Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 22, No. 1, 2019, 22-35
https://doi.org/10.5229/JKES.2019.22.1.22
pISSN 1229-1935
eISSN 2288-9000

나트륨이차전지용 전환반응 음극 소재 기술 동향

김수지 · 김유진 · 류원희*
숙명여자대학교 화공생명공학부

(2019년 2월 8일 접수 : 2019년 2월 13일 채택)

Research Trend on Conversion Reaction Anodes for Sodium-ion Batteries

Suji Kim, You Jin Kim, and Won-Hee Ryu*
Sookmyung Women's University

(Received February 8, 2019 : Accepted February 13, 2019)

초 록

이차 전지의 개발이 전기자동차나 스마트그리드와 같은 중대형의 에너지저장장치로 응용범위가 확대됨에 따라 이차 전지의 경제성확보가 화두가 되고 있다. 나트륨이차전지는 리튬보다 훨씬 저렴한 나트륨원료를 사용하여 저가의 차세대 이차 전지로 크게 주목받고 있다. 이에 따라 이온반경이 큰 나트륨이온의 삽입과 탈리를 원활하게 해줄 수 있는 음극 소재의 개발이 최근 몇 년간 활발히 수행되어 왔다. 나트륨이차전지용 음극은 세 가지의 반응 메커니즘 (층간 삽입반응, 금속-합금반응, 전환반응)을 기반한 소재들이 보고되었으며, 본 총설에서는 전환반응으로 구동하는 다양한 음극 소재들을 소개하며 나트륨 전지 셀 내 반응 메커니즘을 소개하고자 한다.

Abstract : Development of low cost rechargeable batteries has been considered as a significant task for future large-scale energy storage units (i.e. electric vehicles, smart grids). Sodium-ion batteries (SIBs) have been recognized as a promising alternative to replace conventional lithium-ion batteries (LIBs) because of their abundancy and economic benign. Nevertheless, Na ions have larger ionic radius than that of Li ions, resulting in sluggish transport of Na ions in electrodes for cell operation. There have been efforts to seek suitable anode materials for the past years operated based on three different kinds of reaction mechanism (intercalation, alloy reaction, and conversion reaction). In this review, we introduce a class of conversion reaction anode materials for Na-ion batteries, which have been reported.

Keywords : Sodium-Ion Batteries, Anode Materials, Conversion Reaction

1. 서 론

소형의 휴대용 전자 기기에서부터 중대형의 전기 자동차, 스마트그리드에 이르기까지 다양한 응용을 위한 에너지 저장 장치에 대한 수요가 지속적으로 증가하고 있다 (Fig. 1a).[1,2] 이에 따라 경제적이며 높은 에너지 저장 및 안정적인 수명 특성을 갖는 차세대 배터리 시스템의 개발이 요구되고 있다.[3,4]

기존의 리튬이온전지의 주원료인 리튬은 지각 내 0.006 wt%의 낮은 비율을 차지하고 있으며, 매장량의 대부분이 볼리비아를 비롯한 남아메리카 지역에 편중되어있다 (Fig. 1b). 이에 따라 이차 전지의 지속적인 수요증가에 따른 자원 수급 문제 및 급격한 가격 상승 ($5000/ton)에 대한 우려가 커지고 있다. 따라서

*E-mail: whryu@sookmyung.ac.kr

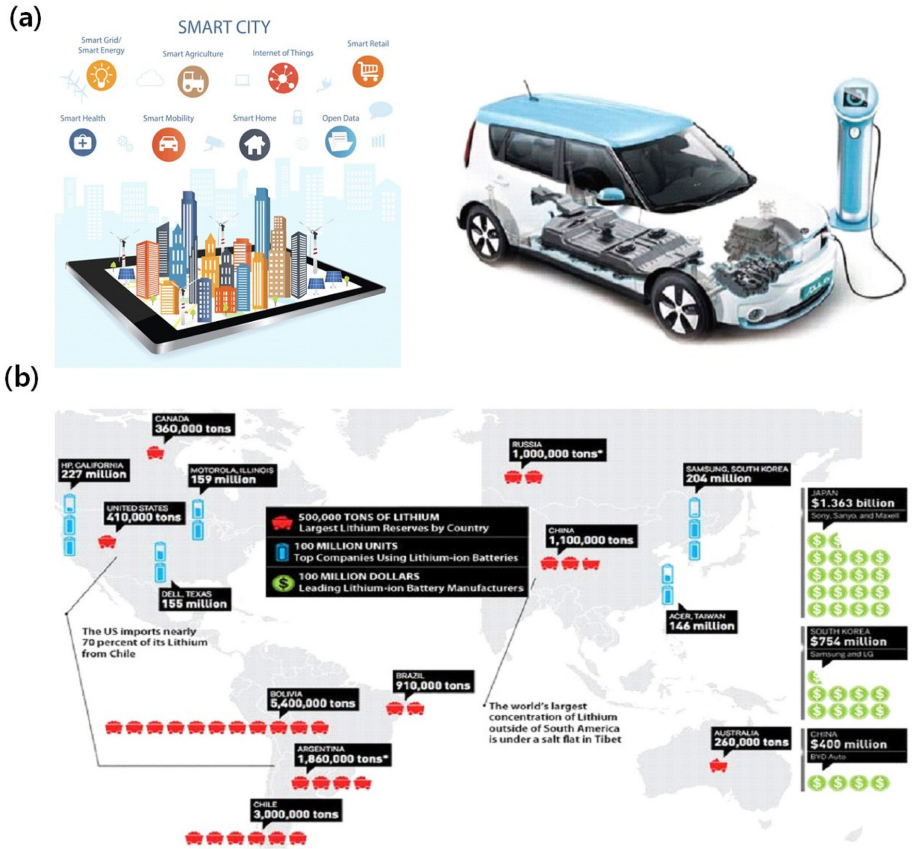

Fig. 1. (a) 전기 자동차와 스마트그리드를 이용한 중대형 에너지 장치의 응용 (b) 리튬 원료의 매장량 분포.

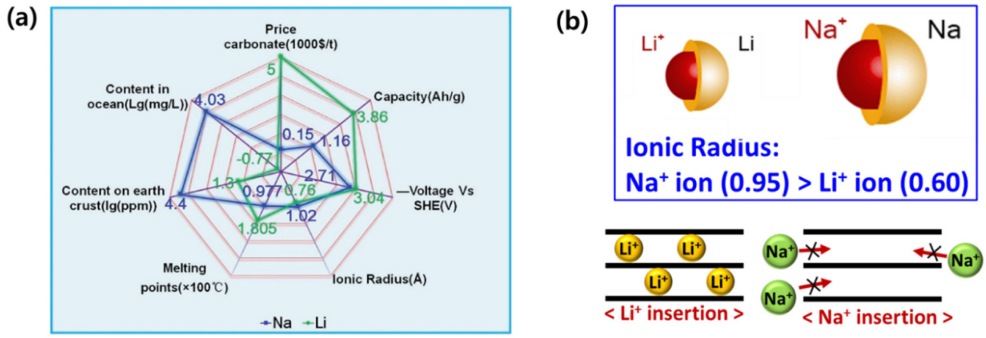

Fig. 2. (a) 리튬과 나트륨 원료의 가격, 용량, 표준환원전위 (SHE), 이온 반지름, 녹는점, 지각 내 매장량, 해수 내 매장량 비교[12] (b) 리튬이온과 나트륨이온의 삽입과 탈리 반응 비교.

기존의 리튬이차전지를 대체할 친환경적이고 가격이 저렴하며, 긴 수명 및 안정적으로 에너지를 저장하고 사용하기 위한 에너지 저장 장치 중 하나로 나트륨이온전지가 주목받고 있다.[4-6] 나트륨은 리튬에 비해 1000배 이상 매장량이 풍부 (2.64 wt%)하기 때문에 상대적으로 저렴 ($150/ton)하며 해수에서 쉽게 얻을 수 있다는 장점이 있다 (Fig. 2a).[7,8] 또한 나트륨은 리튬과 같은 1족의 알칼리 금속으로 물리적, 화학적

성질이 유사하여 단순히 리튬을 나트륨으로 치환하여 이차 전지를 구성할 수 있다. 뿐만 아니라 기존 리튬 이차전지에서 사용되고 있는 전극 기술, 셀조립기술 및 장비 인프라들을 대부분 활용할 수 있다는 장점이 있다. 그러나 나트륨 이온의 원자 반경 (1.06 Å)은 리튬 이온 (0.76 Å) 보다 약 55% 더 크기 때문에 전극 구조 내 나트륨이온의 삽입/탈리의 어려움이 있다 (Fig. 2b). 예를 들어 리튬이온전지의 대표적인 음극 소재인 흑연은 장범위 규칙성을 지닌 (long-range-order) 층상 구조를 가지고 있으며, 리튬과 화학 양론적으로 LiC_6를 형성하며 그래핀 층 내부로 쉽게 삽입되어 372 mAh g^{-1}의 높은 용량과 사이클을 나타낸다. 하지만 나트륨을 받아들이기에는 흑연의 층간 거리 (~0.34 nm)가 매우 좁고 열역학적으로 불안정하기 때문에 나트륨이온전지에서는 35 mAh g^{-1} 보다도 적은 용량을 나타낸다.[9-11] 기존의 리튬이온전지에 비해 가용할 수 있는 음극 소재에 대한 범위가 제한적이며 나트륨이온과 반응이 용이한 맞춤형 음극 소재의 개발이 필요하다.

