Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 22, No. 1, 2019, 36-42
https://doi.org/10.5229/JKES.2019.22.1.36

pISSN 1229-1935
eISSN 2288-9000

화학적 식각을 통해 제조한 리튬이온 이차전지용 고용량 다공성 주석후막 음극

김해빈[1] · 이평우[2] · 이동근[2] · 오지선[2] · 류지헌[1,*]

[1]한국산업기술대학교 지식기반기술·에너지대학원
[2]한국산업기술대학교 생명화학공학과

(2019년 2월 4일 접수 : 2019년 2월 6일 수정 : 2019년 2월 15일 채택)

Macroporous Thick Tin Foil Negative Electrode via Chemical Etching for Lithium-ion Batteries

Hae Been Kim[1], Pyung Woo Lee[2], Dong Geun Lee[2], Ji Seon Oh[2], and Ji Heon Ryu[1,*]

[1]*Graduate School of Knowledge-Based Technology and Energy, Korea Polytechnic University, 237 Sangidaehak-ro, Siheung-si, Gyeonggi-do, 15073, Korea*
[2]*Department of Chemical Engineering and Biotechnology, Korea Polytechnic University, 237 Sangidaehak-ro, Siheung-si, Gyeonggi-do, 15073, Korea*

(Received February 4, 2019 : Revised February 6, 2019 : Accepted February 15, 2019)

초 록

두께가 52 μm의 주석필름을 고농도의 질산을 사용한 화학적 식각과정을 거쳐서 리튬이온 이차전지용 고용량 음극인 다공성 주석후막을 제조하였다. 다공성 주석필름은 반응면적이 증가하게 되어 리튬과의 합금화 반응에 대한 과전압이 감소하였으며, 동시에 충방전 시의 부피변화에 대응할 수 있는 공간이 확보되었다. 또한, 이러한 다공성 주석후막 전극은 바인더 및 도전재의 사용이 필요하지 않기 때문에 실질적으로 더욱 큰 에너지 밀도의 구현이 가능하다. 식각용액에서의 질산농도가 증가할 수록 주석필름의 식각되는 정도가 증가하여 주석의 무게와 두께가 더욱 감소하였다. 3 *M* 농도 이상의 질산에서 주석필름의 식각이 효과적으로 진행되었으나, 5 *M* 농도에서는 식각속도가 더욱 증가하여 60초 내에 대부분의 주석이 용출되어 회수할 수 없었다. 4 *M* 농도의 질산용액에서 식각한 경우에는 두께는 40.3%가 감소하며 무게는 48.9%가 감소된 다공성 구조가 형성되었다. 주석필름의 식각되는 정도가 증가함에 따라 전기화학적 활성이 증가하게 되어 리튬 저장에 대한 가역용량이 증가하였으며, 4 *M* 농도에서 식각한 주석필름의 경우에는 650 mAh/g의 가역용량을 나타내었으며, 안정적인 사이클 특성을 나타내어 주석분말을 사용하여 기존의 전극제조 방법으로 제조한 경우보다 향상된 사이클 성능을 나타내었다.

Abstract : A macroporous Sn thick film as a high capacity negative electrode for a lithium ion secondary battery was prepared by using a chemical etching method using nitric acid for a Sn film having a thickness of 52 μm. The porous Sn thick film greatly reduced the over-voltage for the alloying reaction with lithium by the increased reaction area. At the same time. The porous structure of active Sn film plays a part in the buffer and reduces the damage by the volume change during cycles. Since the porous Sn thick film electrode does not require the use of the binder and the conductive carbon black, it has substantially larger energy density. As the concentration of nitric acid in

*E-mail: ryujh@kpu.ac.kr

etching solution increased, the degree of the etching increased. The etching of the Sn film effectively proceeded with nitric acid of 3 *M* concentration or more. The porous Sn film could not be recovered because the most of Sn was eluted within 60 seconds by the rapid etching rate in the 5 *M* nitric acid. In the case of etching with 4 *M* nitric acid for 60 seconds, the appropriate porous Sn film was formed with 48.9% of weight loss and 40.3% of thickness change during chemical acid etching process. As the degree of etching of Sn film increased, the electrochemical activity and the reversible capacity for the lithium storage of the Sn film electrode were increased. The highest reversible specific capacity of 650 mAh/g was achieved at the etching condition with 4 *M* nitric acid. The porous Sn film electrode showed better cycle performance than the conventional electrode using a Sn powder.

