

# Synthesis and electrochemical properties of cobalt sulfide-graphene oxide nanocomposites by hydrothermal method

Su Hwan Jeong and Joo-Hyung Kim<sup>†</sup>

Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

(Received November 2, 2023)

(Revised November 10, 2023)

(Accepted November 14, 2023)

**Abstract** Cobalt sulfide nanocomposites were synthesized through a simple hydrothermal method as anode materials for sodium ion batteries (SIBs). In this work, a cobalt sulfide nanoparticle (CoS-NF) and a cobalt sulfide nanocomposite integrated with reduced graphene oxide (CoS@G-NC) were fabricated for electrochemical energy storage performance of battery. The as-prepared CoS@G-NC electrode exhibited reversible and stable cycle performance (62% after 30 cycles at current density of 200 mA g<sup>-1</sup>). The improved electrochemical property was attributed to the small grain growth and uniform distribution of cobalt sulfide during synthesis, which maximized the diffusion pathway for sodium ions and effectively suppressed the delamination and volume expansion of cobalt sulfide during the conversion reaction. The results provide promising anode materials for next-generation SIBs.

**Key words** Sodium-ion batteries, Anode material, Cobalt sulfide, Graphene oxide

## 수열합성법을 이용한 코발트 황화물 산화그래핀 나노복합체 제조 및 전기화학적 특성 연구

정수환, 김주형<sup>†</sup>

경상국립대학교 나노신소재융합공학과, 진주, 52828

(2023년 11월 2일 접수)

(2023년 11월 10일 심사완료)

(2023년 11월 14일 게재확정)

**요약** 차세대 나트륨이온전지용 음극 소재로 유망한 코발트 황화물 나노복합체를 간단한 수열법을 통해 합성하였다. 본 연구에서는 배터리의 전기화학적 에너지 저장 성능 향상을 위해 코발트 황화물 나노입자와 환원된 산화그래핀과 복합화된 코발트 황화물 나노복합체를 제조하여 비교해 주었다. 제조된 나노복합체 전극은 가역적이고 안정적인 사이클 성능(전류 밀도 200 mA g<sup>-1</sup>에서 30 사이클 후 62%)을 보였다. 개선된 전기화학적 특성은 수열합성 과정에서 코발트 황화물의 입자 크기가 작고 균일하게 분포되어 나트륨 이온의 확산 경로를 극대화함으로써 기인하였다. 뿐만 아니라 전환 반응 중 음극재의 파괴 및 부피 팽창을 효과적으로 억제함으로써 차세대 나트륨이온전지용 유망한 음극 소재로서의 가능성을 보여주었다.

### 1. 서론

최근 녹색 기술에 대한 관심이 증가함에 따라, 환경 친화적이고 지속가능한 에너지 저장장치로 리튬 이온 전지가 주목받고 있다. 현재 리튬 이온 전지(Lithium ion batteries; LIBs)는 소형 휴대용 전자기기에서 대용량 에너지 저장장치까지 사용되고 있으며 이에 대한 수요는

급증하고 있다. 리튬 이온 전지는 높은 에너지 밀도와 성숙화된 공정 기술 등을 바탕으로 다양한 응용 분야에서 주요한 위치를 확보하고 있다. 하지만, 급증하는 수요와는 달리 한정된 리튬의 매장 분포로 인한 지리적인 불균등과 공급 불균형 등의 잠재적 문제점으로 인하여 대체 에너지 저장장치 개발이 반드시 필요한 상황이다. 더욱이 현재 전기 자동차(Electric vehicles; EVs), 그리드 에너지 저장 장치 등 대용량 에너지 저장 시스템에 대한 수요는 폭발적으로 증가하고 있어 고성능의 배터리 개발의 중요성은 더욱 커지고 있다. 이러한 맥락에서, 지구상

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: kimjoohyung@gnu.ac.kr

에 풍부하며 경제적으로 이용 가능한 나트륨 자원을 활용한 나트륨 이온 전지(Sodium ion batteries; SIBs)가 LIBs의 유망한 대체 후보로 주목받고 있다[1,2].

LIBs와 유사한 화학을 가지고 있음에도 불구하고, 나트륨 이온은 리튬 이온보다 반경이 약 55% 더 커서 구조적 불안정성으로 인해 가역적인 삽입, 탈리를 어렵게 만들고 느린 반응 속도로 인해 부족한 사이클 안정성을 초래한다. 또한, 리튬에 비해 나트륨의 높은 표준환원전위( $\text{Na}/\text{Na}^+$ :  $-2.71\text{V}$ ,  $\text{Li}/\text{Li}^+$ :  $-3.04\text{V}$ )로 인하여 나트륨 이온 전지가 리튬 이온 전지보다 더 낮은 에너지 밀도를 가지게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위해 넓은 전압 범위와 우수한 전기화학적 성능을 가지는 음극 재료의 개발이 반드시 필요한 상황이다. 따라서, 다양한 에너지 응용 분야에서 SIBs의 실용적인 구현을 위해 나트륨 이온을 효과적으로 호스팅할 수 있는 혁신적인 음극 재료의 개발이 매우 중요하다. 최근 전환 반응에 기반하는 높은 이론용량과 황의 풍부한 매장량을 바탕으로 전이금속 황화물이 차세대 나트륨 이온전지용 음극 재료로써 많은 주목을 받고 있다. 금속 황화물은 금속 산화물 대비 약한 공유결합을 가지고 있어 가역적인 전환반응을 기대할 수 있는 전이금속 및 황의 높은 산화수를 전기화학 반응에 이용할 수 있어 많은 나트륨 이온을 저장할 수 있게 된다. 그 중 코발트 황화물은 기존 리튬 이온 전지와 촉매, 슈퍼 캐패시터 등에 널리 사용되어지고 있으며 높은 이론용량과 전기화학적 성능을 나타낸다고 보고되어진다[3-7]. 다양한 연구들이  $\text{CoS}_x$ 의 나트륨 삽입, 탈리 과정 동안의 전환 및 합금 반응을 밝혀내면서 높은 가역 용량을 확보하였다. 그럼에도 불구하고, 전이금속 황화물이 가지는 근본적인 문제점인 전기화학 반응 동안의 심각한 부피 팽창, 낮은 전자 전도도 등의 문제점들이 존재하며 이에 대한 해결책이 반드시 필요하다[8,9].

