

리튬전지용 금속황화물 전극의 전기화학적 특성에 관한 연구

유호석 · 김인수[†]

경운대학교 항공신소재공학과

Research of Electrochemical Properties with Metal Sulfide Electrode for Lithium Batteries

HO SUK RYU, IN SOO KIM[†]

Department of Advanced Aerospace Materials Engineering, Kyungwoon Aeronautical Institute of Technology (KAI-TECH),
Kyungwoon University, 730 Gangdong-ro, Sandong-myeon, Gumi 39160, Korea

[†]Corresponding author :
iskim@ikw.ac.kr

Received 22 November, 2019

Revised 15 January, 2020

Accepted 28 February, 2020

Abstract >> Metal sulfides are good candidates for cathode materials. Especially, iron sulfides and nickel sulfides have been demonstrated to be potential electrode materials among metal sulfides due to nontoxicity and high theoretical specific capacities. Electrochemical properties (capacity, cycle life, stability etc.) of Li/iron sulfides or nickel sulfides cell were improved by methods such as coating, doping of material, and nanoization of materials etc.

Key words : Lithium battery(리튬 전지), Cathode material(양극재료), Metal sulfide(금속황화물), Nickel sulfide(황화니켈), Iron sulfide(황화철)

1. 서론

일반적으로 활물질의 화학적 에너지를 전기화학적 반응을 통하여 전기에너지를 생산하는 장치를 전지라고 일컫는다. 이러한 전지는 전기화학 반응에 의하여 한번 전기에너지를 생산(방전)하는 것은 일차전지와 반복적으로 전기 생산(방전) 후 다시 전기 공급에 의하여 활물질에 화학에너지를 생성시켜 사용(충전)할 수 있는 이차전지로 구분된다. 이차전지 중 리튬전지는 우수한 사이클 특성과 높은 전압, 고용량 등에 의하여 소형 휴대전원으로부터 운송수단의 동력원, 중·대형 전력 저장 등에도 사용되고 있다.

이러한 리튬전지는 리튬 금속을 사용하지 않는 리튬 이온전지와 리튬 금속을 사용하는 리튬 유황전지, 리튬 황화물 전지 등이 있다. 리튬 이온전지에 사용되는 양극 활물질은 코발트(Co), 니켈(Ni) 등과 같은 전이금속으로 값이 비싸고 중금속으로 환경적으로 유해하고, 에너지 밀도가 낮다는 단점이 있다. 유황(S), 금속 황화물(MS)의 경우 이론 용량이 크며, 자원이 풍부하여 가격이 낮다는 장점을 가지고 있으나 전압이 음극으로 사용하기에는 높고, 양극으로 사용하기에는 낮은 단점을 가지고 있다.

1980년대 초반을 기점으로 유황 및 다양한 금속 황화물을 이용한 리튬 또는 소듐전지에 대한 연구가

되었다¹⁻¹⁵⁾. 이러한 다양한 금속 황화물에 대한 기본적인 이론용량과 이러한 금속 황화물이 리튬 또는 소듐 이온과 반응할 수 있는 양에 대하여 Table 1에 정리하였다.

이러한 금속 황화물은 반응되는 전압에 따라 양극 활물질(높은 전압: 1.5 V 이상) 또는 음극 활물질(낮은 전압: 1.1 V 이하)처럼 사용되었다. 본고에서는 다양한 황화물 중 리튬전지용 양극 활물질에 많이 사용되는 대표적인 황화물인 황화철과 황화니켈을 이용한 리튬전지에 대하여 정리하였다.

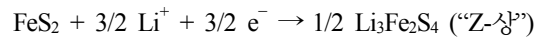
2. 황화철 전극

다양한 리튬/금속 황화물 전지 중에서 양극 물질로 사용되는 황화철의 낮은 소재 가격, 환경친화성과 높은 방전용량(FeS₂: 890 mAh/g)과 높은 에너지 밀도(FeS₂: 1,273 Wh/kg) 때문에 리튬/황화철 전지는 각광받았다. 하지만 황화철을 사용하는 경우에는 기

존의 리튬 이온전지에 비하여 전압이 낮고 상온에서의 충·방전 시에 특성이 현저히 떨어진다고 초기에 보고되었다⁵⁾.