Keywords: Porous Sn Thick Film, Nitric Acid, Chemical Etching, Lithium-Ion Batteries

1. 서 론

이차전지 시장은 휴대용 전원에 이어 전기자동차 및 전력 저장용 시장의 성장과 함께 크게 확대되고 있다. 이러한 이차전지 시장은 높은 에너지 밀도를 가지는 리튬이온 이차전지가 주도하고 있다. 더욱 향상된 성능의 이차전지의 개발은 지속적으로 요구되고 있으며, 이를 위하여 더욱 큰 용량을 지닌 새로운 전극소재에 관심이 집중되고 있다.[1] 특히 음극 활물질로는 흑연계 재료가 대부분 사용되어 왔으나, 흑연이 가지는 제한된 372 mAh/g의 이론용량을 넘어서는 주석(Sn) 및 실리콘(Si) 등의 합금계 음극소재가 그 후보군으로 꾸준히 연구되어 오고 있다.[2-6] 이러한 합금계 음극소재의 경우에는 리튬과 합금화 반응을 통하여 전하를 저장하는데, 이 과정에서 충전과 방전 사이에 큰 부피변화가 발생하기 때문에 이로 인하여 전극의 수명이 빠르게 열화하는 문제가 상업적인 활용에 있어서 가장 큰 장애가 되고 있다.[7]

이를 극복하기 위하여 다양한 해결방법이 제시되어 오고 있으나, 그 중에서 주요한 방법 중의 하나가 다공성 구조를 지니는 전극을 구성하여 부피변화 시에 발생할 수 있는 열화를 억제하는 방법으로 그 수명이 크게 향상됨이 보고되었다. 다공성 구조의 전극을 제조하는 방법은 다공성 구조체를 기반으로 전극을 제조하는 방법,[8,9] 다공성 활물질을 직접 합성하는 방법,[10-12] 그리고 합금계 활물질을 식각하는 방법[13-17] 등을 사용하여 제조하는 방법들이 보고되어 있다. 특히 실리콘계 소재를 화학적으로 식각하여 다공성 구조로 제조하는 방법은 많은 연구가 이루어졌다.[13-17]

본 연구는 주석필름을 질산으로 화학적 식각하여 다공성 구조의 주석후막을 제조하였으며, 이를 통하여 리튬이온 이차전지용 고용량 음극으로 사용하고자 하였다. 다공성 구조의 주석후막 전극의 경우에는 반응면적의 증가로 전기화학적 활성을 향상시킬 수 있으며, 동시에 전극 내부에 공간을 확보하여 부피변화 시에 완충작용을 기대할 수 있을 것이다. 또한, 이와 같은 필름형태로 제조된 전극은 활물질 이외의 비활성인 바인더 및 카본블랙은 물론 가능한 경우에는 집전체도 사용하지 않을 수 있기 때문에 좀 더 높은 에너지 밀도를 가질 수 있고, 주석끼리의 직접적인 연결을 통해 구성된 전극구조는 안정적인 성능을 나타낼 수 있을 것이다.[18-21] 이전의 연구를 통하여 리튬과 먼저 반응시킨 주석필름을 물과 반응시켜서 리튬을 급격하게 제거하여 다공성 구조의 주석전극을 제조하였을 때, 전기화학적 성능이 향상되는 것을 보고하였으나,[18] 본 연구에서는 화학적 식각을 이용하여 좀 더 간편하고 빠른 과정으로 다공성 구조의 주석후막 전극을 제조하고자 하였다.

2. 실 험

다공성 주석전극은 두께 52 μm의 주석필름(Goodfellows, > 99.9%)을 다양한 농도의 질산(HNO_3, 대정)용액에 담가서 화학적 식각을 진행하였다. 질산 수용액의 농도(1, 2, 3, 4, 5 *M*)를 다르게 하여 60초 동안 각 농도 별로 진행하였다. 식각이 완료되면 주석필름을 꺼내어 증류수로 세척하고, 식각된 주석필름을 직경 11 mm의 펀치로 절단하여 전극으로 사용하였다. 이후 SERON사의 AIS1800C 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)과 3차원 형상분석이 가능한 HUVITZ사의 HRM330 광학현미경을 통하여 식각된 전극의 표면을 관찰하여 기공의 크기와 형태를 확인하였다.