본 연구에서는 코발트 황화물과 2차원 물질인 그래핀 옥사이드를 수열합성을 통해 복합화 시킴으로써 전기전도성을 증가시키고 반응 중 야기되는 부피팽창을 완화하고자 하였다. 탄소계 재료, 특히 산화 그래핀(GO)의 복합화는 황화물 기반 음극의 전자 전도도와 구조적 안정성을 향상시키는 데 효과적인 것으로 알려져 있다[4,8-10]. 이러한 복합화 전략은 코발트 황화물의 부피 팽창을 수용하는 동시에 전환 반응을 전기화학적으로 안정화시켜 우수한 전기화학적 성능을 나타낼 것으로 기대한다.

## 2. 실험 및 분석 방법

본 연구에서는 코발트 황화물을 제조하기 위해 Cobalt(II)nitrate hexahydrate ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 및 Thiourea ( $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ )를 화학양론적 비율 1:1(0.17 mol/L 기준)로

DI water에 혼합하여 교반 시킨 후 제조된 용액을  $200^\circ\text{C}$ 에서 12시간 동안 수열 합성을 진행하였다. 수열 합성 이후 생성된 화합물을 DI water 및 에탄올을 이용하여 반복적으로 원심분리를 실시하였으며, 동결 건조 이후 포집된 화합물을 표면 오염물질 제거 및 결정성 증대를 위해 아르곤 분위기 하에서  $500^\circ\text{C}$ , 1시간 동안 환원 열처리를 실시하였다. 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)는 상용화된 용액을 사용하였으며, 코발트 황화물 용액에 GO를 100 mg 혼합하여 교반 시킨 후 수열합성, 포집 및 환원 열처리 과정을 위와 동일한 방법으로 진행하였다. GO 첨가에 따라 CoS-NF, CoS@G-NC으로 명명하였다. 복합체의 결정 구조를 확인하기 위해 X선 회절분석(X-ray Diffraction, XRD, Bruker, D2 PHASER) 분석을 이용하여  $20 \leq 2\theta \leq 80^\circ$ 의 범위에서 측정하였다. 탁상형 주사전자현미경(Tabletop-Scanning Electron Microscope, Mini-SEM, EM 30, GSEM)을 이용하여 형태를 분석하였다. 복합체의 결정성을 확인하기 위해 라만 분광기(Raman Spectrometer, RAMANtouch, Nanophoton)를 이용하여 532 nm 레이저로  $0 \sim 2000\text{ cm}^{-1}$  파수범위에서 분석하였다. 합성된 복합체의 표면에서의 화학적 거동을 분석하기 위해 X선 광전자 분석(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS, K-Alpha+, ThermoFisher Scientific)을 진행하였다.

전극 슬러리는 각각의 활물질과 Super P 도전재, SBR/CMC바인더를 70:20:10의 중량비로 DI water를 용매로 하여 제조하였다. 제조된 슬러리는 닥터블레이드법으로 Al 호일위에  $150\ \mu\text{m}$ 의 두께로 균일하게 도포하고  $60^\circ\text{C}$ 에서 하루정도 진공 건조하였다. 전기화학적 성능 평가를 위해  $0.02\text{ g/cm}^2$ 의 활물질이 로딩된 전극을 12 mm의 크기로 자르고, 반쪽 셀(half cell) 테스트를 위해 14 mm의 Na metal(99%, Merck)를 상대 전극으로 사용하여 1 M  $\text{NaPF}_6$  농도의 EC:DMC:FEC(ethylene carbonate, dimethyl carbonate, fluoroethylene carbonate, 49:49:2, v/v) 전해질, Glass fiber(GF-D) 분리막과 함께 CR2032 타입의 코인 셀을 아르곤 가스 분위기의 글로브 박스에서 조립하였다. Cut-off 전압범위는  $0.01 \sim 2.5\text{ V}$ (vs  $\text{Na}/\text{Na}^+$ )로 Automatic Battery Cycler(WBCS30L, WonATech)를 이용하여 정전류 및 에너지 저장 성능 평가를 진행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 수열합성법과 환원 열처리를 통하여 코발트 황화물 나노복합체를 제조하였으며 Fig. 1에 실험에 대한 간단한 모식도를 나타내었다. 코발트 황화물은 낮은 전기전도도를 가지므로 이를 극복하기 위해 그래핀 옥사이드를 복합화시켰으며 화합물 제조 시 완전한 균일