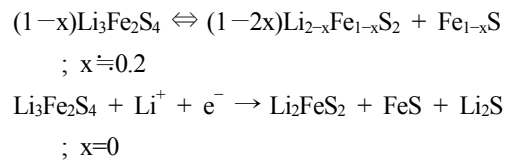
그러므로 초기에는 리튬/금속 황화물 전지는 고온에서 전해질을 용융시켜 작동하는 형태의 열전지 형태로 사용되었으며, 이러한 열전지는 구조적 안정성, 신뢰성 그리고 장기 보관성이 우수하기 때문에 많은 연구가 진행되었다¹⁶⁾. 주요 양극재료로는 황화철(FeS₂-Pyrite)을 많이 사용하였으며, 전해질의 경우 리튬염 형태를 주로 사용하였다.

Masset and Guidotti¹⁷⁾는 고온에서의 거동을 다음과 같이 설명하였다. 초기에 방전 반응이 다음과 같은 반응을 한다고 보고하였다.

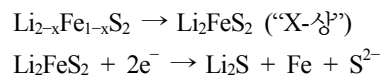


이 구간을 이차전지에 적용하기에 적절하다고 보고하였다. Ritchie¹⁶⁾는 생성된 물질인 Li₃Fe₂S₄를 이용하여 이후 방전 거동을 보고하였다.

반응은 다음과 같은 반응이 일어난다고 보고하였다.



이러한 반응은 계속되어 다음과 같은 반응으로 지속적으로 일어난다고 보고되었다.



이처럼 초기 방전 반응 이후에는 연속적인 반응에 의하여 일정한 평탄 전압을 가지는 경우가 적다고 보고하였다. 그러므로 Li-Si/FeS₂ 열전지는 정확한 방전 전압을 가지는 첫 번째 반응까지 방전될 수 있도록 설계되고 디자인 되었다.

Table 1. Theoretical capacity and voltage of various sulfide cathode for lithium cell

Material	Theoretical capacity mAh/g	Reactive electron	Ref.
CoS	589.1	2e ⁻	1
Co ₃ S ₄	703.0	8e ⁻	2
FeS	609.9	2e ⁻	3
FeS ₂	893.8	4e ⁻	4, 5
Fe ₃ S ₄	770.3	8.5e ⁻	6
Fe ₇ S ₈	662.5	16e ⁻	6
Ga ₂ S ₃	1,137.7	10e ⁻	7
MnS	615.9	2e ⁻	8
MoS ₂	669.9	4e ⁻	9
NiS _{1.03}	584.6	2e ⁻	10
NiS ₂	873.1	4e ⁻	11
Ni ₃ S ₄	704.7	8e ⁻	10
SnS	1,138.0	6.4e ⁻	12
SnS ₂	1,234.7	8.4e ⁻	13
VS ₄	1,196.8	8e ⁻	14
ZnS ₂	550.1	2e ⁻	15

Choi 등¹⁸⁾은 황화철의 사이즈가 열전지의 특성을 미치는 영향을 연구하였다. 입자의 크기가 작아질수록 방전 특성이 크게 향상되었다. 그 원인은 전지 내부 저항의 감소 때문이었고 작동 온도의 감소도 발생하였으며, 입자의 크기가 작을 때에는 고온(500°C)에서는 열분해가 발생하여 자가방전이 진행되어 방전 용량의 감소가 나타났다고 보고하였다.

고온에서는 좋은 특성을 가지는 열전지의 경우 가열하기 위한 장치, 사이클 특성 등의 실제 장치에 따른 효율이 낮아 상온에서 평가하였다. 이차전지로서의 활용은 전기화학적 특성이 좋지 않으며, 특히 사이클 특성이 매우 낮아 일차전지로서의 활용이 연구되었다. Shao-Horn 등¹⁹⁾은 일차전지의 방전 속도를 증가시키기 위하여 입자의 크기에 따라 전기화학적 특성을 평가하였다. 입자가 작아질수록 방전 속도를 향상시킬 수 있다고 보고하였다.