다공성 주석필름 전극과의 성능을 비교하기 위한 주석 입자를 사용하여 기존의 방식으로 전극을 제조하였다. 주석 입자(Tin powders, 10 μm, Sigma-Aldrich)를 도전재인 카본블랙(Super-P)과 바인더인 Li-PAA(lithium polyacrylate)를 8:1:1의 질량비로 사용하고, 증류수와 혼합하여 슬러리를 제조한 후에 집전체인 Cu 포일 위에 코팅하여 제조하였다.

다공성 주석후막 음극의 전기화학적 성능을 평가하기 위해서 금속 리튬을 반대전극으로 사용하여 반쪽전지(2032 코인셀, Hohsen)를 제조하였다. 전해액은 1.0 *M* $LiPF_6$를 EC(ethylene carbonate)와 EMC(ethylmethyl carbonate)를 3:7의 부피비로 혼합한 용매에 녹여서 사용하였다. 또한 2 wt%의 VC(vinylene carbonate)를 추가하였다. 분리막은 폴리프로필렌(C2400, Celgard)을 사용하였으며, 전지조립에 대한 전 과정은 Ar 가스로 채워진 비활성 분위기의 글러브 박스 내에서 진행되었다. 제작된 Cell의 전기화학적 성능의 평가는 WonATech 사의 WBCS 3000 충방전기를 사용하여 진행하였으며, 25°C의 상온조건에서 전압 범위는 1.2 V ~ 0.0 V (*vs.* Li/Li^+)의 전압 범위에서 50 mA/g의 정전류 조건으로 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

주석필름을 농도가 다른 질산 수용액에서 각각 식각한 후의 무게감소와 두께감소를 측정하여 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 질산의 농도가 비교적 낮은 1 *M* 농도의 질산 수용액에서는 60초 동안 식각한 이후에 무게는 2.4% 감소하였고, 두께의 변화는 나타나지 않아서 거의 식각되지 않은 것으로 나타났다. 이는 Sn^{2+}와 Sn^{4+}의 표준환원전위가 각각 -0.136 V 와 +0.151 V (*vs.* SHE) 정도로 비교적 높은 값을 가지고 있어 산화가 쉽게 일어나기 어렵기 때문이다.[22,23] 질산의 농도를 2 *M*로 높이는 경우에는 8.5%의 무게변화와 5.7%의 두께변화가 발생하여 식각반응이 점차 활성화되기 시작하였으며, 질산이 3 *M* 농도 이상에서부터 뚜렷한 변화가 관찰되었다. 3 *M*의 질산 수용액을 사용하여 식각하는 경우에는 28.4%의 무게감소와 15.3%의 두께감소가 발생하였고, 4 *M*의 경우는 48.9%의 무게감소와 40.3%의 두께감소가 나타났다. 하지만, 5 *M*까지 농도를 증가시키면 60초 내에 대부분의 주석필름이 산 용액으로 용출되어 형상이 붕괴되어 회수가 불가능할 정도로 식각이 빠르게 발생하였다.

농도에 따른 다공성 주석후막의 형상을 광학현미경과 주사전자현미경으로 관찰하였다. 먼저, 광학현미경으로 식각 전 주석필름(Fig. 2a) 및 식각 후의 주석필름(Fig. 2b~d)을 500배로 측정한 사진을 각각 나타내었다. 식각 전에는 결정립계(grain boundary)외에는 굴곡이 없이 평평한 형태를 지니고 있었으나, 2 *M* 농도의 질산에서 식각된 주석필름의 경우에는 수 마이크로 크기의 작은 틈새들이 전면에 고르게 생성되었으며, 질산의 농도가 증가하게 되자 식각된 정도가 증가하게 되어 질산필름 표면에 수십 마이크로미터 크기의 굴곡의 생성이 관찰되었다. 이를 조금 더 자세하게 파악하기 위해 주사전자현미경을 이용하여 3,000배로