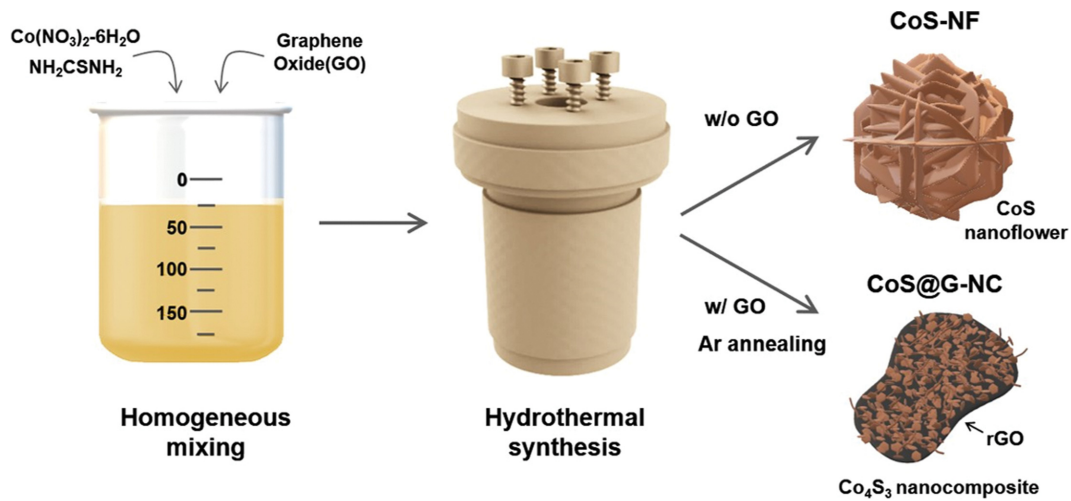


Fig. 1. Schematic illustration of cobalt sulfide nanocomposites.

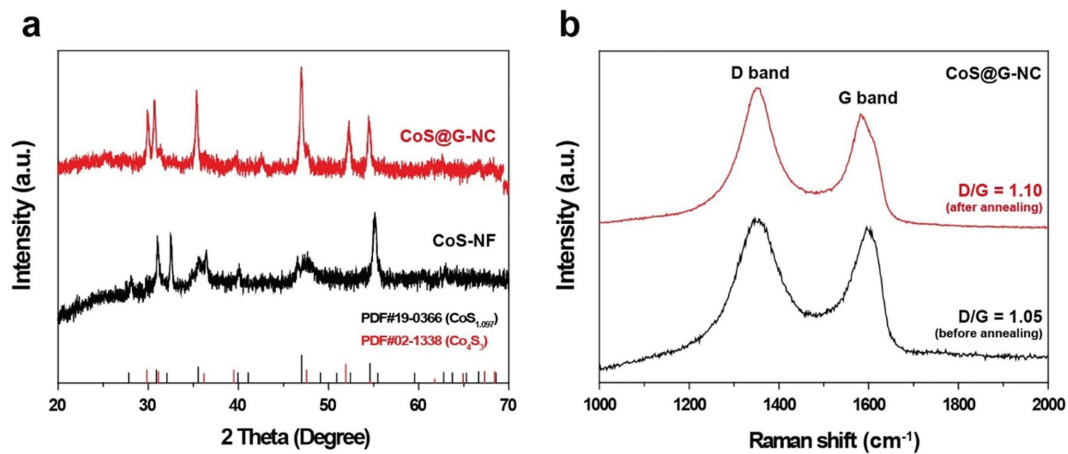


Fig. 2. (a) X-ray powder diffraction patterns ( $20^{\circ}$ – $70^{\circ}$ ), (b) Raman spectra of cobalt sulfide nanocomposites.

성을 위하여 코발트 황화물 용액과 그래핀 옥사이드 간의 혼합을 진행한 후에 수열합성을 진행하였다. 합성이 완료된 전극재들을 추가적인 환원 열처리를 진행함으로써 표면 유기물 제거 및 그래핀 옥사이드의 환원을 유도하며 최종적으로 전극 물질을 제조하였다.

합성된 전극재의 결정 구조를 확인하기 위해 XRD 분석을 진행하였다. Figure 2의 XRD 결과, 두 전극재 모두 CoS 및  $\text{Co}_4\text{S}_3$  등의 코발트 황화물이 혼재되어 있음을 확인하였다. GO를 첨가하지 않은 CoS-NF 전극재의 경우, Hexagonal  $\text{CoS}_{1.097}$  (JCPDS card no. 19-0366), GO이 첨가된 CoS@G-NC 전극재의 경우, Cubic  $\text{Co}_4\text{S}_3$  (JCPDS card no. 02-1338)이 각각 우세하게 코발트 황화물로 혼재되어 있었다. 또한  $20^{\circ}$  부근에서 관찰가능한 GO의 피크는 GO의 적은 첨가량과 환원 열처리 과정으로 인해 코발트 황화물이 rGO의 응집을 막는 동시에 합성 단계에서 결정구조의 변화가 있었음을 간접적으로 나타낸다[7,9]. Sulfur의 양을 확인하기 위하여 Elemental

analysis(EA)를 수행하였으며, CoS-NF 및 CoS@G-NC 전극재에서 각각 48.47% 및 19.3%가 관찰되었으며, 이는 환원 열처리 과정 중 낮은 결합에너지를 가지는 Co-S이 일부 끊어져 황이 기화되었을 것으로 판단된다. Sulfur의 분율이 낮은 것은 XRD 결과에서 CoS@G-NC 샘플에서 상대적으로 Co 분율이 많은  $\text{Co}_4\text{S}_3$  상이 높게 존재하는 결과와도 일치한다.