본 총설에서는 나트륨이차전지 음극 소재 중 전환반응 음극 소재들을 소개하며 이들의 반응 메커니즘과 특징 및 현재까지 보고된 전환반응 음극 소재들을 종류별로 구분하여 소개하고자 한다. 마지막으로는 현재까지 보고된 나트륨이차전지용 전환반응 음극 소재의 연구들을 바탕으로 현재 우리가 마주한 한계점 개선을 위한 최신 연구 동향에 대해서 소개하고자 한다.

2. 본 론

2.1 음극소재의 반응 메커니즘 비교 (층간삽입반응, 금속합금반응, 전환반응)

현재까지 보고된 나트륨이차전지용 음극 소재들은 전기화학적인 구동 메커니즘의 특징에 따라 층간 삽입반응 (Intercalation reaction), 합금반응 (Alloying reaction), 전환반응 (Conversion reaction)으로 분류할 수 있다 (Fig. 3).[13,14]

첫번째로 층간 삽입반응은 결정 구조를 갖는 전극 소재의 삽입형자리(Interstitial site) 내부로 이온들이 삽입과 탈리되는 것을 의미한다 (Fig. 4a).[15] 층간 삽입반응을 기반으로 나트륨 이온을 저장하는 음극 물질로는 탄소계 및 티타늄계 산화물이 광범위하게 연구되어왔다.[16-24] 층간 삽입반응으로 구동되는 나트륨이온전지의 대표적인 탄소계 음극 소재로 하드카본이 있다.[25-29] 하드카본은 대표적인 비흑연계 탄소 소재이며, 2000°C가 넘는 온도에서도 흑연화되지 못하는 비흑연화 물질로, 비정질 구조의 탄소로 알려져 있다. 하드카본은 그래핀 시트가 무질서하게 쌓여있는 난층구조와 그 사이에 나노 크기의 기공들이 존재하는 구조로 이루어져있다. 하드카본 내의 비교적 넓은 삽입형자리로 나트륨 이온이 쉽게 삽입 가능하며 나트륨 이온이 나노크기의 기공 표면에 흡착 반응을 추가로 일으켜 약 300 mAh g^{-1}의 큰 가역 용량 나타낸다.[3,16,30-32] 최근 탄소계 흑연소재를 개질하여 합성한 확장 흑연은 흑연의 산화 및 부분 환원 과정을 통해 층간 격자

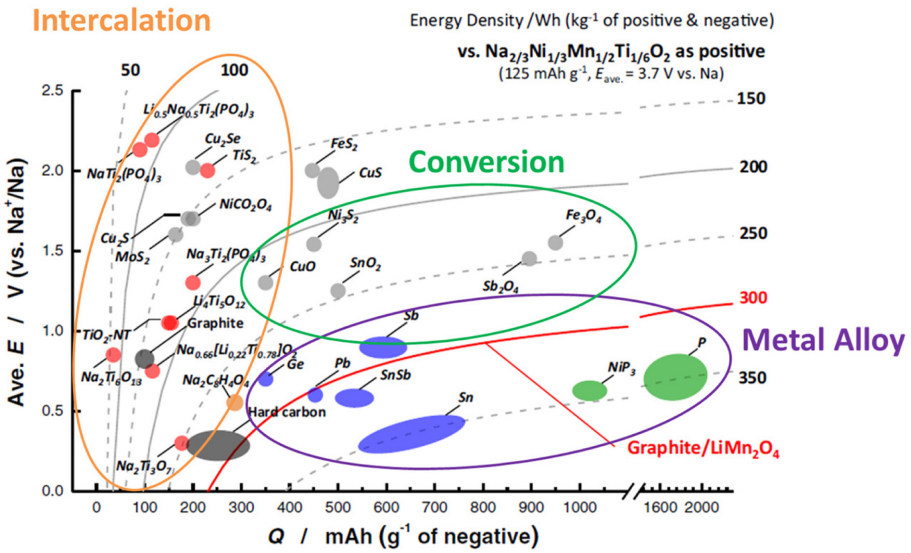

Fig. 3. 나트륨이온전지 음극 소재의 반응 메커니즘에 따른 분류

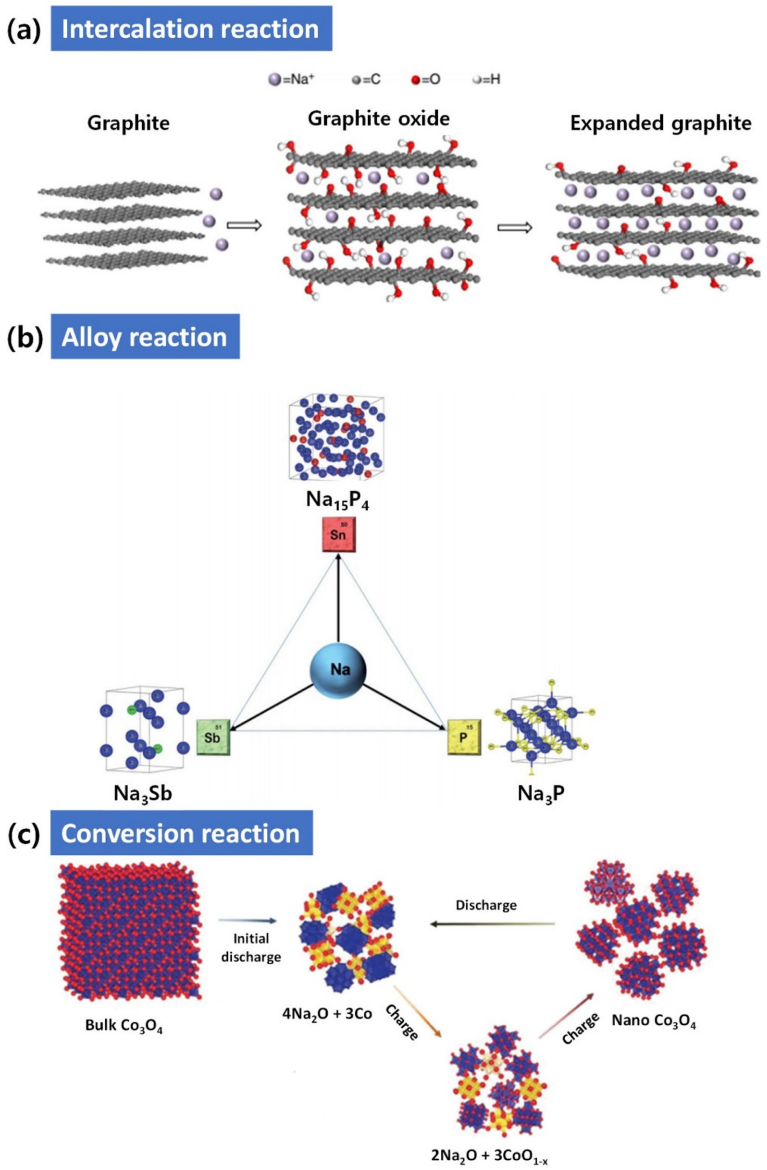

Fig. 4 (a) 층간 삽입반응 (Intercalation reaction)[9], (b) 합금반응 (Alloying reaction)[38], (c) 전환반응 (Conversion reaction)[41] 의 전기화학적 반응 메커니즘

거리를 4.3 Å으로 확장시켜 나트륨 이온의 삽입/탈리를 원래의 흑연에서보다 유리하게 만들었다. 확장 흑연은 20 mA g^{-1}의 전류 밀도에서 284 mAh g^{-1}의 높은 가역 용량을 발현하였다. 또한 100 mA g^{-1}에서 184 mAh g^{-1}의 용량을 유지하였으며 2,000 사이클 후에도 73.92%의 용량 유지를 보였다.[9] 탄소계 음극 소재와 더불어 $Ti^{3+/4+}$의 산화-환원 전위가 비교적 낮기 때문에 티타늄 기반의 인터칼레이션 산화물이 연구되었다.[33] 대표적인 티타늄계 기반 산화물 음극 소재로 $Na_2Ti_3O_7$이 있으며 저전압 음극 소재이다. Na/$Na_2Ti_3O_7$ 셀은 0.1 C-rate에서 177 mAh g^{-1}의 충전 용량을 나타내었다.[34] 층간 삽입반응의 경우 상대적으로 안정적인 사이클 특성을 보이나 200 mAh g^{-1} 낮은 용량을 가지는 문제점이 있다.