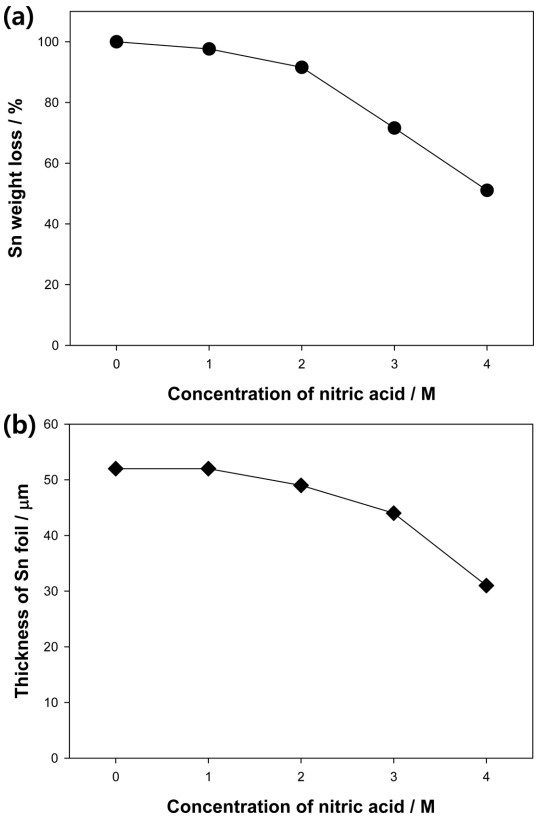

Fig. 1. (a) The weight loss ratio and (b) thickness change of thick Sn film after chemical etching according to the concentration of nitric acid.

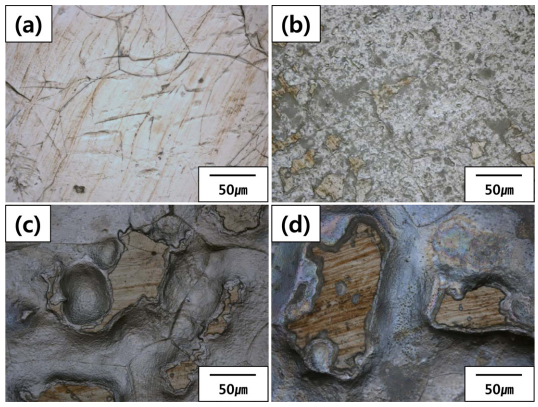

Fig. 2. Optical microscope images of the chemically-etched Sn foils for 60 seconds: (a) pristine, (b) 2 *M* HNO_3, (c) 3 *M* HNO_3, and (d) 4 *M* HNO_3.

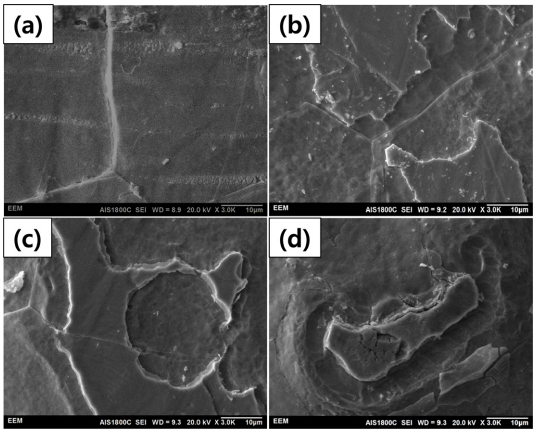

Fig. 3. FE-SEM images of the chemically-etched Sn foils for 60 seconds: (a) pristine, (b) 2 *M* HNO_3, (c) 3 *M* HNO_3, and (d) 4 *M* HNO_3.

측정한 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 광학현미경에서 얻어진 결과와 마찬가지로 식각 전의 평평한 구조에서 질산의 농도가 증가할 수록 깊게 패인 형태가 나타나고 있음을 확인하였다. 식각용액에서 질산의 농도가 증가하게 되면 넓은 면적의 기공이 깊게 형성되는 것으로 나타났다. 기공의 깊이를 파악하기 위하여 3차원 형상분석이 가능한 광학현미경을 이용하여 표면조도를 측정하여 Fig. 4에 나타냈었다. 질산 수용액의 농도가 2 *M*인 경우에는 좁고 얕은 기공이 발달되어 있으며 깊이는 약 1.5 μm 정도의 깊이를 지닌 기공이 생성되었음을 확인하였다. 반면에 질산의 농도가 3 *M*이 되면 기공의 폭은 크게 증가하지만 깊이의 증가는 크지 않아서 평균 2.0 μm 정도의 기공이 넓은 폭과 완만한 곡률을 지닌 형태로 생성되었다. 질산의 농도를 4 *M*까지 높이고 60초간 식각하게 되면 폭과 깊이가 증가하면서 약 7.0 μm 정도로 넓고 깊게 형성된 거대기공(macropore)을 지니게 된다. 질산의 농도가 증가할 수록 점차 넓고 깊은 형태의 기공이 형성되었다. 이는 산을 이용한 습식식각(wet etching)의 경우는 등방성 식각(isotropic etching)이 주로 발생하기 때문에 넓고 평평한 형태의 식각이 발생하게 된다. 질산의 농도가 작을 때에는 작은 기공들이 다수가 발생하였으나, 식각의 정도가 증가하면서 넓고 깊은 채널로 점차 확장되는 형태를 취하는 것으로 파악된다.