Figure 2(b)는 열처리 전 후 CoS@G-NC 전극재의 rGO의 환원 정도를 확인하기 위한 라만 분석 결과를 나타낸다.  $1350\text{ cm}^{-1}$ 와  $1580\text{ cm}^{-1}$ 에 위치하는 피크는 탄소계 물질에서 나타나는 D 밴드와 G 밴드를 의미하며 D 밴드는 결정 내 결함, G 밴드는 탄소의  $\text{sp}^2$  결합의 의해 나타난다. 열처리 전 후 CoS@G-NC의 D 밴드와 G 밴드의 강도 비율( $I_D/I_G$ )은 각각 1.05 및 1.10로 열처리 후 D/G 밴드 비율의 증가를 보였다. 이는  $\text{sp}^2$  링의 결합력 증가와 그래핀 옥사이드의 탄소 원자가 환원 열처리 이후 더 높은 농도로 코발트 황화물과의 복합화가 이루어

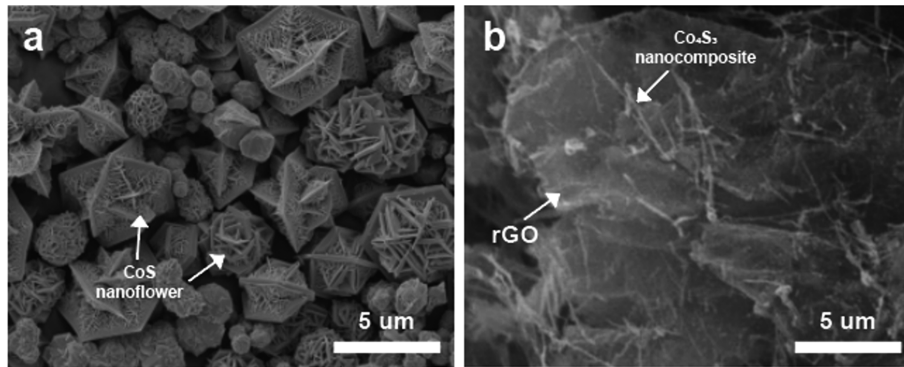


Fig. 3. SEM images of cobalt sulfide nanocomposites; (a) CoS-NF and (b) CoS@G-NC.

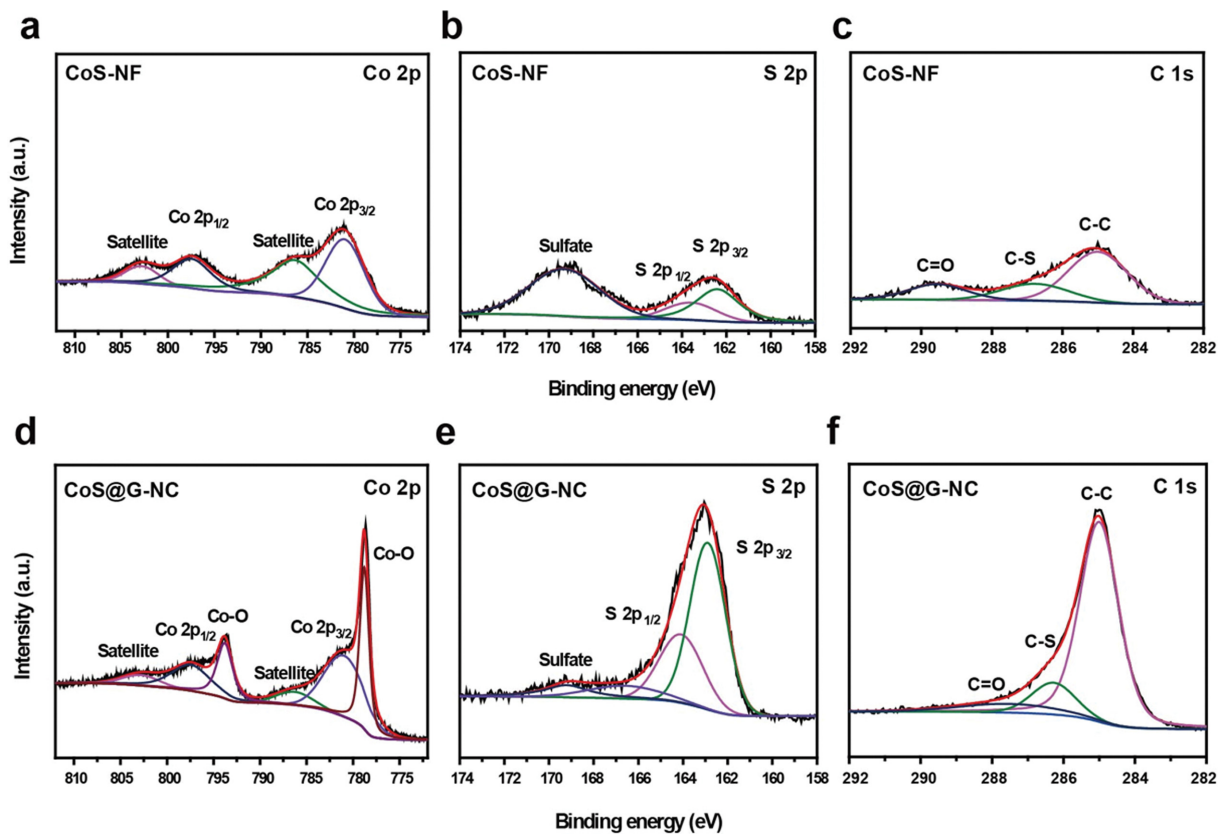


Fig. 4. XPS spectra of cobalt sulfide nanocomposites; (a, c) Co 2p and (b, d) S 2p of CoS-NF and CoS@G-NC, respectively.