두번째로는 나트륨과 반응하여 합금을 형성하는 금속-합금반응 음극 소재들이 있으며 아래와 같은 합금

반응을 통해 나트륨이온을 저장할 수 있다 (Fig. 4b).[11,33]

Alloy based anodes (M = Sn, Pb, Sb, or P) + x Na^+ + x e^- ↔ Na_x-M alloys

대표적으로 주석(Sn), 안티모니(Sb), 인(Pb)은 나트륨이온과 Na_xM (M= Sn, Sb 및 P)와 같은 이종합금상을 형성함으로써 높은 나트륨 저장 용량을 갖는다. 예를 들어 주석(Sn)은 방전 시 최대 3.75 개의 나트륨과 합금이 되어 847 mAh g^{-1}의 매우 높은 방전 용량을 나타낸다.[35] 나트륨과 전기화학적으로 합금을 이루지 않는 실리콘과 달리 게르마늄은 나트륨과 가역적인 삽입/탈리 반응을 한다. 20 nm의 직경을 갖는 비정질 게르마늄 나노 컬럼은 Na_xGe 합금을 형성하며 400 mAh g^{-1}의 높은 가역 용량을 보였다.[36] SnSb/C 나노복합체는 544 mAh g^{-1}의 높은 초기 저장 용량을 보였으며, 50 사이클 후에 초기 저장 용량의 약 80%인 435 mAh g^{-1}의 용량을 유지했다. 50 사이클 이후에서는 98.3%의 높은 충방전 효율을 보이며 반응의 우수한 가역성을 나타내었다.[37,38] 나트륨과 합금반응을 하는 금속들은 단일 원자 당 여러 개의 나트륨과 반응할 수 있기 때문에 층간 삽입반응보다 훨씬 높은 용량을 나타낸다. 하지만 충전 및 방전 사이클 과정에서 생기는 반복적인 구조의 팽창과 수축이 반복되어 부피변화율이 매우 크며 그로 인해 내부 응력이 발생한다. 그로 인한 전극의 탈락으로 집전체와의 접촉을 잃게 되어 결과적으로 전기화학적 성능이 줄어든다. 부피변화 동안 새롭게 노출된 활물질 표면이 전해액과 반응하여 두꺼운 전해질분해피막 (Solid electrolyte interphase, SEI) 형성 등과 같은 문제도 보고되었다. 이러한 문제를 해결하기 위해 3차원의 나노 구조를 가지는 음극 소재를 도입하거나 부피 변화에 의한 전극 내부응력 문제 및 전극활물질 탈락을 보완해줄 수 있는 특수 바인더들이 연구되고 있다.[11,33,39]

최근 기존의 층간 삽입반응의 낮은 용량 문제와 합금반응의 낮은 구조안정성을 보완해줄 수 있는 음극 소재로 전환반응 음극 소재가 주목받고 있다. 나트륨과 전환반응을 하는 전극 물질들은 일반적으로 MX (M = transition metal, X = O, N, S, or F)의 화학식 구조를 갖고 있으며,[40] 몇몇 종류의 산화물 (MO), 황화물 (MS), 질화물 (MN) 등은 전환반응을 통해 활물질 분자 당 한 개 이상의 나트륨 이온을 저장하며 300 mAh g^{-1} 이상의 높은 용량을 낼 수 있다 (Fig. 4c). 층간 삽입 또는 합금반응 물질과는 다르게 전환반응 물질들은 나트륨의 삽입과 탈리 과정 동안 기존의 화학 결합이 깨지고 새로운 결합을 통해 새로운 화합물을 형성하며 상 분해 반응이 가역적으로 일어난다.[3,41] 또한 "버퍼 매트릭스" 역할을 하는 Na_2X (X= O, S, etc.)의 가역적인 형성 및 분해 반응을 수반하여 부피 변화를 완화시켜준다.[5] 전환반응의 전기화학적 반응식은 다음과 같다.[40]

M_aX_b + (b x n) Na^+ + (b x n) e^-
↔ aM + bNa_nX (a,b = 상수 값 , n : X의 산화상태)

방전 반응 동안 전이금속의 완전한 환원 반응이 일어나며, 전이 금속 당 여러 개의 전자 교환을 포함하기 때문에 상대적으로 높은 이론적인 가역 용량을 갖는다.[42] 나트륨이온전지에서의 전환반응을 개선시키기 위한 전략으로 전극의 조성, 구조, 형태의 최적화 뿐만 아니라 부피 변화를 완충시키는 매트릭스를 사용하는 방법이 있다. 전환반응 기반 전극물질을 최적화한다면 층간 삽입 및 합금반응 기반 전극소재를 대체할 수 있는 대안이 될 수 있다.[42] 상기에 서술한 층간 삽입반응 (Intercalation reaction), 합금반응 (Alloying reaction), 전환반응 (Conversion reaction)의 전지 내 반응 메커니즘을 Fig. 4에 정리하였다.

2.2. 금속산화물계 (MO_x, metal oxide)

금속산화물계 물질은 나트륨이온과 전환반응을 통해 이온을 저장하며, 높은 이론 용량 (>600 mAh g^{-1})을 갖는다. 하지만 낮은 전기전도도와 구조 내에서 나트륨이온의 느린 이동으로 인해 낮은 충방전 효율과 느린 고율 특성을 나타낸다. 뿐만 아니라 충방전 과정에서의 부피 팽창과 수축의 반복으로 인한 부피 변화로 인해 낮은 가역 용량 및 불안정한 수명 특성을 보이며 전극의 미세구조 손상으로 인해 반응이 일어날 수 있는 자리가 줄어드는 문제점을 보인다. 최근, 위와 같은 문제들을 해결하기 위해 비정질 탄소 (amorphous carbon), 탄소나노튜브 (carbon nanotubes, CNTs), 그래핀 (graphene)과 같은 탄소계 물질과 복합화를 하는 연구들이 수행되고 있다.[13,36,39]

2.2.1. 산화철 (FeO_x, iron oxide)

철(Fe)은 지구 지각 내 매장량이 네 번 째로 많으며, 값이 저렴한 원소이다. 이에 따라 경제적이며 풍부한 철을 기반으로 한 음극 소재에 대한 연구들이 수행되고 있다. 탄소 기반 물질들과 복합화를 이루는 등 다양한 활용이 가능하며, 합리적인 비용으로 대용량 에너지 저장 장치로써 역할이 기대된다.[13]

대표적으로 Fe_2O_3가 있다. Fe_2O_3는 뛰어난 화학적 안정성과 높은 이론 용량 (1007 mAh g^{-1})을 보이며 저렴한 가격과 독성이 없기 때문에 나트륨 이차 전지의 음극 소재로 사용하고자 다양한 연구가 진행되고

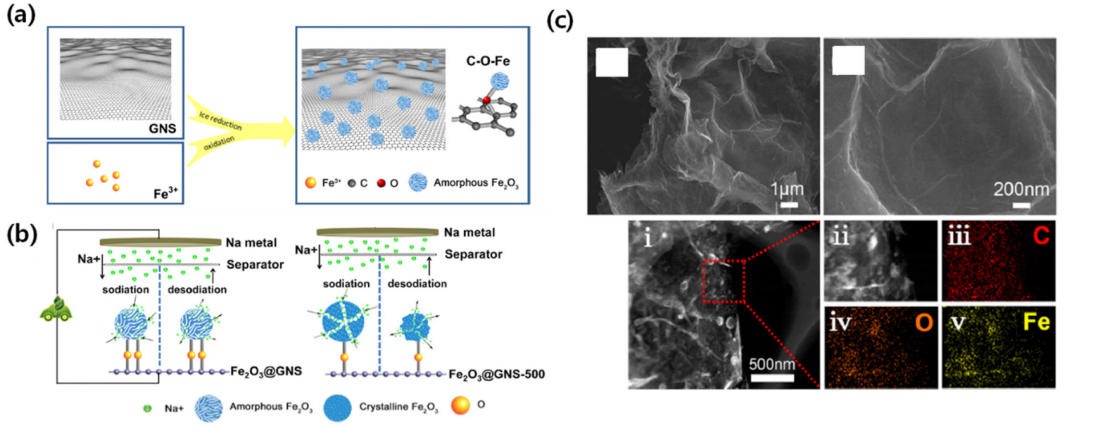

Fig. 5 (a) Fe_2O_3 와 GNS 복합체 합성 개략도 (b) 비정질 Fe_2O_3 와 결정질 Fe_2O_3 에서의 나트륨 이동경로 및 전환반응 (c) Fe_2O_3@GNS 복합체의 SEM 이미지와 HAADF model 에서 Fe_2O_3@GNS 의 원소 분포 TEM 이미지 .

있다.[13,43] 층상물질과는 다르게 Fe_2O_3는 Na_2O 매트릭스에 Fe 나노 입자를 형성함으로써 가역적인 전환반응을 통해 나트륨 이온을 저장한다. 이러한 반응은 반복적인 충방전에 의한 상당한 부피 변화를 동반하며, 낮은 전기적 접촉, 전극활물질 탈락, 두꺼운 SEI층 형성과 같은 문제로 상업성을 갖기에는 비교적 낮은 용량과 짧은 수명 특성을 갖는다. 이러한 문제를 해결하기 위해 최근, 탄소를 기반으로 한 하이브리드 전극물질에 대한 연구가 진행되고 있으며, Fe_2O_3를 지지하기 위한 매트릭스로 탄소나노튜브 및 탄소섬유와 같은 다양한 탄소계 복합소재가 보고되고 있다.[13,43] 이는 전기전도도를 향상시킬 뿐만 아니라 부피 변화에 대한 문제도 보완해준다. Liu 그룹에 따르면 300 nm의 입자 크기를 갖는 Fe_2O_3 단일결정들이 rGO (Reduced graphene oxide) 나노시트위에 균일하게 고정되어 있는 Fe_2O_3/rGO 복합체는 전자 이동에 용이한 전도성 골격과 사이클링 동안의 부피 변화를 완충해주는 유연한 매트릭스를 제공한다.[43] Fe_2O_3/rGO 복합체는 약 350 mAh g^{-1}의 낮은 용량을 가지는 단일의 Fe_2O_3 소재보다 50 mA g^{-1}의 전류밀도에서 610 mAh g^{-1}의 높은 가역 용량을 나타냈다. 첫 번째 사이클에서 71%의 충방전 효율을 보였고, 100 사이클 이후에도 82%의 용량 유지를 보임으로써 나트륨이온전지의 전환반응 음극 소재로의 가능성을 보고하였다.[4]

Li 그룹은 나트륨이차전지 음극 소재로 비정질의 Fe_2O_3/그래핀 복합 나노시트(Fe_2O_3@GNS) 합성하였다.[44] 비정질 Fe_2O_3의 나노 입자가 강한 C-O-Fe oxygen-bridge 결합에 의해 그래핀 나노시트 표면에 균일하게 고정되어 있다 (Fig. 5a). 결정성이 좋은 Fe_2O_3에 비하여 비정질 Fe_2O_3@GNS는 우수한 나트륨 저장 특성과 전기화학적 활성 및 81.2%의 높은 초기 쿨롱 효율을 나타냈다. 이러한 우수한 전기 화학적 성능은 Fe_2O_3의 비정질 구조뿐만 아니라 Fe_2O_3와 GNS 계면 사이의 강한 상호작용에 기인한다. 또한 비정질 구조의 Fe_2O_3는 더 많은 전기 화학적 활성자리 (active sites) 및 나트륨 이온의 이동 채널을 제공한다 (Fig. 5b).