Choi 등²⁰⁾은 자연적으로 채굴되는 황화철(pyrite)을 이용하여 다양한 전해질을 이용하여 상온에서의 리튬/황화철 전지를 평가하였다. 하지만 방전 심도에 따라 평가하였을 경우, 깊은 방전 심도를 하였을 경우 기존의 리튬 이온전지에 비하여 높은 방전 용량(900 mAh/g)을 나타내었다.

리튬/황화철 상온형 이차전지 개발을 위한 연구는 거의 30년 동안 계속되었지만 상업화를 위해서는 여전히 많은 문제점이 존재한다. 또한 상온에서 이차전지의 발전이 늦은 이유는 유기 전해질에서의 FeS₂의 산화 환원 반응거동과 상대적으로 낮은 사이클 특성 때문이라고 보고하였다.

이러한 이차전지의 연구를 보면 Li 등²¹⁾은 황화철을 나노와이어 형태로 제조하여 기존의 열전지와 같은 방전을 가지고 상온에서 350 mAh/g의 방전 용량을 나타낸다고 보고하였으며, 이러한 전지를 충·방전한 결과 534 Wh/kg의 에너지밀도를 가지면서 50 사이클까지 유지하는 것을 보고하였다.

Zhang and Tran²²⁾은 리튬/황화철 이차전지의 사이클 감소 원인을 분석하고, 전해질의 개선에 의하여 전해액에 녹아나온 리튬폴리설파이드(Li₂S_n)와 리튬 금속과의 반응에 의한 문제점을 줄여 리튬/황화철 전

지의 사이클을 증가시켰다. 그 결과 초기 방전용량의 경우 800 mAh/g 이상의 방전 용량을 나타내었으며, 200사이클 이후에도 350 mAh/g 이상의 방전 용량을 유지하는 것을 관찰하였다.

Wen 등²³⁾은 환원된 그래핀 산화물(RGO)을 가진 FeS₂/RGO 마이크로 복합분말을 수열합성에 의해 제조하였으며, 이를 통하여 FeS₂의 용량 및 사이클 특성을 향상시켰다고 보고하였다. 표면적, 다공성, 표면형태 등과 같은 구조적인 성질을 개선과 제어를 통하여 고성능의 활물질을 개발하기에 좋은 방법인 것으로 판명되었다. 하지만 Wen 등²³⁾은 이렇게 생성된 물질을 음극으로 사용하였지만 전압이 1.2 V 이상에서도 나타나기 때문에 양극으로 활용이 가능할 것이다.

Xia 등²⁴⁾은 수열합성법을 통하여 10에서 35 nm의 입자 크기들을 가지고 FeS₂ 나노 결정체를 합성하여 마이크로 크기의 FeS₂ 분말을 사용하였을 때보다 사이클 특성이 개선되었다고 보고하였다.

Zheng 등²⁵⁾은 규칙적인 구조와 기공을 가진 다공성 나노구조의 Fe₃S₄를 단순한 수열 합성 방식에 의해 합성하였다고 보고하였다. 그리고 제조된 Fe₃S₄를 사용하여 0.2 A/g의 전류 밀도에서 100 사이클 후에 750 mAh/g의 방전 용량을 나타내었다. 그들은 사이클 특성이 향상된 원인으로 리튬이온의 제조된 양극 활물질의 구조가 짧은 확산의 경로와 Li의 삽입이 용이하기 때문이라고 보고하였다.

요약하면 철황화물들은 높은 이론용량, 저비용, 무독성 때문에 배터리 적용을 위하여 높은 관심을 보였다. 그러나 부피의 변화의 의한 활물질의 악화는 낮은 사이클 특성을 나타내며, 황화철의 낮은 전도도는 실제로 적용하는 것에도 영향을 미쳤다. 이러한 결점들을 해결하기 위하여 표면에 코팅을 하거나 복합체 등을 제조하여 입자의 크기를 작게 변화시켜 전도도와 체적 변화에 따른 문제점을 해결하였으며, 높은 표면적과 다공성을 제공하여 용량과 사이클 특성의 향상에 도움을 주었다.

3. 황화니켈 전극

황화니켈은 870 mAh/g의 높은 이론용량 때문에 리튬전지의 양극 활물질로 사용되는 또 다른 흥미로운 재료이다. 그러나 낮은 전도도가 사이클 특성에 나쁜 영향을 주고, 여전히 부피의 변화 또한 나타나서 영향을 미친다.