졌음을 나타낸다[5,9,12,13].

코발트 황화물 복합체의 표면 형상 및 미세구조를 확인하기 위해 SEM 분석을 진행하였으며 이를 Fig. 3에 나타내었다. CoS-NF의 경우, 5  $\mu\text{m}$  수준의 각진 육각형 구조의 플레이트가 층층이 쌓여있는 형태로써 꽃과 같은 형태를 띄고 있음을 Fig. 3(a)를 통하여 알 수 있으며, 이는 앞선 XRD 분석에서 Hexagonal 결정구조를 가지는 결과와 일치한다. CoS@G-NC에서는 GO 첨가에 따라 환원된 GO 표면 위에 구형 입자와 얇은 선형 입자로 구성되어 있는 CoS 결정체가 균일하게 분포되어 있

는 것을 확인하였다(Fig. 3(b)). 유기물을 제거하는 동시에 GO의 전도성을 확보하기 위한 환원 열공정으로 인하여 코발트 황화물의 환원이 추가적으로 일어났을 것으로 판단된다. GO를 이용한 복합화 전략은 합성 단계에서 야기되는 입자 응집을 막아주어 GO 표면 위에 고르게 황화물이 분포할 수 있게끔 만들어주며, 이러한 구조는 전해질 내에서 나트륨 이온의 확산 및 반응 속도를 증가시키며 충방전시 일어나는 부피 변화를 일부 완화시키는 효과가 있을 것으로 사료된다.

합성된 두 전극재의 원자가 상태와 원소조성을 확인하

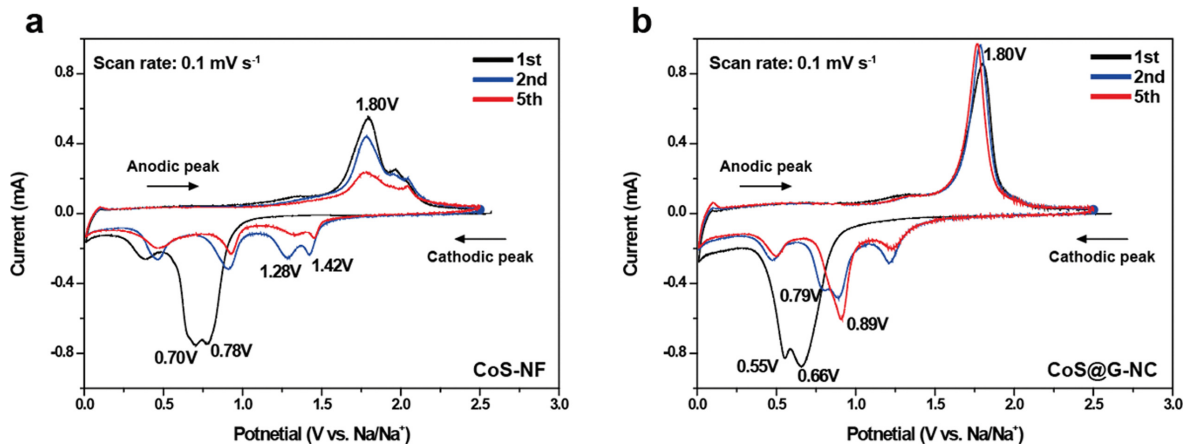


Fig. 5. Cyclic voltammetry for initial two cycles at the scan rate of  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$  ranging from 0.01 to 2.50 V of (a) CoS-NF and (b) CoS@G-NC.

기 위해 XPS 분석을 진행하였다. Figure 4a와 d는 각각 Co의 XPS 스펙트럼을 나타내며, 780.95와 797.45 eV에서 나타나는 피크는 코발트 황화물의  $\text{Co } 2p_{3/2}$ 와  $2p_{1/2}$  피크임을 확인하였다. 또한 CoS@G-NC의 그래프에서 778.78와 793.78 eV에 나타나는 추가적인 피크는 Co-O 결합으로, 이는 대기중의 산소와 높은 전자친화도를 갖는 코발트 이온의 특성과 GO와의 결합으로 CoS-NF 대비 피크가 발생된 것으로 사료되어진다[5,7]. S의 XPS 스펙트럼은 Fig. 4b와 e에 나타내었으며 CoS-NF와 CoS@G-NC에서 공통적으로 162.89, 164.09 eV에서 피크가 발생하며 이는 1.2 eV의 결합 에너지 차이를 가지는 코발트 황화물의  $\text{S } 2p_{3/2}$ 와  $2p_{1/2}$  피크임을 확인하였다. Figure 4c와 f는 각각 C 1s 피크를 나타내며 285 eV에서는 C-C 결합을 의미한다. 또한 286 eV, 287.5~289.5 eV 부근에서 각각 하나의 피크가 발생하는데 이는 C-S, C=O 결합을 의미한다. CoS@G-NC의 그래프에서 C-O 결합을 제외한 결합들이 모두 CoS-NF에 비해 뚜렷하고 강한 피크를 내며, 이는 CoS@G-NC 전극재가 환원 열처리 과정을 통해 rGO로 환원되는 동시에 CoS 복합체와 잘 결합된 것으로 판단된다[6,14-16].