2.2.2. **산화코발트** (CoO_x, cobalt oxide)

Co_3O_4는 리튬이차전지의 유망한 전환반응 음극 물질 중의 하나로 많은 연구가 이루어졌으며 높은 이론적인 용량 (890 mAh g^{-1})을 갖는다.[45] Rahman 그룹은 리튬이차전지와 유사하게 나트륨이온전지에서도 나노구조의 Co_3O_4가 전환반응을 통해 나트륨이온을 저장할 수 있음을 보고하였으며, 50사이클 이후에 Co_3O_4 전극은 25 mA g^{-1} 전류 속도(밀도)에서 초기 방전 용량의 86%인 447 mAh g^{-1}의 가역 용량을 보였다.[46]

Co_3O_4는 낮은 전기 전도도와 느린 충방전 속도, 나트륨 삽입/탈리 과정에서의 큰 부피 변화로 인해 Co_3O_4전극은 낮은 사이클 안정성을 보인다. 전기화학적 성능을 개선하고자 여러 형태의 나노 구조물 제조 및 전도성 매트릭스와 결합하여 재료 구성을 최적화할 수 있다.[47] 예를 들어 Co_3O_4 구조를 나노다공성구조로 만들 경우 전극과 전해질의 접촉 면적을 증가시켜 전해질의 침투 및 흡착을 가능하게 하며, 나트륨 이온이 삽입/탈리 과정에서 생겨나는 큰 부피 팽창을 완충 해주기 위한 탄력적인 공간을 제공함으로써 사이클링 성능을 높일 수 있다.[13] Co_3O_4 다공성 나노시트/3D 그래핀 네트워크 (Co_3O_4 MNSs/3DGNs) 나노복합체는 Co_3O_4 MNSs 보다 높은 가역 용량, 높은 쿨롱 효율, 향상된 사이클링 성능을 나타낸다 (Fig. 6a). Co_3O_4

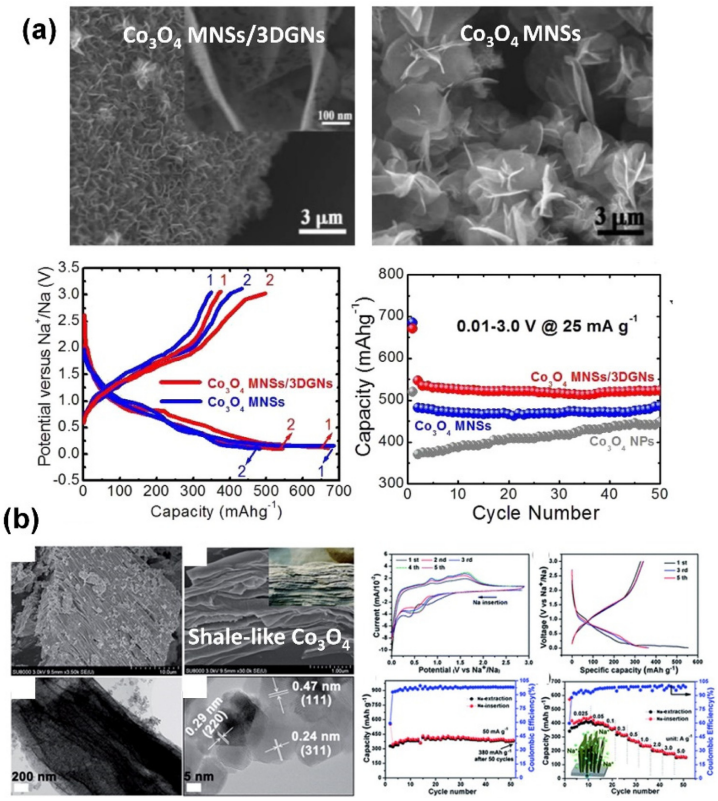

Fig. 6. (a) Co_3O_4 MNSs 와 Co_3O_4 MNSs/3DGNs 복합체의 표면형상 및 전기화학적 셀 성능 비교, (b) 세일 (Shale) 구조를 가지는 Co_3O_4 의 표면형상 및 전기화학적 성능

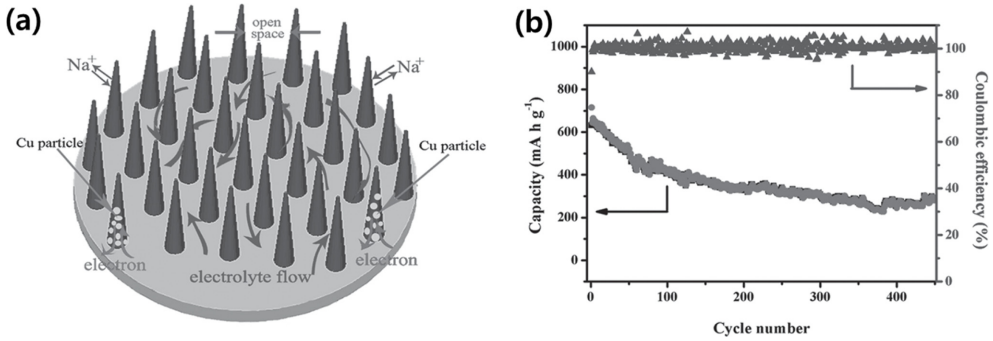

Fig. 7. (a) 다공성 CuO nanorod arrays (CNAs) 의 구성도 (b) CNAs 의 사이클 특성과 충방전 효율.

MNSs/3DGNs 나노복합체는 50사이클 후에도 95% 유지된다. Co_3O_4 MNSs/3DGNs 나노복합체는 25 mA g^{-1}와 500 mA g^{-1}의 전류 속도에서 각각 525.3 mAh g^{-1}에서 82.3 mAh g^{-1}까지 다양한 가역 용량을 보였다.[13,45] Li 그룹은 Co_3O_4를 층상구조의 세일형태로 합성하여 350 mAh g^{-1}이상의 높은 가역 용량을 안정적으로 유지하는데 성공하였다 (Fig. 6b).[48]

2.2.3. **구리산화물** (CuO_x, Copper oxide)

구리산화물은 높은 이론적 용량과 저렴한 가격으로 인해 전환반응을 하는 음극 소재로 활용 가능하다. Yuan 그룹은 구리 호일을 이용하여 만든 유연하고 다공성의 CuO nanorod arrys (CNAs)는 200 mA g^{-1}의 높은 전류 밀도에서도 640 mAh g^{-1}이 넘는 높은 용량을 보였으며, 실온에서 좋은 사이클 안정성을 보인

다 (Fig. 7).[49] 구리집전체는 나트륨이차전지용 음극집전체로 활용 가능하며 바인더를 이용한 슬러리 코팅 공정 없이 나트륨이온전지의 음극으로 직접 사용될 수 있다는 장점이 있다. Klein 그룹은 CuO를 전환반응 음극으로 하여 충방전 동안의 셀내 압력 변화 및 실시간 가스분석 (differential electrochemical mass spectrometry, DEMS)을 통해 전환반응 메커니즘을 분석하였다.[50]

2.3 금속황화물계 (MS_x, metal sulfide)

전이 금속 황화물계 물질도 전기화학적인 전환반응을 통해 나트륨 이온을 저장한다. 금속 황화물의 M-S 결합이 금속 산화물의 M-O 결합보다 약하기 때문에 반응속도 면에서 유리하게 나트륨과 전환반응을 한다.[51] 때문에 삽입과 탈리 과정에서 Na_2O보다 가역적인 Na_2S로 인해 부피 변화가 작고 초기 쿨롱 효율이 높아서 기계적 안정성이 향상된다.[3]

2.3.1 몰리브덴 황화물 (MoS_x, molybdenum sulfide)

MoS_2은 2-D open framework 구조로, 넓은 층간 간격 (~6.2 Å) 으로 인해 나트륨이온의 구조 내 확산 및 층간 삽입이 용이하다. MoS_2 의 formula unit 당 1.5개의 Na^+가 삽입되며, 전환반응이 일어나 Na_xMoS_2가 Na_xS와 Mo로 분해된다 (Fig. 8a).[41] MoS_2의 전환반응 ($MoS_2 + 4Na^+ + 4e^- \leftrightarrow 2Na_2S + Mo$)으로부터 생성된 Na_2S는 금속산화물의 전환반응으로 생성된 Na_2O보다 더 높은 전도도를 갖는다. 전환반응 동안의 전기화학적 활성을 최대화하기 위해 MoS_2 나노 구조의 도입을 통해 넓은 표면적, 빠른 나트륨이온의 확산, 용이한 전자 이동 경로를 제공할 수 있다. Ryu 그룹은 전기방사법을 이용해 다공성 구조의 덩굴 모양의 MoS_2 나노섬유를 합성하였으며 800 mAh g^{-1} 이상의 높은 가역 용량을 달성하였다 (Fig. 8b). *Ex-situ* TEM 및 XRD분석을 통해 나트륨과의 가역적인 전환반응 메커니즘을 규명하는데 성공하였다 (Fig. 8c). 황의 용해로 인한 사이클링 성능 저하를 줄이기 위해 MoS_2 나노섬유 전극에 TiO_2 보호층을 코팅하여 사이클링 성능 향상시켰다 (Fig. 8c).[40] Wang 그룹은 나트륨이차전지의 음극으로 MoS_2/C 나노구조를 합성하였다. 0.1 C에서 520 mAh g^{-1}의 가역 용량을 나타냈으며,