이와 같이 식각된 주석후막을 전극으로 사용하여 제조한 반쪽전지의 전기화학적 특성을 평가하였다. 이 과정에서 별도의 전극공정이 필요하지 않으며, 식각된 주석필름을 일정한 크기로 절단하는 과정만으로 전극이 준비되었다. 식각공정 이전에는 주석필름의 두께가

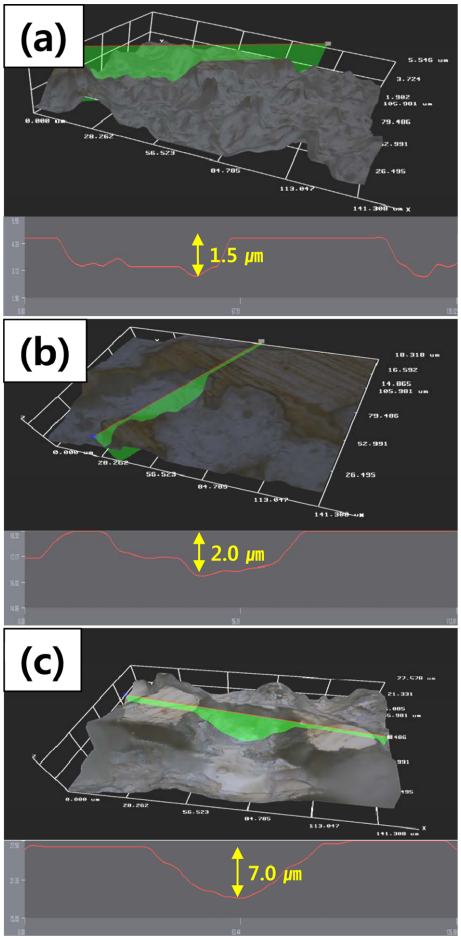

Fig. 4. 3D-profiles from optical microscope of the chemically-etched Sn foils for 60 seconds: (a) 2 *M* HNO_3, (b) 3 *M* HNO_3, and (c) 4 *M* HNO_3.

52 μm로 두꺼운데 비하여 반응면적이 충분하지 않기 때문에 리튬과의 반응이 발생하기 어렵다. Fig. 5a에 나타낸 전압곡선을 보게 되면, 첫 번째 충전과정에서 리튬과의 합금화 반응(alloying reaction)에 의한 용량이 90 mAh/g 밖에 나타나지 않으며, 방전과정에서 비합금화 반응(dealloying reaction)으로 나타나는 가역용량은 22 mAh/g으로 거의 용량이 발현되지 않음을 확인하였다. 식각공정의 질산 농도가 증가함에 따라 기공이 넓어지고 깊어지기 때문에 반응면적이 증가하게 되면서 전기화학적으로 반응이 용이하게 되어 활성이 증가하면서 용량이 증가하게 된다. 질산의 농도가 각각 2, 3, 4 *M*로 높여서 식각하여 제조한 전극의 경우에 가역용량은 각각 51, 519, 650 mAh/g으로 점차 증가하게 된다. 또한 충전 및 방전과정에서