충방전 과정동안 나타나는 전기화학적 반응과 GO 첨가에 따른 성능 차이를 확인하기 위해 전기화학 테스트를 진행하였으며, 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry, CV) 테스트 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 첫 번째 방전 과정에서 CoS-NF 전극은 0.70, 0.78 V, CoS@G-NC 전극은 0.55, 0.66 V에서 피크가 나타나는 것을 관찰하였고, 이후 충전 과정에서 두 전극 모두 1.8 V에서 피크를 확인하였다. 이는 초기 방전과정에서 부동화층(Solid electrolyte interphase, SEI)의 형성 이후 나트륨 이온의 전환 및 합금 반응을 거치는 것으로 사료된다[11]. CoS@G-NC 전극에서 0.1 V 부근에 나타나는 약한 피크는 rGO 표면에 나트륨 이온이 삽입되는 반응에서 기인하는 것으로 확인된

다[5]. 초기 부동화층의 생성으로 인한 비가역적인 반응으로 인해 방전 반응 전위 영역은 변화하였지만, 전반적인 반응 메커니즘은 유사한 것을 확인하였다. 하지만 두 전극에 존재하는 코발트 황화물의 분율 차이로 인하여 CoS-NF에서는 상대적으로 고전압 영역대에서 반응하는  $\text{CoS}_2$ 의 전환반응( $\text{CoS}_2 + 4\text{Na}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{Co} + 2\text{Na}_2\text{S}$ )이, CoS@G-NC에서는 상대적으로 저전압 영역대에서 반응하는 CoS의 전환반응( $\text{CoS} + 2\text{Na}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Co} + \text{Na}_2\text{S}$ )이 지배적으로 나타나는 것으로 생각된다. CoS-NF에 비해 CoS@G-NC 전극에서 더 지배적인 충전 반응과, 반응 피크의 중첩을 관찰할 수 있으며 이는 CoS-NF 전극에 비해 CoS@G-NC 전극이 비교적 가역적인 전기화학 반응을 보이는 것을 확인할 수 있다[5,7,8]. 복합체의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 다양한 전류속도에서 테스트를 진행하였으며 이를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)는  $200 \text{ mA g}^{-1}$ 의 전류속도에서 30 사이클 동안 진행한 수명 테스트를 나타낸다. CoS-NF, CoS@G-NC 전극의 초기 방전 용량은 각각  $834.76, 726.83 \text{ mAh g}^{-1}$ 로 CoS-NF 전극이 비교적 높은 용량을 띄었지만, 30 사이클 이후  $212.14 \text{ mAh g}^{-1}$ 로 극심한 용량 저하를 보였다. 이에 반해 CoS@G-NC 전극은  $450.59 \text{ mAh g}^{-1}$ 로 초기 방전 용량 대비 62%의 용량 유지율을 보이며 지속적인 사이클에서도 안정적인 성능을 나타내는 것을 확인하였다. 충방전 속도에 따른 율속 특성 평가를 위해 전류 속도를 50, 200, 500, 1000, 2000, 5000  $\text{mA g}^{-1}$  단계별로 증가시키면서 진행하였으며 Fig. 6(b)에 나타내었다. CoS@G-NC 전극이 모든 속도에서 우수한 방전 용량과 율속 특성을 보이며, rGO와 복합화로 인해 CoS의 반응 중 부피팽창을 완화하는 동시에 전기전도성의 증가로 고전류에서도 우수한 용량유지를 보이는 것으로 사료된다. Figure 6(c-f)는 정전류 충방전법에 따른  $200 \text{ mA g}^{-1}$ 와  $500 \text{ mA g}^{-1}$ 의 전류 속도에서 CoS-NF, CoS@G-NC 전