Mahmood 등¹⁰⁾은 상조절을 통하여 니켈황화물/질소가 도핑된 그래핀 복합체를 전지에 적용하기 위하여 제조하였다. 그 전극 물질을 사용한 결과 사이클 특성이 향상되었다고 보고하였다. 사이클 향상을 위하여 제조된 이러한 활물질을 음극으로 활용하여 실험하였다. 하지만 높은 전압 평탄 구간의 감소는 거의 없으므로 양극으로 활용이 가능할 것이다.

용매열 합성법(solvo thermal process)을 이용하여 Wang 등²⁶⁾은 순수한 Ni₃S₂와 혼합된 Ni₇S₆-NiS를 제조하였다. 이온성 액체 전해질을 이용하여 리튬전지에 적용한 결과 NiS-Ni₇S₆을 양극으로 사용하였을 경우 Ni₃S₂를 사용한 것보다 방전용량뿐만 아니라 사이클 특성도 좋게 나타난다고 보고하였다.

Lai 등²⁷⁾은 Ni₃S₂ 나노와이어를 성장시켜 이를 전극으로 이용하였다. 그 결과 400 mAh/g 이상의 초기 높은 용량과 20 사이클 이후에 300 mAh/g 이상의 용량을 지속적으로 유지한다고 보고하였다.

Cheng 등²⁸⁾은 3차원의 니켈을 이용하여 니켈황화물 전극을 제조하여 실험한 결과 낮은 전류밀도(0.2C)에서 초기 1,326.6 mAh/g의 용량을 나타내었으나 초기 충전에서는 770 mAh/g 정도 회복되었으며 이후 100%에 가까운 회복율을 나타낸다고 보고 하였다. 그들은 이러한 원인 중의 하나로 규칙적이고 한정적인 Li₂S가 니켈 폼 위에 생성되기 때문이라고 보고하였다.

Han 등²⁹⁾은 기계적인 혼합에 의하여 제조된 NiS를 이용하여 리튬전지용 양극물질로 사용하고 전해질로 PEO 전해질을 이용해 실험을 하여 580 mAh/g의 초기 방전용량과 1.5 V의 전압을 가지는 전지를 제조하였으며, 200 사이클 동안 93%의 용량을 유지한다고 보고하였다.

Wang 등³⁰⁾은 나노구조의 니켈황화물(NiS)을 제조하여 리튬 이차전지에 적용하였다. 또한 카보네이트계 전해질(ethylene carbonate [EC] + dimethyl carbonate [DMC])과 글리미계 전해질(poly [ethylene glycol] dimethyl ether [PEGDME])을 사용하여 실험을 한 결과 PEGDME 전해질을 사용한 것이 EC + DMC 전해질을 사용하였을 때보다 높은 용량과 사이클 특성을 나타내었다.

Idris 등³¹⁾은 마이크로 웨이브를 이용한 수열합성법(hydrothermal autoclave microwave method)을 이용하여 α -NiS- β -NiS를 짧은 시간에 쉽게 제조하였다. 순수한 육방정의 NiAs-형태의 α -NiS 상과 침상의 사방육면체 β -NiS를 제조하였다. 그들은 이를 이용하여 리튬 이차전지에 적용한 결과 100 사이클 동안 0.1C에서 320 mAh/g의 용량을 유지하였다고 보고하였다.

Takeuchi 등³²⁾은 TiO₂와 ZrO₂가 코팅된 니켈 황화물(NiS)을 이용하여 리튬/니켈황화물(NiS) 전지의 사이클 특성을 향상시켰다고 보고하였다. 이는 TiO₂와 ZrO₂가 액체 전해질에 유황이 녹는 것을 막아주기 때문이라고 보고하였다.

Wang 등³³⁾은 마이크로 기둥이 둘러싼 다층의 마이크로 구형(hierarchical hollow microspheres)의 니켈황화물(NiS)을 수열합성법을 이용하여 제조하였다고 보고하였다. 리튬 금속을 이용한 전기화학적 실험 결과 초기 용량은 587.8 mAh/g으로 이론용량인 590 mAh/g에 가깝게 나타났다고 보고하였다.