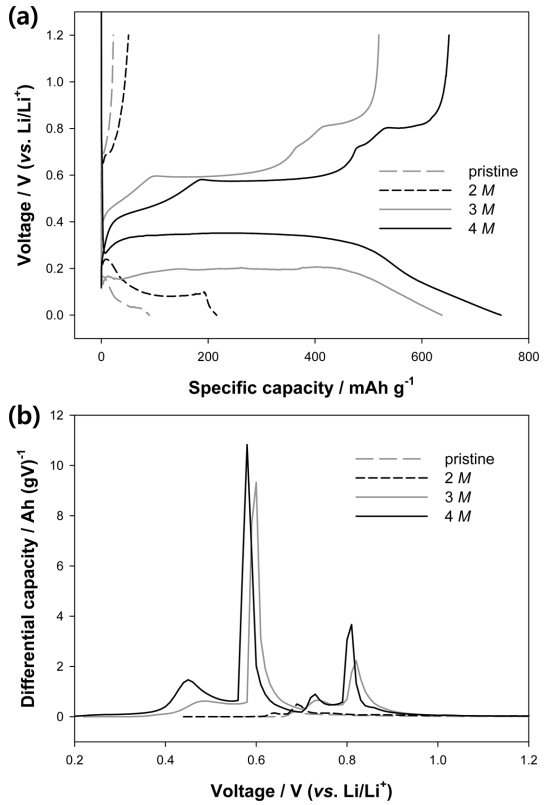

Fig. 5. (a) The galvanostatic charge/discharge voltage profiles and (b) the differential discharge capacity plots at first cycle obtained from Li/Sn-film half-cells.

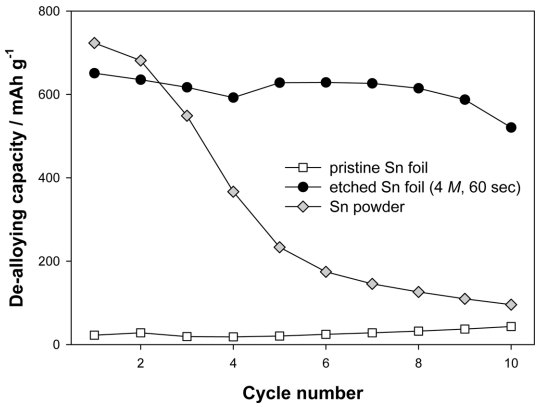

Fig. 6. The dealloying (discharge) capacity delivered by Li/Sn-film and Li/Sn-powder half-cells.

과전압이 크게 감소함을 알 수 있다. 가장 우수한 용량을 나타내는 질산 4 *M* 농도에서 제조한 다공성 주석후막 음극의 경우에 과전압도 가장 작으며 충방전 시의 용량도 가장 크게 나타났다. 이를 좀 더 정확히 파악하기 위하여 첫 사이클의 방전곡선에 대한 용량 차분곡선(differential capacity plot)을 Fig. 5b에 나타내었다. 4 *M* 농도에서 식각된 전극이 가장 과전압이 작았으며, 0.4 V 부근에서 먼저 반응이 시작되었다. 3 *M* 농도에서 식각된 전극도 유사한 전압 대에서 반응이 시작되었으나, 피크의 위치로 파악해 보면 약 20 mV 정도 더 큰 과전압을 가지고 있음을 확인하였다. 2 *M* 농도 및 식각되지 않은 전극의 경우 0.6 V 이상의 전압에서 방전이 시작될 정도로 매우 큰 과전압을 가지고 있으며 용량도 매우 작은 값을 지니고 있었다. 그리고, 이 때 전극의 구성에 도전재가 사용되지 않기 때문에 부반응도 감소하기 때문에 초기의 쿨롱효율이 87.0%로 높은 값을 나타내고 있다. 그리고 식각되지 않은 주석 전극의 초기 비가역 용량은 67 mAh/g으로 가장 작으나, 식각된 경우에는 전극의 표면이 넓어지기 때문에 이보다 비가역 용량이 크게 나타나지만, 질산의 농도 증가에 따라 식각된 정도가 증가할 수록 비가역 용량은 오히려 조금씩 감소하여 165, 118, 97 mAh/g으로 각각 나타나고 있다. 이는 합금계 음극에서의 비가역 용량은 전극의 표면에서 발생하는 전해액 분해를 통한 SEI (Solid Electrolyte Interphase)의 생성으로 인한 비가역 용량과 합금계 음극 내에 저장된 리튬이 큰 과전압으로 인하여 전극 내에 트랩되어 빠져 나오지 못하여 발생하는 비가역 용량이 동시에 존재하기 때문인 것으로 예상된다.[24] 질산의 농도가 증가하게 되면 식각 정도가 증가하게 되어 표면적은 조금씩 증가할 수 있지만, 과전압의 감소로 인하여 트랩되어 소모되는 리튬의 감소가 더욱 크기 때문인 것으로 판단된다.