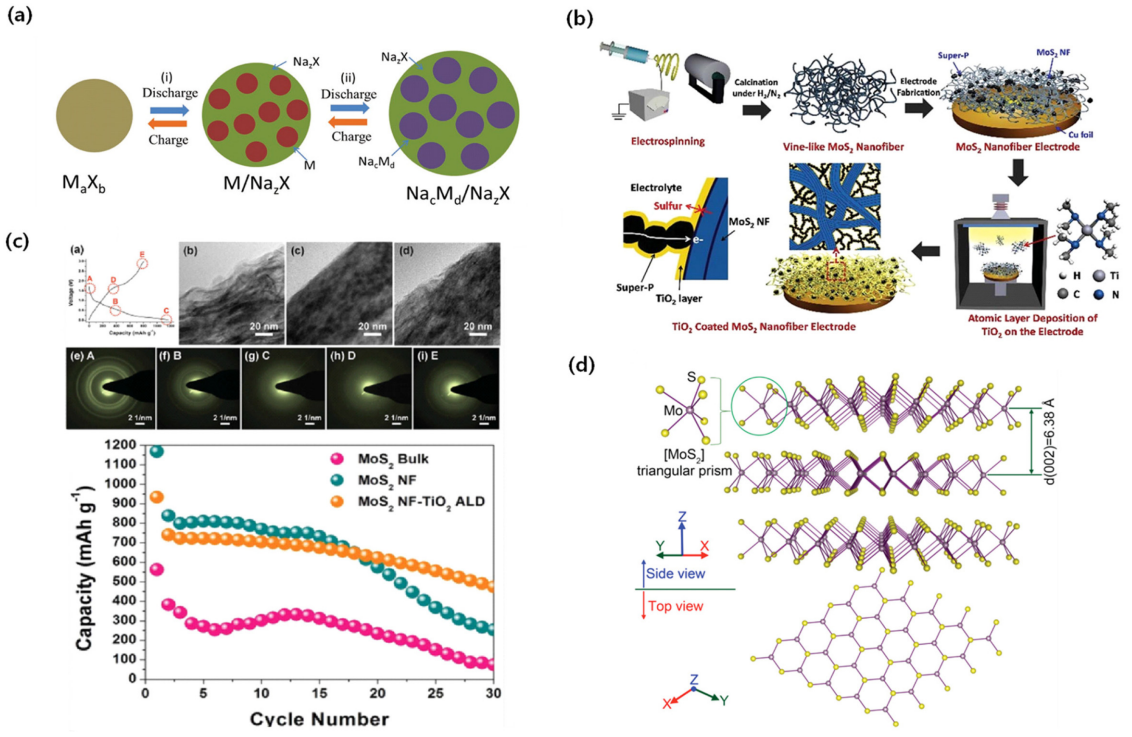

Fig. 8. (a) 나트륨 이온과의 전환반응 개략도[41] (b) TiO_2 가 코팅된 다공성 구조의 덩굴 모양의 MoS_2 나노섬유 전극의 구성도[40] (c) TiO_2 코팅된 덩굴 모양의 MoS_2 나노섬유 전극의 *ex-situ* TEM 이미지와 벌크 MoS_2, 덩굴 모양의 MoS_2 나노섬유 , TiO_2 코팅된 덩굴 모양의 MoS_2 나노섬유 전극의 사이클 특성 비교[40] (d) 얇은 두께와 MoS_2 결정 구조 내의 넓은 층간 간격을 가지는 박막형 MoS_2 나노시트[53]

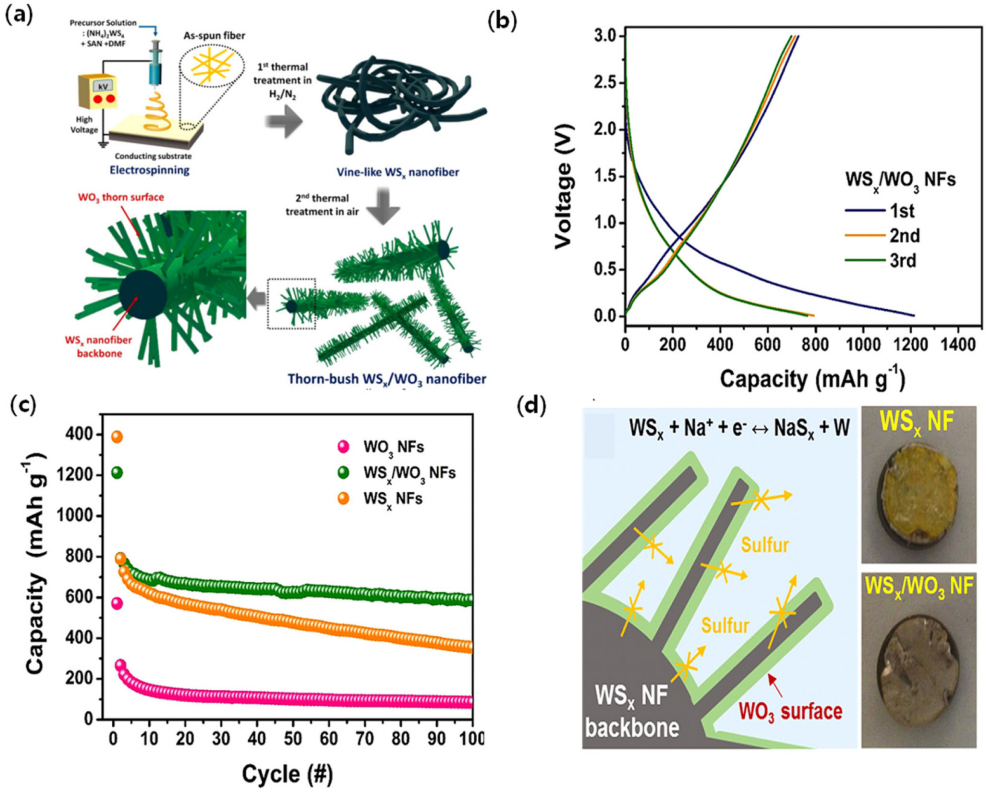

Fig. 9. (a) heterogeneous WS_x /WO_3 thorn-bush 나노섬유 합성 전략 개략도 (b) WS_x /WO_3 나노섬유의 충방전 곡선 (c) 100 mA g^{-1} 의 전류 밀도에서의 WS_x 나노섬유와 400, 500°C 에서 열처리 된 WS_x 나노섬유의 사이클 성능 (d) 셀 작동 동안의 반응 메커니즘 개략도와 Na 대극 사진 [57]

1 C에서 300사이클 동안 400 mAh g^{-1}을 유지하였다.[52] Wang 그룹은 초음파 박리 기술을 통해 합성한 박막형 MoS_2 나노시트를 합성하였다 (Fig. 8d). 10 nm의 얇은 두께와 MoS_2 결정 구조 내의 넓은 층간 간격으로 인해 나트륨 이온의 빠른 이동을 가능하여 530 mAh g^{-1}의 높은 가역 용량을 보였다.[53]

2.3.2. **텅스텐 황화물** (WS_x, tungsten sulfide)

텅스텐황화물 (WS_2)은 MoS_2와 유사한 층상 구조를 갖는 금속 황화물계 물질로 공유결합을 하며 약한 반데르발스 상호작용을 통해 2차원 층상 구조를 형성한다. WS_2의 층간 상호작용이 MoS_2보다 약하기 때문에 나트륨 이온의 층간 삽입이 쉽게 일어난다. 하지만 나트륨 이온의 삽입과 탈리가 일어난 동안 큰 부피 변화로 인해 낮은 사이클링 안정성을 보인다. 이러한 문제들을 보완하기 위해 최근 나노 구조의 WS_2와 그래핀 기반 복합체를 만들어 전기화학적인 성능을 향상시키고자 하는 연구가 이루어지고 있다.[54-56]

대표적인 연구결과로 Ryu 그룹은 나트륨 이온 전지에 대한 음극으로써 우수한 성능 (고용량, 긴 사이클)을 갖는 가시나무 덤불 형태의 heterogeneous tungsten sulfide-oxide(core-shell) 나노섬유를 합성하는데 성공하였다.[57] 전기 방사법 및 환원 분위기 하에서 열처리를 통해 WS_x ($2 \le x \le 3$, 비정질 WS_3 and 결정질 WS_2) 혼합 황화물 구조를 합성하는데 성공하였다. 황화물의 전환반응 동안 발생하는 황의 용해를 막기 위해 공기 중에서 짧은 2차 열처리를 통해 황화물 표면에 얇은 산화물 보호층을 형성하였다 (Fig. 9a). WS_x 나노섬유 표면 위에 랜덤 하게 자라난 가시 덤불들은 나트륨과 반응할 수 있는 더 많은 자리 (site)를 제공한다. Heterogeneous WS_x/WO_3 NF 전극은 791 $mAhg^{-1}$의 우수한 두번째 방전 용량 나타내며 (Fig. 9b), 원래의 WS_x NF 전극에 비해 향상된 사이클 성능을 보였다 (Fig. 9c). 그림 9d는 WS_x와 WS_x/WO_3 NF 전극의 셀 작동 후 얻은 대극 (counter electrode)의 나트륨 호일 이미지이다. WS_xNF의 나트

륨 전극은 전형적인 황의 성분을 나타내는 노란색을 띈 반면, WS_x/WO_3 NF 샘플에 대한 나트륨 전극에는 두드러지게 나타나지 않았다. 즉, WS_x 나노섬유 표면에 형성된 텅스텐산화물 보호 피막이 황의 분해를 효과적으로 완화시켜 수명 특성을 향상시켜 준다.