요약하면 니켈황화물은 다양한 형태로 존재하고 있으며 그것에 따라 이론용량이 다르지만 높은 용량과 저비용 때문에 배터리 적용을 위하여 높은 관심을 보였다. 그러나 황화물이 가지는 단점인 부피 변화와 낮은 사이클 특성은 다양한 방법들로 해결하였다. 형상의 변화와 조성의 변화 등과 더불어 표면 코팅 등에 의하여 입자의 크기 변화, 전도도 향상, 반응의 안정화 등에 의하여 문제점을 해결하였으며, 그 결과 용량과 사이클 특성이 향상되었다.

4. 결론

높은 이론용량과 낮은 가격 때문에 금속 황화물은 유행과 더불어 리튬전지용 양극 활물질로 각광을 받고 있다. 그럼에도 불구하고 리튬 이온전지에 비하여 짧은 사이클 수명 때문에 상업화에 성공하지 못하고 있다. 지금까지 이러한 문제를 해결하기 위하여 다양한 방법으로 연구가 진행되고 있다. 양극 활물질로는 니켈황화물과 철황화물이 유력하게 거론되고 있으며, 사이클 개선이라는 문제를 해결한다면 값이 싸고 높은 용량을 가지는 리튬 이차전지의 개발을 앞당길 수 있을 것이다.

후 기

본 논문은 경운대학교 연구비 지원으로 제작된 논문입니다(No. KW-2019-0111).

References

1. J. He, Y. Chen, P. Li, F. Fu, Z. Wang, and W. Zhang, "Self-assembled CoS_2 nanoparticles wrapped by CoS_2 -quantum dots-anchored graphene nanosheets as superior-capability anode for lithium-ion batteries", *Electrochim. Acta*, Vol. 182, 2015, pp. 424-429, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.131>.
2. N. Mahmood, C. Zhang, J. Jiang, F. Liu, and Y. Hou, "Multifunctional Co_3S_4 /graphene composites for lithium ion batteries and oxygen reduction reaction", *Chemistry*, Vol. 19, No.16, 2013, pp. 5183-5190, doi: <https://doi.org/10.1002/chem.201204549>.
3. C. Dong, X. Zheng, B. Huang, and M. Lu, "Enhanced electrochemical performance of FeS coated by Ag as anode for lithium-ion batteries", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 265, 2013, pp. 114-119, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.145>.
4. W. Qiu, J. Xia, H. Zhong, S. He, S. Lai, and L. Chen, "L-Cysteine-assisted synthesis of cubic pyrite/nitrogen-doped graphene composite as anode material for lithium-ion batteries", *Electrochim. Acta*, Vol. 137, 2014, pp. 197-205, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.156>.
5. M. Walter, T. Zündab, and M. V. Kovalenko, "Pyrite (FeS_2) nanocrystals as inexpensive high-performance lithium-ion cathode and sodium-ion anode materials", *Nanoscale*, Vol. 7, No. 20, 2015, pp. 9158-9163, doi: <https://doi.org/10.1039/C5NR00398A>.
6. K. Zhang, T. Zhang, J. Liang, Y. Zhu, N. Lin, and Y. Qian, "A potential pyrrhotite (Fe_7S_8) anode material for lithium storage", *RSC Advances*, Vol. 5, No. 19, 2015, pp. 14828-14831, doi: <https://doi.org/10.1039/C4RA14819C>.
7. X. Meng, K. He, D. Su, X. Zhang, C. Sun, Y. Ren, H. H. Wang, W. Weng, L. Trahey, C. P. Canlas, and J. W. Elam, "Gallium sulfide-single-walled carbon nanotube composites: high-performance anodes for lithium-ion batteries", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 24, No. 34, 2014, pp.5435-5442, doi: <https://doi.org/10.1002/adfm.201401002>.
