로써의 기능을 수행할 수 있는지 파악하기 위해서 필요한 과정이다. 실제 구조를 확인하기 위해서는 전자 현미경을 사용하는 경우가 일반적이다. 현

재 사용하고 있는 전자현미경 방식은 SEM과 TEM이 있다.

3.2.1. SEM의 원리

SEM(Scanning Electron Microscope)는 주사 전자현미경이라 하며, 시료 표면을 확인할 수 있는 전자현미경의 일종이다. 시료를 전자선으로 주사하여 시료 표면의 신호를 검출하여 3차원적인 영상으로 표시함으로써 시료의 미세구조나 검출기를 장착하여 정성, 정량까지 분석이 가능하다는 특징이 있다.²²⁾ 실제로 흑연의 재생과정에서 처리 전과 후로 나누었을 때, SEM을 통해 확인하면 표면의 결정성의 변화와 정제과정에서 처리하지 못했던 표면의 불순물과 처리 후 사라진 불순물의 존재를 확인할 수 있다는 것을 Liu et al. 등은 보고하였다.²³⁾

3.2.2. TEM의 원리

TEM(Transmission Electron Microscope)는 투과전자현미경이라 하며, 시료를 투과시킨 전자선을 확인하여 투과선의 2차원적인 정보를 획득할 수 있는 시스템이다. 시료 표면을 조사하는 SEM과는 다르게 TEM은 투과된 전체 구조를 확인할 수 있기에 흑연의 경우 층 구조를 파악하여 흑연으로써의 기능을 수행할 수 있는지 판단하는 근거가 되며 SEM과 마찬가지로 검출기를 통해 구성성분을 확인하여 불순물을 찾아낼 수 있다.²⁴⁾ 층 구조를 가진 흑연은 TEM으로 투과 시, 흑연의 층간 거리를 계산할 수 있으며 열처리 시, 층간 거리의 변화를 알 수 있어서 전기적 특성을 회복하는 것의 증거로 사용될 수 있다.²⁵⁾

4. 재생 흑연의 성능을 높이는 기술

분리 및 정제과정을 거친 흑연 분말은 흑연의 순도가 높아지기는 했으나 흑연의 구조적 결함이나 제거하지 못한 불순물로 인해 기존의 흑연보다 전기적 성능이 낮아져 있는 것은 불가피한 상황이다. 흑연 분말의 성능을 높이기 위해서는 열처리나 코팅 등의 회복과정을 거쳐 전기적 성능을 끌어올리게 되지만, 손상 정도가 큰 흑연의 경우 전지로 사

용하지 못하고 활성탄, 환원제 등의 재료로 사용될 수도 있다.⁸⁾ 그러나 본 논문에서는 음극 재료로써의 흑연에 대해 기술하고자 한다.

4.1. 열처리를 통한 흑연의 재생

앞서 건식 제련에 관해 기술했듯이, 열처리는 분리 및 정제에서 사용될 뿐만 아니라, 흑연의 전기적 성능을 회복시키는 데에도 기여한다. 그러나 손상된 흑연의 구조를 원래 흑연의 구조로 되돌리는 과정은 흑연화를 통해서 이루어지는데, 흑연화는 고온의 열처리를 필요로 하므로 그 비용이 많이 들게 된다.

4.2. 코팅을 통한 흑연의 재생

코팅은 앞서 기술한 열처리의 부담을 줄이고 조금 다른 방식으로 전기적 성능을 회복시키기 위해 고안된 재생 방식이다.²⁵⁻²⁷⁾ 재사용 흑연은 기존의 흑연과 달리 전기적 성능이 상대적으로 낮은 상태이다. 앞선 열처리 방법으로 폐흑연을 재생하는 방법은 비용이 많이 들기 때문에 대량 생산을 목적으로 하게 된다면 실현 가능성이 낮다. 흑연 표면에 전기적 성능을 보완하기 위한 물질을 도포하는 것은 열처리 과정보다 경제적인 비용을 기대할 수 있다. 일례로, Du et al. 등은 높은 에너지 밀도를 가지는 Si를 흑연에 코팅하는 것으로 Si의 부피 팽창의 위험을 줄이고 흑연의 전기적 특성을 향상시키는 것에 대해 보고하였다.²⁸⁾ 또한, 원활한 리튬 이온 전달을 위해 Ag를 코팅하여 흑연의 전기 화학적 성능을 강화하는 방법에 대해 Yun et al. 등은 보고하였다.²⁹⁾