2.3.3. **코발트 황화물** (CoS_x, cobalt sulfide)

전이 금속 황화물들은 높은 이론 용량을 갖으며 전환 메커니즘을 통해 분자 당 다수의 나트륨 이온을 저장할 수 있다.[51] 최근 코발트 황화물 (CoS, CoS_2, Co_3S_4 etc.)을 이용하여 우수한 나트륨이차전지 음극 성능을 달성한 연구보고가 발표되었다.[41] 코발트 황화물은 이론적 나트륨 이온 저장 능력은 좋지만 낮은 전기 전도도와 사이클링 동안의 큰 부피 팽창/수축으로 인해 사이클링 안정성 및 고율 특성이 좋지 않다. 따라서 코발트 황화물을 그래핀과 같은 전도도가 높고 구조적으로 안정적인 물질과 결합하여 위와 같은 문제를 해결할 수 있다.[51]

Fu 그룹에서는 CoS_2와 CoS_2/multi-walled carbon nanotube (MWCNT)나노 복합체의 전기화학적 성능을 에테르와 일반적으로 쓰이는 카보네이트 기반 전해질에서 나트륨 저장 메커니즘에 대해 조사하였다 (Fig. 10).[58] CoS_2는 삽입과 탈리 과정에서 다음과 같이 나트륨을 저장한다.

$$CoS_2 + 4Na^+ + 4e^- \leftrightarrow Co + 2Na_2S$$

CoS_2와 CoS_2-MWCNT 전극은 비슷한 나트륨 저장 메커니즘을 보이지만 전기 화학적인 성능은 다르다. CoS_2-MWCNT 전극은 100사이클 후에 $NaCF_3SO_3$-DGM에서 568 mAh g^{-1}의 방전 용량을 갖지만 CoS_2 전극은 190 mAh g^{-1}로 차이를 보인다. CoS_2와 CoS_2-MWCNT 전극의 방전 반응 동안 방전생성물로 둘 다 Co와 Na_2S를 만든다. 그러나 방전 후 나트륨이 삽입된 CoS_2전극에서의 금속 Co는 뭉쳐있는 반면 나트륨이 삽입된 CoS_2-MWCNT 전극에서는 나노크기의 Co가 Na_2S 매트릭스에 많이 분산되어 있는 것을 관찰하였다. 그러므로 방전 과정 후에 형성된 나노크기의 금속 Co가 Na_2S 매트릭스에 균일하게 분포 되어있는 CoS_2-MWCNT가 더 나은 수명 특성을 보였다. 또한 탄소 첨가물로 MWCNTs를 사용하면 넓은 표면적을 갖는 3차원적인 전도성 네트워크를 형성하여 나트륨

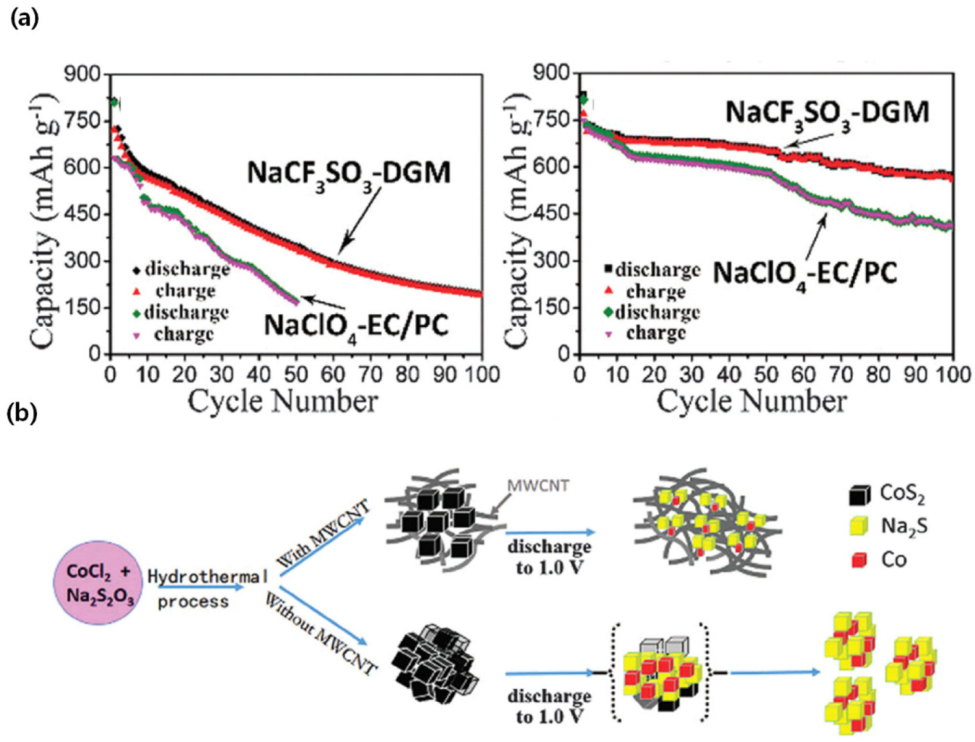

Fig. 10. (a) $NaCF_3SO_3$-DGM 내 CoS_2 와 CoS_2-MWCNT 전극의 방전 용량 비교 (b) CoS_2-MWCNT 와 CoS_2 의 방전 과정 후 형성된 전극 구조물 개략도[58]

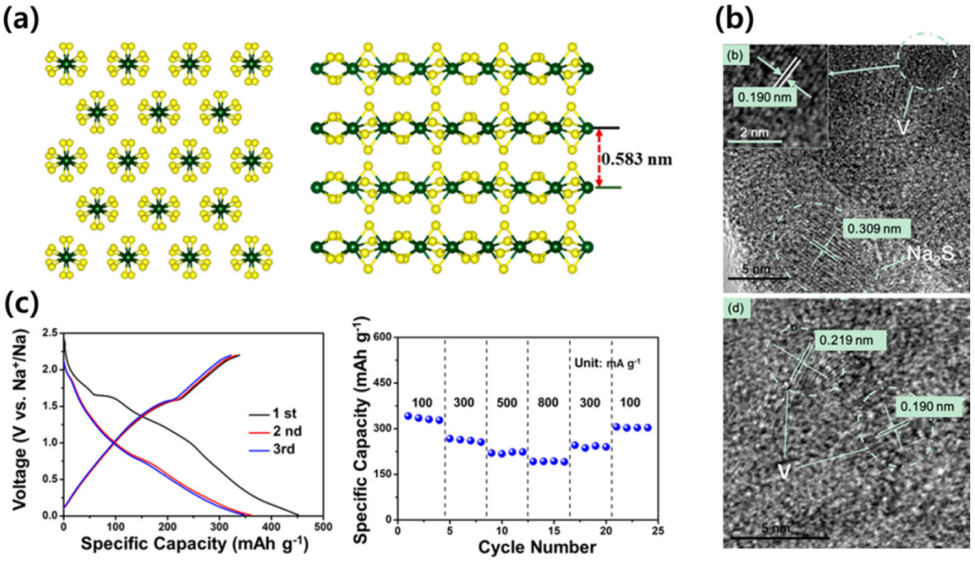

Fig. 11. (a) VS4. 구조물의 층간 간격과 top/ side view (b) 방전 후 NaS_2 의 생성을 보이는 VS4/rGO 전극의 HRTEM 이미지와 충전 후 V 의 생성을 통해 가역적 반응을 보이는 VS4/rGO 전극의 HRTEM 이미지 (c) VS4/rGO 전극의 초기 가역 용량과 고율 특성 [10)]

이온의 용이한 침투와 전해질의 확산을 촉진한다. 그 결과 CoS_2-MWNCT 전극은 93%의 높은 충방전 효율과 함께 826 mAh g^{-1}의 초기 방전 용량을 갖는다. 에테르 기반 전해질 (1 M $NaCF_3SO_3$-DGM)에서 100 사이클 동안 안정한 사이클 수명 특성을 갖는다.[58)]

2.3.4. **바나듐 황화물** (VS_x, vanadium sulfide)

VS_4는 V 원자에 S_2^{2-} 이합체가 근접하게 연결되어 있는 선형 사슬 화합물이다. VS_4는 약한 반데르발스 인력에 의해 느슨하게 쌓여있는 (loosely stacked framework) 독특한 구조를 갖고 있다. 사슬 간의 거리가 0.583 nm로 나트륨의 이온의 지름 (0.196 nm) 보다 넓으며 그로 인해 이온의 확산과 저장이 용이하다(Fig. 11a).[10)] VS_4/rGO에서 방전 시 나트륨이 삽입되는 동안 각기 다른 세 가지의 메커니즘을 따른다. 초기 방전 과정에서 나트륨 이온의 층간 삽입반응 ($VS_4 + x\ Na^+ + x\ e^- \rightarrow Na_xVS_4$)이 일어나며, 전환반응을 통해 Na_xVS_4가 새로운 상의 V와 Na_2S 분해된다. ($Na_xVS_4 + (8 - x)\ Na^+ + (8 - x)\ e^- \rightarrow 4Na_2S + V$) 이후 전기화학적인 반응은 Na_2S와 S 사이에 가역적인 전환반응 ($Na_2S \rightarrow S + 2Na^+ + 2e^-$)을 한다 (Fig. 11b). 전환반응으로 석출된 바나듐 금속 나노 입자는 비활성으로 남아있지만 전극의 전기전도도를 향상시킨다. 100 mA g^{-1}에서 362 mAh g^{-1} 의 가역 용량과 높은 고율 특성을 나타낸다 (Fig. 11C).