이와 같이 화학적 식각을 통하여 제조한 다공성 주석후막의 경우에는 바인더에 의하여 주석이 고정된 것이 아니라 주석들 간의 직접적인 연결에 의하여 전극이 구성되어 있기 때문에 더욱 강하게 결착되어 있는 형태로 볼 수 있다. 식각에 의하여 생성된 기공이 충전 시의 부피팽창에 의한 열화를 완화시키는 역할을 하게 되며, 바인더에 의한 결착이 아니라 주석 자체의 연결에 의한 강한 결합으로 구성됨에 따라 수명특성도 향상될 수 있다. Fig. 6에 식각 전의 주석후막과 4 *M* 농도의 질산용액으로 식각된 후의 다공성 주석후막, 그리고 입도가 10 μm인 주석분말을 사용한 전극의 사이클 성능을 각각 나타내었다. 식각 전에는 주석후막이 용량을 계속해서 발현하지 못하였으며, 식각된 후에는 초기에 650 mAh/g의 가역용량이 10사이클 정도까지는 안정적으로 구현함을 확인하였다. 반면에 10 μm인 주석분말 전극의 경우에는 처음에는

723 mAh/g의 용량으로 더 높은 값을 나타내었으나, 빠르게 열화되어 급격한 용량의 감소가 발생함을 확인하였다. 다공성 주석후막의 경우에 전극 로딩이 높고 주석의 크기가 작은 편이 아니기 때문에 장기적인 수명을 확보하지는 못하였지만, 주석분말을 사용한 전극에 비하여 매우 향상된 초기거동을 지니고 있음을 확인하였다. 다공성 주석후막에 표면처리 및 복합재료의 구성 등의 방법을 추가적으로 적용하게 되면 좀 더 장기적인 수명의 확보가 가능할 것이다.

4. 결 론

고농도의 질산을 사용한 화학적 식각을 통하여 거대기공을 가지는 다공성 구조의 주석후막을 제조하였으며, 이를 리튬이온 이차전지용 고용량 음극으로 적용할 수 있음을 확인하였다.

1. 식각공정에서 질산의 농도가 증가할 수록 식각되는 정도가 증가하였으며, 5 *M* 농도에서는 식각이 너무 빠르게 발생하여 4 *M* 농도에서 가장 효율적인 식각이 이루어졌다.

2. 질산의 농도가 증가할 수록 표면의 굴곡이 점차 증가하였으며, 4 *M* 농도에서 60초간 식각하여 제조한 다공성 주석후막의 기공은 수십 마이크로미터의 폭으로 깊이가 약 7.0 μm인 형태의 넓고 완만한 형태로 형성되었다.

3. 식각된 정도가 증가할 수록 전기화학적 활성이 증가하였으며, 4 *M* 농도의 질산에서 식각된 다공성 주석후막 음극은 87.0%의 초기효율로 650 mAh/g의 높은 가역용량을 나타내었다. 또한, 마이크로 미터 크기의 주석분말을 사용하여 제조된 전극에 비하여 우수한 수명특성을 나타내었다.

Acknowledgments

본 연구는 한국연구재단(NRF-2016R1D1A1B03936087) 이공분야 기초연구사업의 지원으로 수행하였습니다.