5. 재생 흑연의 경제적 효과

폐흑연을 재활용하는 방법은 앞서 말했듯, 크게 두 가지 방법으로 나뉜다.⁸⁾ 첫 번째 방법으로 폐흑연 중에서 흑연의 특성을 잘 보존하고 있는 흑연의 경우 일부 전처리와 재생과정을 통해 다시 전지에 투입할 수 있는 음극 소재로 만드는 것이고, 두 번째 방법으로는 앞서 말한 흑연보다 상태가 온전하지 못한 흑연을 이용하여 고품질 그래핀, 흡착제 및 촉

매와 같은 다른 용도의 흑연으로 전환하는 방법이 있다.³⁰⁾ 폐흑연을 사용하는 것은, 흑연원가만큼의 가격 이내에서 재생과정을 통해 재사용하는 것이기 때문에, 흑연의 상태에 따라 재활용하는 방향의 분류가 중요하다. 흑연의 원가보다 처리비용이 높아지게 된다면 재활용의 의의가 크게 떨어지기 때문에, 품질이 낮은 흑연은 고품질을 요구하는 음극재에 사용하기보다는 저품질 흑연을 요구하는 물질이나, 특수한 공정을 거쳐 흑연 자체의 가치를 상승시키는 상품으로 전환하는 것이 더 경제적이기 때문이다. 리튬이온 배터리에서, 흑연의 가치는 10~15% 정도 비중을 차지하고 있는데 이보다 더 적은 비용으로 재활용하게 된다면 충분히 유의미한 이익을 가져올 수 있을 것이다.³¹⁾ 폐흑연을 효과적으로 재활용하는 것은 자원낭비를 방지하고 자원 지속 가능성을 내포하고 있으므로 이차전지의 다른 유가금속을 재활용하는 것처럼, 꾸준한 기술 개발을 요구한다.

6. 고찰 및 결론

폐흑연을 재생하기 위한 일련의 과정들과 폐흑연의 가치는 흑연을 재활용하는 것이 유의미하다는 것을 알려준다. 이차전지의 수요와 사용처가 증가함에 따라서 폐흑연의 양은 증가할 것이고, 적절한 재생방법을 통한 재활용은 커다란 경제적 이익을 가져올 것이다. 현재까지 재생방법에 대한 수많은 보고가 존재하지만, 시간과 비용을 고려한 공학적인 측면으로는 아직 부족한 부분이 많다고 판단된다.^{32,33)} 또한, Si를 이용한 코팅의 경우 Si가 팽창하게 되면 성능이 크게 떨어지는 것과 같이, 성능을 높이는 과정에서 보유했던 점이 많은 것으로 판단된다.³⁴⁾ 과학이 발전함에 따라 이차전지의 필요성은 필수 불가결한 요소이며 더 뛰어난 성능, 경제적인 이차전지의 개발은 앞으로의 핵심 관심사가 될 것이다.³⁵⁾

사 사

본 과제(결과물)는 2022년도 교육부의 재원으로 한

국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업의 결과입니다(2021RIS-004).