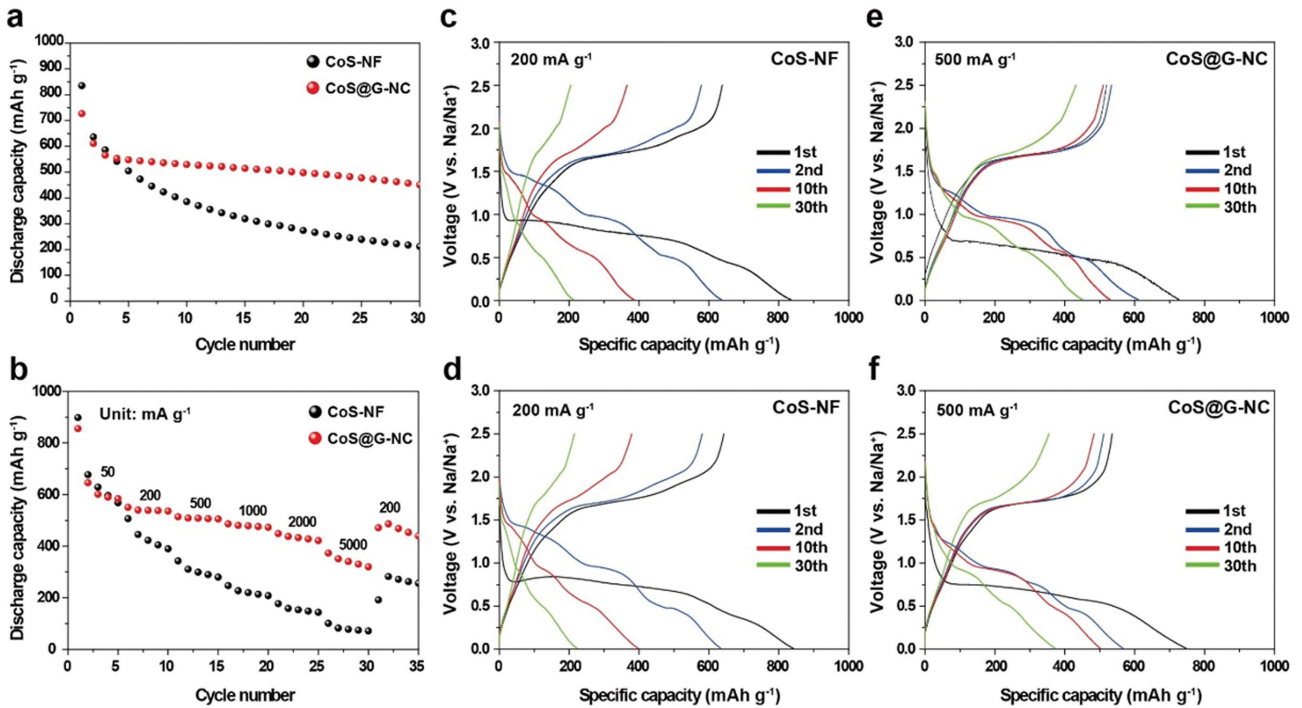


Fig. 6. (a) Cycling performance of cobalt sulfide nanocomposites at  $200 \text{ mA g}^{-1}$ , (b) rate performance of cobalt sulfide nanocomposites at various current densities from  $50$  to  $5000 \text{ mA g}^{-1}$ , galvanostatic charge/discharge curves of (c) CoS-NF at  $200 \text{ mA g}^{-1}$ , (d)  $500 \text{ mA g}^{-1}$ , (e) CoS@G-NC at  $200 \text{ mA g}^{-1}$ , and (f) at  $500 \text{ mA g}^{-1}$ .

극의 1, 2, 10, 30번째 충방전 곡선을 나타내었다. 두 전극 모두 충방전 곡선에서 앞선 CV 그래프와 상응하는 전압 평탄 구간을 확인하였다. 이는 rGO가 CoS 전극의 전기화학적 메커니즘의 변화에 영향을 미치지 않는 것으로 사료되며, 또한 모든 전극에서 나타나는 첫 번째 방전 용량 대비 충전 용량의 손실은 전환 반응 과정에서 일어나는 전해질 분해와 SEI 층 형성으로 인한 비가역적인 용량 손실로 사료되어진다. 사이클이 진행될수록 CoS-NF 전극이 CoS@G-NC 전극대비 심각한 용량감퇴가 진행되는 것을 확인하였으며, 이에 반해 CoS@G-NC 전극은 사이클을 진행할수록 충방전 곡선이 겹쳐지는 것을 확인하였다. rGO를 이용한 복합화는 표면적 증가로 인해 합성단계에서 야기되는 코발트 황화물의 응집을 효과적으로 막아주며, 더 나아가 충방전시 일어나는 부피 변화를 완화하여 전기전도성 증가와 함께 전기화학적으로 향상된 성능을 나타내는 것을 알 수 있다[11,16,17].

#### 4. 결 론

본 연구에서는 코발트 황화물 그래핀 옥사이드 복합체 설계에 따른 나트륨이온전지용 음극으로써의 전기화학적 에너지 저장 성능을 평가하기 위하여 수열 합성법 및 환원 열처리를 도입하였고 그래핀 옥사이드 표면 위에 코

발트 황화물 복합체가 균일하게 성장한 나노복합체를 성공적으로 제조하였다. 그래핀 옥사이드 표면 위에 제조된 코발트 황화물 CoS@G-NC는 CoS-NF에 비하여 우수한 충방전 용량과 안정적인 수명 특성을 보이며,  $200 \text{ mA g}^{-1}$ 의 충방전 속도에서  $550 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 방전 용량과  $5000 \text{ mA g}^{-1}$  테스트 시  $373 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 방전 용량으로 반응에 지속적으로 참여하는 가역적인 특성을 나타냈다. 특히,  $200 \text{ mA g}^{-1}$ 의 전류밀도 하에서 30 사이클 동안 62%의 향상된 방전용량 유지율을 나타냈다. 이렇게 사이클 안정성 및 전기화학적 에너지 저장 성능이 향상된 이유는 합성 과정에서 코발트 황화물의 작은 입자 성장과 균일한 분포를 통하여 나트륨 이온의 확산 경로를 극대화하는 동시에 전환 반응 중에 나타나는 코발트 황화물의 탈리 및 부피팽창 등을 효과적으로 억제하였을 것으로 판단된다. 본 방법으로 제조된 코발트 황화물 나노복합체의 나트륨 저장 메커니즘을 연구함으로써 전환 반응 기반의 황화물 음극재의 최적화와 응용을 위한 전기화학적 기초를 마련하고 차세대 나트륨이온전지 개발을 위한 이해를 높일 수 있을 것으로 기대한다.