8. Y. Liu, Y. Qiao, W. X. Zhang, Z. Li, X. L. Hu, L. X. Yuana, and Y. H. Huang, "Coral-like α - MnS composites with N-doped carbon as anode materials for high-performance lithium-ion batteries", *J. Material Chemistry*, Vol. 22, No. 45, 2012, pp. 24026-24033, doi: <https://doi.org/10.1039/C2JM35227C>.
9. N. Lingappan, N. H. Van, S. Lee, and D. J. Kang, "Growth of three dimensional flower-like molybdenum disulfide hierarchical structures on graphene/carbon nanotube network: an advanced heterostructure for energy storage devices", *J. Power Sources*, Vol. 280, 2015, pp. 39-46, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.064>.
10. N. Mahmood, C. Zhang, and Y. Hou, "Nickel Sulfide/nitrogen-doped graphene composites: phase-controlled synthesis and high performance anode materials for lithium ion batteries", *Small*, Vol. 9, No. 8, 2013, pp. 1321-1328, doi: <https://doi.org/10.1002/smll.201203032>.
11. Q. Chen, W. Chen, J. Ye, Z. Wang, and J. Y. Lee, "L-Cysteine-assisted hydrothermal synthesis of nickel disulfide/graphene composite with enhanced electrochemical performance for reversible lithium storage", *J. Power Sources*, Vol. 294, 2015, pp. 51-58, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.06.071>.
12. J. Cai, Z. Li, and P. K. Shen, "Porous SnS nanorods/carbon hybrid materials as highly stable and high capacity anode for Li-ion batteries", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 4, No. 8, 2012, pp. 4093-4098, doi: <https://doi.org/10.1021/am300873n>.
13. Q. Zhang, R. Li, M. Zhang, B. Zhang, and X. Gou, " SnS_2 /reduced graphene oxide nanocomposites with superior lithium storage performance". *Electrochim. Acta*, Vol. 115, 2014, pp. 425-433, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.193>.
14. X. Xu, S. Jeong, C. S. Rout, P. Oh, M. Ko, H. Kim, M. G. Kim, R. Cao, H. S. Shin, and J. Cho, "Lithium reaction mechanism and high rate capability of VS_4 -graphene nanocomposite as an anode material for lithium batteries", *J. Mater. Chem. A*, Vol. 2, No. 28, 2014, pp. 10847-10853, doi: <https://doi.org/10.1039/C4TA00371C>.
15. Y. Fu, Z. Zhang, X. Yang, Y. Gan, and W. Chen, "ZnS nanoparticles embedded in porous carbon matrices as anode materials for