2.4 금속질화물계 (MN_x, metal nitride) **및 금속탄화물계** (MC_x, metal carbide)

Fe_2N, Mo_2N, Cu_3N와 같은 금속질화물계 및 Co_2C, CoC와 같은 금속탄화물계 화합물도 나트륨 저장을 위한 음극 소재로서 연구되어왔다.[41)] 하지만 앞서 언급한 대부분의 화합물들은 나트륨과의 전환반응이 활성물질 입자의 표면에서만 일어나기 때문에 이론 용량보다 훨씬 낮은 가역 용량을 나타낸다. 이와 같은 문제는 나노 구조 및 전도성 물질과의 복합화를 형성함으로써 전기화학적인 성능을 보완할 수 있다.[41)] Yang, Gao 그룹은 나트륨이차전지용 음극 소재로써 Mo_2C/N-doped carbon hierarchical nanowires를 합성하였으며, 50 및 200 mA g^{-1}의 전류 밀도에서 각각 381, 308 mAh g^{-1}의 가역 용량을 나타냈다.[59)]

2.5 기타 전환반응 복합소재

높은 에너지 밀도와 긴 수명을 갖는 음극 개발을 위해 전환-합금 복합 반응을 하는 많은 전이 금속 화합물들이 연구되고 있다.[5,41)] 전이 금속 산화물은 순차적인 전환-합금반응을 통해 나트륨과 반응한다. 첫 번째 방전 반응 동안 금속 산화물과 나트륨 사이의 전환반응이 일어나며, 산화나트륨과 전이 금속을 생성한다. 전환반응 후에 남아있는 금속 입자 (M = Si, Ge, Sn, Pb, Sb, and P)들은 나트륨 이온들과 합금반응을 통해 전이금속-나트륨 합금을 형성한다.[60)]

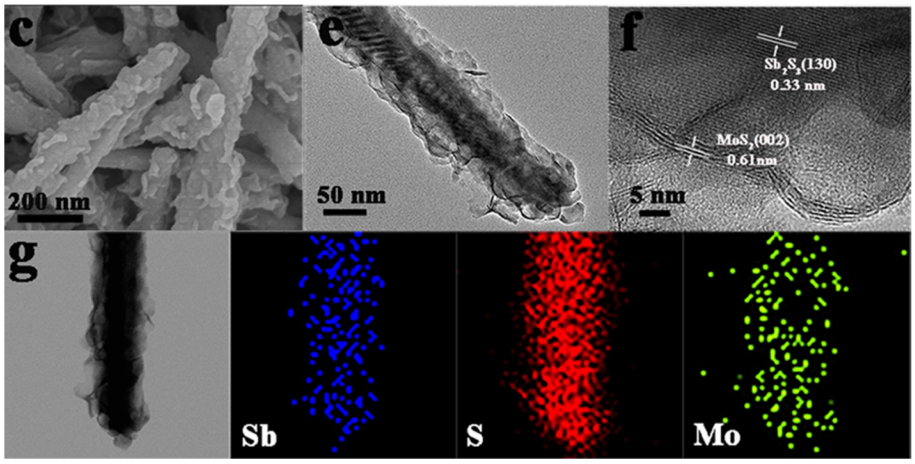

Fig. 12. Heterostructure 를 보이는 Sb_2S_3/MoS_2 전극의 SEM 이미지 , HR-TEM 이미지 , TEM 이미지와 원소 분포도.

Conversion reaction: $M\text{-}O_x + 2x\ Na^+ + 2x\ e^- \leftrightarrow M + x\ Na_2O$

Alloying reaction: $M + y\ Na^+ + y\ e^- \leftrightarrow Na_y\text{-}M$ alloy

다른 전환반응 복합소재로 Sb_2S_3/MoS_2,[6] SnS/SnO_2,[61] MoS_2/WS_2[62]와 같이 두 개의 서로 다른 물질을 이용한 헤테로 구조를 갖는 음극 소재들이 보고되었다. 물질 계면에서의 내부 전기장으로 인해 전하 이동을 수월하게 하고, 표면 반응을 활성화함으로써 전기 화학적인 성능을 향상시키기 위한 연구가 진행중이다. Sb_2S_3/MoS_2 전극은 100 mA g^{-1} 전류 밀도에서 701 mAh g^{-1}의 초기 가역 용량을 나타냈다 (Fig. 12). 동일 전류 밀도에서 100사이클 후에는 초기 성능의 80.1%를 유지한다.[6]

결 론

이차 전지의 응용범위가 점점 확대됨에 따라 대용량 에너지 저장 장치의 중요성이 커지고 있다. 이차전지에 대한 수요가 많아질수록 전지 단가에 대한 경제성확보는 이차전지 산업에서 경쟁력을 키우기 위한 해결책이 될 것으로 사료된다. 본 총설은 저가의 차세대 전지로 주목받고 있는 나트륨 이차 전지의 음극 소재들을 반응 메커니즘에 따라 비교하였으며 그 중에서 전환반응으로 구동되는 음극 소재들을 종류별로 소개하였다. 전환반응 음극 소재는 층간 삽입반응 음극 소재보다 많은 수의 나트륨 이온을 많이 저장할 수 있어 고 용량을 가질 수 있으며, 금속 합금반응보다는 상대적으로 부피 변화가 적어 안정적인 충방전 사이클이 가능하여 차세대 나트륨이차전지용 음극 소재로써 큰 매력을 지니고 있다. 향후 이러한 나트륨이차전지용 전환반응 음극 소재를 상용화하기 위해서는 보다 다양한 전환반응 소재후보군을 연구하고 고 기능성 복합화를 통해 소재의 고성능화를 달성해야 할 것으로 사료된다.

감사의 글

This research was supported by Korea Evaluation Institute of Industrial Technology(KEIT) grant funded by the Korea government(MOTIE) (No. 10077594). This work was also supported by the National Research Foundation of Korea(NRF) grant funded by the Korea government(MSIT) (2018R1A5A 1025224).

참고문헌

1. Chu, S., Cui, Y. & Liu, N. The path towards sustainable energy. *Nature Materials* **16**, 16-22 (2017).
2. Larcher, D. & Tarascon, J. M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. *Nature Chemistry* **7**, 19-29 (2014).
3. Hwang, J.-Y., Myung, S.-T. & Sun, Y.-K. Sodium-ion batteries: present and future. *Chemical Society Reviews* **46**, 3529-3614 (2017).
4. Li, T. *et al.* In Situ Grown Fe2O3 Single Crystallites on Reduced Graphene Oxide Nanosheets as High Performance Conversion Anode for Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl Mater Inter* **9**, 19900-19907 (2017).
5. Hu, M. *et al.* Reversible Conversion-Alloying of Sb2O3