References

1. Lai, X., Huang, Y., Gu, H., Deng, C., Han, X., Feng, X. and Zheng, Y., "Turning waste into wealth: A systematic review on echelon utilization and material recycling of retired lithium-ion batteries", *Energy Storage Materials*, 40, pp. 96~123. (2021).
2. Lain, M. J., "Recycling of lithium ion cells and batteries", *Journal of Power Sources*, 97, pp. 736~738. (2001).
3. Liu, K., Yang, S., Lai, F., Wang, H., Huang, Y., Zheng, F. and Li, Q., "Innovative Electrochemical Strategy to Recovery of Cathode and Efficient Lithium Leaching from Spent Lithium-Ion Batteries", *ACS Applied Energy Materials*, 3(5), pp. 4767~4776. (2020).
4. Li, L., Fan, E., Guan, Y., Zhang, X., Xue, Q., Wei, L. and Chen, R., "Sustainable Recovery of Cathode Materials from Spent Lithium-Ion Batteries Using Lactic Acid Leaching System", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(6), pp. 5224~5233. (2017).
5. Rothermel, S., Evertz, M., Kasnatscheew, J., Qi, X., Grutzke, M. and Nowak, S., "Graphite Recycling from Spent Lithium-Ion Batteries", *D ChemSusChem*, 9(24), pp. 3473~3484. (2016).
6. Ruan, D., Wu, L., Wang, F., Du, K., Zhang, Z., Zou, K. and Hu, G., "A low-cost silicon-graphite anode made from recycled graphite of spent lithium-ion batteries", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 884, p. 115073. (2021).
7. Badawy, S. M., "Synthesis of High-Quality Graphene Oxide From Spent Mobile Phone Batteries", *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 35(5), pp. 1485~1491. (2016).

8. Liu, J., Shi, H., Hu, X., Geng, Y., Yang, L., Shao, P. and Luo, X., "Critical strategies for recycling process of graphite from spent lithium-ion batteries: A review", *Science of The Total Environment*, 816, p. 151621. (2021).
9. He, Y., Zhang, T., Wang, F., Zhang, G., Zhang, W. and Wang, J., "Recovery of LiCoO₂ and graphite from spent lithium-ion batteries by Fenton reagent-assisted flotation", *Journal of Cleaner Production*, 143, pp. 319~325. (2017).
10. Liu, C., Lin, J., Cao, H., Zhang, Y. and Sun, Z., "Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review", *Journal of Cleaner Production*, 228(10), pp. 801~813. (2019).
11. Zhu, X., Xiao, J., Mao, Q., Zhang, Z., You, Z., Tang, L. and Zhong, Q., "A promising regeneration of waste carbon residue from spent Lithium-ion batteries via low-temperature fluorination roasting and water leaching", *Chemical Engineering Journal*, 430(1), p. 132703. (2022).
12. Yao, Y., Zhu, M., Zhao, Z., Tong, B., Fan, Y. and Hua, Z., "Hydrometallurgical Processes for Recycling Spent Lithium-Ion Batteries: A Critical Review", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(11), pp. 13611~13627. (2018).
13. Xiao, J., Li, J. and Xu, Z., "Novel Approach for in Situ Recovery of Lithium Carbonate from Spent Lithium Ion Batteries Using Vacuum Metallurgy", *Environmental Science & Technology*, 51(20), pp. 11960~11966. (2017).
14. Zhang, G., Ding, L., Yuan, X., He, Y., Wang, H. and He, J., "recycling of electrode materials from spent lithium-ion battery by pyrolysis-assisted flotation", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), p. 106777. (2021).
15. Zhan, R., Oldenburg, Z. and Pan, L., "Recovery of active cathode materials from lithium-ion batteries using froth flotation", *Sustainable Materials and Technologies*, 17, e00062. (2018).
16. Viecelli, N., Casasola, R., Lombardo, G., Ebin, B. and Petranikova, M., "Hydrometallurgical recycling of EV lithium-ion batteries: Effects of incineration on the leaching efficiency of metals using sulfuric acid", *Waste Management*, 125, pp. 192~203. (2021).
17. Santana, I. L., Moreira, T. F. M., Lelis, M. F. F. and Freitas, M. B. J. G., "Photocatalytic properties of Co₃O₄/LiCoO₂ recycled from spent lithium-ion batteries using citric acid as leaching agent", *Materials Chemistry and Physics*, 190, pp. 38~44. (2017).
18. Yang, K., Gong, P., Tian, Z., Lai, Y. and Li, J., "Recycling spent carbon cathode by a roasting method and its application in Li-ion batteries anodes", *Journal of Cleaner Production*, 261, p. 121090. (2020).
19. Barrios, O. C., Gonzalez, Y. C., Barbosa, L. I. and Orosco, P., "Chlorination roasting of the cathode material contained in spent lithium-ion batteries to recover lithium, manganese, nickel and cobalt", *Minerals Engineering*, 176, p. 107321. (2022).
20. Meng, Y. F., Liang, H. J., Zhao, C. D., Li, W. H., Gu, Z. Y., Yu, M. X. and Wu, X. L., "Concurrent recycling chemistry for cathode/anode in spent graphite/LiFePO₄ batteries: Designing a unique cation/anion-co-workable dual-ion battery", *Journal of Energy Chemistry*, 64, pp. 166~171. (2022).
21. Jung, H. S., "Optical Analysis of Graphene - Focusing on Raman Spectroscopy", *Physics and Advanced Technology*, 18(7-8), pp. 20~25. (2009).
22. Mohammed, A. and Abdullah, A., "Scanning electron microscope (SEM): A review", In *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania*, pp. 7~9. (2018).
23. Liu, K., Yang, S., Luo, L., Pan, Q., Zhang, P., Huang, Y. and Li, Q., "From spent graphite to recycle graphite anode for high-performance lithium ion batteries and sodium ion batteries", *Electrochimica Acta*, 356, p. 136856. (2020).
24. Winey, M., Meehl, J. B., O'Toole, E. T. and Giddings Jr., T. H., "Conventional transmission electron