#### Acknowledgement

This result was supported by the "Regional Innovation

Strategy (RIS)” through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (MOE) (2021RIS-003). This result was supported by the “Specialized Growth Support Project in Innotown (Gyeongnam-Jinju)” funded by the Ministry of Science and ICT (2023-IT-RD-0037).

## References

- [ 1 ] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi and S. Komaba, “Research development on sodium-ion batteries”, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11636.
- [ 2 ] S.W. Kim, D.H. Seo, X.H. Ma, G. Ceder and K. Kang, “Electrode materials for rechargeable sodium-ion batteries: Potential alternatives to current lithium-ion batteries”, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 710.
- [ 3 ] J.-H. Kim, J.H. Yun and D.K. Kim, “A robust approach for efficient sodium storage of GeS<sub>2</sub> hybrid anode by electrochemically driven amorphization”, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1703499.
- [ 4 ] J. Tang, J. Shen, N. Li and M. Ye, “A free template strategy for the synthesis of CoS<sub>2</sub>-reduced graphene oxide nanocomposite with enhanced performance for supercapacitors”, *Ceram. Int.* 40 (2014) 15411.
- [ 5 ] S. Peng, X. Han, L. Li, Z. Zhu, F. Cheng, M. Srinivasan, S. Adams and S. Ramakrishna, “Unique cobalt sulfide/reduced graphene oxide composite as an anode for sodium-ion batteries with superior rate capability and long cycling stability”, *Small* 12 (2016) 1359.
- [ 6 ] X. Liu, H. Ma, H. Xu, Z. Tan, Q. Liu, Y. Wang, H. Shu and D. Wang, “Polypyrrole modified hierarchical porous CoS<sub>2</sub>@RGO aerogel electrode for ultrafast sodium storage”, *J. Solid State Electrochem* 24 (2019) 81.
- [ 7 ] Q.B. Guo, Y.F. Ma, T.T. Chen, Q.Y. Xia, M. Yang, H. Xia and Y. Yu, “Cobalt sulfide quantum dot embedded N/S-doped carbon nanosheets with superior reversibility and rate capability for sodium-ion batteries”, *ACS Nano* 11 (2017) 12658.
- [ 8 ] J.H. Wang, Y.X. Zhang, J. Wang, L.L. Gao, Z.N. Jiang, H.B. Ren and J.R. Huang, “Preparation of cobalt sulfide@reduced graphene oxide nanocomposites with outstanding electrochemical behavior for lithium-ion batteries”, *RSC Adv.* 10 (2020) 13543.
- [ 9 ] Z. Wang, C. Liu, G.F. Shi, H. Ma, X. Jiang, Q. Zhang, H.Q. Zhang, Y. Su, J.L. Yu and S.M. Jia, “Preparation and electrochemical properties of CoS<sub>2</sub>/carbon nanofiber composites”, *Ionics* 25 (2019) 5035.
- [10] J.-H. Kim, Y.H. Jung, J.H. Yun, P. Ragupathy and D.K. Kim, “Enhancing the sequential conversion-alloying reaction of mixed Sn-S hybrid anode for efficient sodium storage by a carbon healed graphene oxide”, *Small* 14 (2018) 1702605.
- [11] Q. Zhou, L. Liu, G.X. Guo, Z.C. Yan, J.L. Tan, Z.F. Huang, X.Y. Chen and X.Y. Wang, “Sandwich-like cobalt sulfide-graphene composite-An anode material of excellent electrochemical performance for sodium ion battery”, *RSC Adv.* 5 (2015) 71644.
- [12] Z.W. Li, W.J. Feng, Y.Q. Lin, X. Liu and H.L. Fei, “Flaky CoS<sub>2</sub> and graphene nanocomposite anode materials for sodium-ion batteries with improved performance”, *RSC Adv.* 6 (2016) 70632.
- [13] S.H. Park, S.H. Jeong, S. Eom, S.J. Lee and J.-H. Kim, “Electrochemical properties of tin-antimony sulfide nanocomposites synthesized by hydrothermal method as anode materials for sodium ion batteries”, *Kor. J. Mater. Res.* 32 (2022) 545.
- [14] Y.C. Du, X.S. Zhu, X.S. Zhou, L.Y. Hu, Z.H. Dai and J.C. Bao, “Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub> porous nanosheets embedded in graphene sheets as high-performance anode materials for lithium and sodium storage”, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 6787.
- [15] T.T. Chen, Y.F. Ma, Q.B. Guo, M. Yang and H. Xia, “A facile sol-gel route to prepare functional graphene nanosheets anchored with homogeneous cobalt sulfide nanoparticles as superb sodium-ion anodes”, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 3179.
- [16] H.S. Wang, J.L. Liu, H.H. Wang, X.Y. Cai, X.L. Ye, L.L. Zhang, Z. Chen and Z.X. Shen, “Cobalt sulfide nanoflakes grown on graphite foam for Na-ion batteries with ultrahigh initial coulombic efficiency”, *J. Mater. Chem. A* 8 (2020) 14990.
- [17] S. Tao, W.F. Huang, H. Xie, J. Zhang, Z.C. Wang, W.S. Chu, B. Qian and L. Song, “Formation of graphene-encapsulated CoS<sub>2</sub> hybrid composites with hierarchical structures for high-performance lithium-ion batteries”, *RSC Adv.* 7 (2017) 39427.