as a High-Capacity, High-Rate, and Durable Anode for Sodium Ion Batteries. *ACS Appl Mater Inter* **6**, 19449-19455 (2014).
6. Zhang, Z. *et al.* Facile synthesis of Sb_2S_3/MoS_2 heterostructure as anode material for sodium-ion batteries. *Nanotechnology* **29**, 335401 (2018).
7. Jiang, Y. *et al.* Transition metal oxides for high performance sodium ion battery anodes. *Nano Energy* **5**, 60-66 (2014).
8. Slater, M. D., Kim, D., Lee, E. & Johnson, C. S. Sodium-Ion Batteries. *Adv Funct Mater* **23**, 947-958 (2013).
9. Wen, Y. *et al.* Expanded graphite as superior anode for sodium-ion batteries. *Nat Commun* **5** (2014).
10. Sun, R. *et al.* Vanadium Sulfide on Reduced Graphene Oxide Layer as a Promising Anode for Sodium Ion Battery. *Acs Appl Mater Inter* **7**, 20902-20908 (2015).
11. Luo, W. *et al.* Na-Ion Battery Anodes: Materials and Electrochemistry. *Accounts Chem Res* **49**, 231-240 (2016).
12. Zhao, Q., Lu, Y. & Chen, J. Advanced Organic Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *Adv Energy Mater* **7**, 1601792 (2017).
13. Wang, L. *et al.* Metal oxide/graphene composite anode materials for sodium-ion batteries. *Energy Storage Mater* **16**, 434-454 (2019).
14. Kubota, K. & Komaba, S. Review—Practical Issues and Future Perspective for Na-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **162**, A2538-A2550 (2015).
15. Yoo, H. D., Markevich, E., Salitra, G., Sharon, D. & Aurbach, D. On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion. *Mater Today* **17**, 110-121 (2014).
16. Hou, H., Qiu, X., Wei, W., Zhang, Y. & Ji, X. Carbon Anode Materials for Advanced Sodium-Ion Batteries. *Adv Energy Mater* **7**, 1602898 (2017).
17. Yang, J., Zhou, X., Wu, D., Zhao, X. & Zhou, Z. S-Doped N-Rich Carbon Nanosheets with Expanded Interlayer Distance as Anode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Advanced Materials* **29**, 1604108 (2017).
18. Jian, Z. *et al.* Insights on the Mechanism of Na-Ion Storage in Soft Carbon Anode. *Chemistry of Materials* **29**, 2314-2320 (2017).
19. Cao, Y. *et al.* Sodium Ion Insertion in Hollow Carbon Nanowires for Battery Applications. *Nano Letters* **12**, 3783-3787 (2012).
20. Chen, C. *et al.* Na+ intercalation pseudocapacitance in graphene-coupled titanium oxide enabling ultra-fast sodium storage and long-term cycling. *Nat Commun* **6** (2015).
21. Xiong, H., Slater, M. D., Balasubramanian, M., Johnson, C. S. & Rajh, T. Amorphous TiO2 Nanotube Anode for Rechargeable Sodium Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2**, 2560-2565 (2011).
22. Wu, L. *et al.* Unfolding the Mechanism of Sodium Insertion in Anatase TiO2Nanoparticles. *Adv Energy Mater* **5**, 1401142 (2015).
23. Xu, H. *et al.* Boosting sodium storage properties of titanium dioxide by a multiscale design based on MOF-derived strategy. *Energy Storage Mater* **17**, 126-135 (2019).
24. Hwang, J.-Y. *et al.* Carbon-Free TiO2 Microspheres as Anode Materials for Sodium Ion Batteries. *Acs Energy Lett*, 494-501 (2019).
25. Wahid, M., Puthusseri, D., Gawli, Y., Sharma, N. & Ogale, S. Hard Carbons for Sodium-Ion Battery Anodes: Synthetic Strategies, Material Properties, and Storage Mechanisms. *ChemSusChem* **11**, 506-526 (2018).
26. Irisarri, E., Ponrouch, A. & Palacin, M. R. Review—Hard Carbon Negative Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries. *J Electrochem Soc* **162**, A2476-A2482 (2015).
27. Dou, X. *et al.* Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry. *Mater Today* (2019).
28. Prabakar, S. J. R., Jeong, J. & Pyo, M. Nanoporous hard carbon anodes for improved electrochemical performance in sodium ion batteries. *Electrochim Acta* **161**, 23-31 (2015).
29. Balogun, M.-S., Luo, Y., Qiu, W., Liu, P. & Tong, Y. A review of carbon materials and their composites with alloy metals for sodium ion battery anodes. *Carbon* **98**, 162-178 (2016).
30. Luo, W. *et al.* Low-Surface-Area Hard Carbon Anode for Na-Ion Batteries via Graphene Oxide as a Dehydration Agent. *Acs Appl Mater Inter* **7**, 2626-2631 (2015).
31. Wang, L. P., Yu, L., Wang, X., Srinivasan, M. & Xu, Z. J. Recent developments in electrode materials for sodium-ion batteries. *J Mater Chem A* **3**, 9353-9378 (2015).
32. Chevrier, V. L. & Ceder, G. Challenges for Na-ion Negative Electrodes. *J Electrochem Soc* **158**, A1011 (2011).
33. Kim, S.-W., Seo, D.-H., Ma, X., Ceder, G. & Kang, K. Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries: Potential Alternatives to Current Lithium-Ion Batteries. *Adv Energy Mater* **2**, 710-721 (2012).
34. Rudola, A., Saravanan, K., Mason, C. W. & Balaya, P. Na2Ti3O7: an intercalation based anode for sodium-ion battery applications. *Journal of Materials Chemistry A* **1**, 2653 (2013).
35. Li, Z., Ding, J. & Mitlin, D. Tin and Tin Compounds for Sodium Ion Battery Anodes: Phase Transformations and Performance. *Accounts of Chemical Research* **48**, 1657-1665 (2015).
36. Kim, Y., Ha, K.-H., Oh, S. M. & Lee, K. T. High-Capacity Anode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Chemistry - A European Journal* **20**, 11980-11992 (2014).
37. Xiao, L. *et al.* High capacity, reversible alloying reactions in SnSb/C nanocomposites for Na-ion battery applications. *Chem Commun* **48**, 3321 (2012).

38. Edison, E., Sreejith, S., Lim, C. T. & Madhavi, S. Beyond intercalation based sodium-ion batteries: the role of alloying anodes, efficient sodiation mechanisms and recent progress. *Sustain Energ Fuels* **2**, 2567-2582 (2018).
39. Chen, L. *et al.* Readiness Level of Sodium-Ion Battery Technology: A Materials Review. *Adv Sustain Syst* **2**, 1700153 (2018).
40. Ryu, W.-H., Jung, J.-W., Park, K., Kim, S.-J. & Kim, I.-D. Vine-like MoS2anode materials self-assembled from 1-D nanofibers for high capacity sodium rechargeable batteries. *Nanoscale* **6**, 10975-10981 (2014).
41. Wu, C., Dou, S.-X. & Yu, Y. The State and Challenges of Anode Materials Based on Conversion Reactions for Sodium Storage. *Small* **14**, 1703671 (2018).
42. Hasa, I., Verrelli, R. & Hassoun, J. Transition metal oxide-carbon composites as conversion anodes for sodium-ion battery. *Electrochim Acta* **173**, 613-618 (2015).
43. Liu, X. *et al.* Fe_2O_3 -reduced graphene oxide composites synthesized via microwave-assisted method for sodium ion batteries. *Electrochim Acta* **166**, 12-16 (2015).
44. Li, D., Zhou, J., Chen, X. & Song, H. Amorphous Fe2O3/Graphene Composite Nanosheets with Enhanced Electrochemical Performance for Sodium-Ion Battery. *Acs Appl Mater Inter* **8**, 30899-30907 (2016).
45. Liu, Y. *et al.* Mesoporous Co 3 O 4 sheets/3D graphene networks nanohybrids for high-performance sodium-ion battery anode. *J Power Sources* **273**, 878-884 (2015).
46. Rahman, M. M., Glushenkov, A. M., Ramireddy, T. & Chen, Y. Electrochemical investigation of sodium reactivity with nanostructured Co3O4 for sodium-ion batteries. *Chem. Commun.* **50**, 5057-5060 (2014).
47. Santangelo, S. *et al.* Electro-spun Co_3O_4 anode material for Na-ion rechargeable batteries. *Solid State Ionics* **309**, 41-47 (2017).
48. Li, H.-H. *et al.* Shale-like Co3O4 for high performance lithium/sodium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* **4**, 8242-8248 (2016).
49. Yuan, S. *et al.* Engraving Copper Foil to Give Large-Scale Binder-Free Porous CuO Arrays for a High-Performance Sodium-Ion Battery Anode. *Adv Mater* **26**, 2273-2279 (2014).
50. Klein, F., Pinedo, R., Berkes, B. B., Janek, J. & Adelhelm, P. Kinetics and Degradation Processes of CuO as Conversion Electrode for Sodium-Ion Batteries: An Electrochemical Study Combined with Pressure Monitoring and DEMS. *The Journal of Physical Chemistry C* **121**, 8679-8691 (2017).
51. Zhou, Q. *et al.* Co3S4@polyaniline nanotubes as high-performance anode materials for sodium ion batteries. *J Mater Chem A* **4**, 5505-5516 (2016).
52. Wang, J. *et al.* An Advanced MoS2/Carbon Anode for High-Performance Sodium-Ion Batteries. *Small* **11**, 473-481 (2015).
53. Su, D., Dou, S. & Wang, G. Ultrathin MoS2Nanosheets as Anode Materials for Sodium-Ion Batteries with Superior Performance. *Adv Energy Mater* **5**, 1401205 (2015).
54. Liu, Y. *et al.* WS2Nanowires as a High-Performance Anode for Sodium-Ion Batteries. *Chemistry - A European Journal* **21**, 11878-11884 (2015).
55. Choi, S. H. & Kang, Y. C. Sodium ion storage properties of WS2-decorated three-dimensional reduced graphene oxide microspheres. *Nanoscale* **7**, 3965-3970 (2015).
56. Wang, X. *et al.* (002)-oriented WS2 with high crystalline with enhanced capacity as anode material for sodium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds* **696**, 22-27 (2017).
57. Ryu, W.-H. *et al.* Heterogeneous WSx/WO3 Thorn-Bush Nanofiber Electrodes for Sodium-Ion Batteries. *Acs Nano* **10**, 3257-3266 (2016).
58. Shadike, Z., Cao, M.-H., Ding, F., Sang, L. & Fu, Z.-W. Improved electrochemical performance of CoS2–MWCNT nanocomposites for sodium-ion batteries. *Chem Commun* **51**, 10486-10489 (2015).
59. Li, X. *et al.* Mo 2 C/N-doped carbon nanowires as anode materials for sodium-ion batteries. *Materials Letters* **194**, 30-33 (2017).
60. Kim, J.-H. & Kim, D. K. Conversion-Alloying Anode Materials for Na-ion Batteries: Recent Progress, Challenges, and Perspective for the Future. *Journal of the Korean Ceramic Society* **55**, 307-324 (2018).
61. Zheng, Y. *et al.* Boosted Charge Transfer in SnS/SnO2 Heterostructures: Toward High Rate Capability for Sodium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie* **128**, 3469-3474 (2016).
62. Hong, X. *et al.* Ultrafast charge transfer in atomically thin MoS2/WS2 heterostructures. *Nat Nanotechnol* **9**, 682-686 (2014).