- microscopy”, *Molecular Biology of the Cell*, 25(3), pp. 319~323. (2014).
25. Zhang, L. and Yan, J., “Study on nano-graphitic carbon coating on Si mold insert for precision glass molding”, *Surface and Coatings Technology*, 448, p. 128893. (2022).
26. Lin, J. H. and Chen, C. Y., “Thickness-controllable coating on graphite surface as anode materials using glucose-based suspending solutions for lithium-ion battery”, *Surface and Coating Technology*, 436, p. 128270. (2022).
27. Gao, Y., Zhang, J., Chen, Y. and Wang, C., “Improvement of the electrochemical performance of spent graphite by asphalt coating”, *Surfaces and Interfaces*, 24, p. 101089. (2021).
28. Du, Z., Li, J., Daniel, C. and Wood III, D. L., “Si alloy/graphite coating design as anode for Li-ion batteries with high volumetric energy density”, *Electrochimica Acta*, 254, pp. 123~129. (2017).
29. Yun, J., Wang, Y., Gao, T., Zheng, H., Shen, M., Qu, Q. and Zheng, H., “In-situ electrochemical coating of Ag nanoparticles onto graphite electrode with enhanced performance for Li-ion batteries”, *Electrochimica Acta*, 155, pp. 396~401. (2015).
30. Niu, B., Xiao, J. and Xu, Z., “Advances and challenges in anode graphite recycling from spent lithium-ion batteries”, *Journal of Hazardous Materials*, 439, p. 129678. (2022).
31. 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, pp. 493~502. (2022).
32. Ali, H., Khan, H. A. and Pecht, M., “Preprocessing of spent lithium-ion batteries for recycling: Need, methods, and trends”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 168, p. 112809. (2022).
33. Tian, G., Yuan, G., Aleksandrov, A., Zhang, T., Li, Z., Fathollahi-Fard, A. M. and Ivanov, M., “Recycling of spent Lithium-ion Batteries: A comprehensive review for identification of main challenges and future research trends”, *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 53(A), p. 102447. (2022).
34. Hsieh, C. C., Lin, Y. G., Chiang, C. L. and Liu, W. R., “Carbon-coated porous Si/C composite anode materials via two-step etching/coating processes for lithium-ion batteries”, *Ceramics International*, 46(17), pp. 26598~26607. (2020).
35. Lai, X., Chen, Q., Tang, X., Zhou, Y., Gao, F., Guo, Y. and Zhang, Y., “Critical review of life cycle assessment of lithium-ion batteries for electric vehicles: A lifespan perspective”, *eTransportation*, 12, p. 100169. (2022).