- lithium ion batteries”, RSC Adv., Vol. 5, No. 106, 2015, pp. 6941-86944, doi: <https://doi.org/10.1039/C5RA15108B>.
16. A. Ritchie, “New cathode materials for thermal batteries”, Proceedings of the 18th International Power Sources Symposium, 1993, pp. 299-312.
 17. P. J. Masset, R. A. Guidotti, “Thermal activated (“thermal”) battery technology: part IIIa: FeS₂ cathode material”, J. Power Sources, Vol. 177, No. 2, 2008, pp. 595-609, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.017>.
 18. Y. S. Choi, H. R. Yu, H. Cheong, and Y. S. Lee, “Effects of pyrite (FeS₂) particle sizes on electrochemical characteristics of thermal batteries”, Applied Chemistry for Engineering, Vol. 25, No. 2, 2014, pp. 161-166, doi: <https://doi.org/10.14478/ace.2013.1123>.
 19. Y. Shao-Horn, S. Osmialowski, and Q. C. Horn, “Nano- FeS₂ for commercial Li / FeS₂ primary batteries”, J. Electrochem. Soc., Vol. 149, No. 11, 2002, pp. A1499-A1502, doi: <https://doi.org/10.1149/1.1513558>.
 20. J. W. Choi, G. Cheruvally, H. J. Ahn, K. W. Kim, and J. H. Ahn, “Electrochemical characteristics of room temperature Li/FeS₂ batteries with natural pyrite cathode”, J. Power Sources, Vol. 163, No. 1, 2006, pp.158-165, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.075>.
 21. L. Li, M. Cabán-Acevedo, S. N. Girarda, and S. Jin, “High-purity iron pyrite (FeS₂) nanowires as high-capacity nanostructured cathodes for lithium-ion batteries”, Nanoscale, Vol. 6, No. 4, 2014, pp. 2112-2118, doi: <https://doi.org/10.1039/C3NR05851D>.
 22. S. S. Zhang and D. T. Tran, “Mechanism and solution for the capacity fading of Li/FeS₂ battery”, J. Electrochem. Soc., Vol. 163, No. 5, 2016, pp. A792-A797, doi: <https://doi.org/10.1149/2.0041606jes>.
 23. X. Wen, X. Wei, L. Yang, and P. K. Shen, “Self-assembled FeS₂ cubes anchored on reduced graphene oxide as an anode material for lithium ion batteries”, J. Mater. Chem. A, Vol. 3, No. 5, 2015, pp. 2090-2096, doi: <https://doi.org/10.1039/C4TA05575F>.
 24. J. Xia, J. Jiao, B. Dai, W. Qiu, S. He, W. Qiu, P. Shen, and L. Chen, “Facile synthesis of FeS₂ nanocrystals and their magnetic and electrochemical properties”, RSC Adv., Vol. 3, No. 17, 2013, pp. 6132-6140, doi: <https://doi.org/10.1039/C3RA22405H>.
 25. J. Zheng, Y. Cao, C. Cheng, C. Chen, R. W. Yan, H. X. Huai, Q. F. Dong, M. S. Zheng, and C. C. Wang, “Facile synthesis of Fe₃S₄ hollow spheres with high-performance for lithium-ion batteries and water treatment”, J. Mater. Chem. A, Vol. 2, No. 46, 2014, pp. 19882-19888, doi: <https://doi.org/10.1039/C4TA05148C>.
 26. J. Z. Wang, S. L. Chou, S. Y. Chew, J. Z. Sun, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, and H. K. Liu, “Nickel sulfide cathode in combination with an ionic liquid-based electrolyte for rechargeable lithium batteries”, Solid State Ionics, Vol. 179, No. 40, 2008, pp. 2379-2382, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.09.007>.
 27. C. H. Lai, K. W. Huang, J. H. Cheng, C. Y. Lee, W. F. Lee, C. T. Huang, B. J. Hwang, and L. J. Chen, “Oriented growth of large-scale nickel sulfide nanowire arrays via a general solution route for lithium-ion battery cathode applications”, J. Mater. Chem., Vol. 19, No. 39, 2009, pp. 7277-7283, doi: <https://doi.org/10.1039/B909261G>.
 28. J. J. Cheng, Y. Ou, J. T. Zhu, H. J. Song, and Y. Pan, “Nickel sulfide cathode for stable charge-discharge rates in lithium rechargeable battery”, Mater. Chem. Phys., Vol. 231, 2019, pp. 131-137, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.04.024>.
 29. S. C. Han, K. W. Kim, H. J. Ahn, J. H. Ahn, and J. Y. Lee, “Charge-discharge mechanism of mechanically alloyed NiS used as a cathode in rechargeable lithium batteries”, J. Alloys. Compd., Vol. 361, No. 1-2, 2003, pp. 247-251, doi: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00380-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00380-3).
 30. J. Wang, S. Y. Chew, D. Wexler, G. X. Wang, S. H. Ng, S. Zhong, and H. K. Liu, “Nanostructured nickel sulfide synthesized via a polyol route as a cathode material for the rechargeable lithium battery”, Electrochem. Commun., Vol. 9, No. 8, 2007, pp. 1877-1880, doi: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.04.020>.
 31. N. H. Idris, M. M. Rahman, S. L. Chou, J. Z. Wang, D. Wexler, and H. K. Liu, “Rapid synthesis of binary α -NiS- β -NiS by microwave autoclave for rechargeable lithium batteries”, Electrochim. Acta, Vol. 58, 2011, pp. 456-462, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.09.066>.
 32. T. Takeuchi, H. Sakaebe, H. Kagayama, K. Handa, T. Sakai, and K. Tatsumi, “Modification of nickel sulfide by surface coating with TiO₂ and ZrO₂ for improvement of cycle capability”, J. Electrochem. Soc., Vol. 156, No. 11, 2009, pp. A958-A966, doi: <https://doi.org/10.1149/1.3225908>.
 33. Y. Wang, Q. Zhu, L. Tao, and X. Su, “Controlled-synthesis of NiS hierarchical hollow microspheres with different building blocks and their application in lithium batteries” J. Mater. Chem., Vol. 21, No. 25, 2011, pp. 9248-9254, doi: <https://doi.org/10.1039/C1JM10271K>.