References

1. T.-H. Kim, J.-S. Park, S.K. Chang , S. Choi, J.H. Ryu, and H.-K. Song, 'The Current Move of Lithium Ion Batteries Towards the Next Phase' *Adv. Energy Mater.*, **2**, 860 (2012).
2. C.-M. Park, J.-H. Kim, H. Kim, and H.-J. Sohn, 'Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries' *Chem. Soc. Rev.* **39**, 3115 (2010).
3. M. Winter and J.O. Besenhard, 'Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites' *Electrochim. Acta*, **45**, 31 (1999).
4. Z. Yi, Z. Wang, Y. Cheng, and L. Wang, 'Sn-based Intermetallic Compounds for Li-ion Batteries: Structures, Lithiation Mechanism, and Electrochemical Performances' *Energy Environ. Mater.*, **1**, 132 (2018).
5. G.R. Goward, N.J. Taylor, D.C.S. Souza, and L.F. Nazar, 'The true crystal structure of $Li_{17}M_4$ (M=Ge, Sn, Pb)–revised from $Li_{22}M_5$' *J. Alloys Compds*., **329**, 82 (2001).
6. M.N. Obrovac and L. Christensen, 'Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction' Electrochem. *Solid-State Lett*., **7**, A93 (2004).
7. J.H. Ryu, J.W. Kim, Y.-E. Sung, and S.M. Oh, 'Failure Modes of Silicon Powder Negative Electrode in Lithium Secondary Batteries' Electrochem. *Solid-State Lett*., **7**, A306 (2004).
8. H. Park, J.H. Um, H. Choi, W.-S. Yoon, Y.-E. Sung, and Heeman Choe, 'Hierarchical micro-lamella-structured 3D porous copper current collector coated with tin for advanced lithium-ion batteries' *Appl. Surf. Sci.*, **399**, 132 (2017).
9. K. Zhuo, M.-G. Jeong, and C.-H. Chung, 'Highly porous dendritic Ni-Sn anodes for lithium-ion batteries' *J. Power Sources*, **244**, 601 (2013).
10. J. Entwistle, A. Rennie, and S. Patwardhan, 'A review of magnesiothermic reduction of silica to porous silicon for lithium-ion battery applications and beyond' *J. Mater. Chem. A*, **6**, 18329 (2018).
11. H.-C. Shin and M. Liu, 'Three-Dimensional Porous Copper–Tin Alloy Electrodes for Rechargeable Lithium Batteries' *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 582 (2005).
12. C.D. Gu, Y.J. Mai, J.P. Zhou, Y.H. You, and J.P. Tu, 'Non-aqueous electrodeposition of porous tin-based film as an anode for lithium-ion battery' *J. Power Sources*, **214**, 200 (2012).
13. B.M. Bang, H. Kim, and S. Park, 'Structuring of Bulk Silicon Particles for Lithium-Ion Battery Applications' *J. Electrochem. Sci. Tech*., **2**, 157 (2011).
14. J.-I. Lee, and S.Park, 'High-performance porous silicon monoxide anodes synthesized via metal-assisted chemical etching' *Nano Energy*, **2**, 146 (2013).
15. B.M. Bang, J.-I. Lee, H. Kim, J. Cho, and S. Park, 'High-Performance Macroporous Bulk Silicon Anodes Synthesized by Template-Free Chemical Etching' *Adv. Energy Mater*., **2**, 878 (2012).
16. I. Oh, 'Silicon Nanostructures Fabricated by Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon' *J. Kor. Electrochem. Soc*., **16**, 1 (2013).
17. J.-I. Lee, K.T. Lee, J. Cho, J. Kim, N.-S. Choi, and S. Park, 'Chemical-Assisted Thermal Disproportionation of Porous Silicon Monoxide into Silicon-Based Multicomponent Systems' *Angew. Chem. Int. Ed*., **51**, 2767 (2012).
18. J. Mun and J.H. Ryu, 'Binder- and Carbon-free Porous Thick Tin Foil Electrode via a Spontaneous Electrochemical and Chemical Process' *Bull. Korean Chem. Soc*., **37**, 48 (2016).
19. Y.N. Jo, D. Im, J.J. Kim, and S.M. Oh, 'Ni-P Coated Sn

Powders as Anode for Lithium Secondary Batteries' *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **10**, 88 (2007).
20. S. Hong, H. Jo, and S.-W. Song, 'Lithium Diffusivity of Tin-based Film Model Electrodes for Lithium-ion Batteries' *J. Electrochem. Sci. Tech*., **6**, 116 (2015).
21. S. Park, J.H. Ryu, and S.M. Oh, 'Passivating Ability of Surface Film Derived from Vinylene Carbonate on Tin Negative Electrode' *J. Electrochem. Soc*., **158**, A498 (2011).
22. O.S. Fatoba, A.P.I. Popoola, and T. Fedotova, 'Characterization and Corrosion Behaviour of Zn-Sn Binary Alloy Coatings in 0.5 M H_2SO_4 Solution' *J. Electrochem. Sci. Tech*., **6**, 65 (2015).
23. S. Mehboob, A. Mehmood, J.-Y. Lee, H.-J. Shin, J. Hwang, S. Abbas, and H.Y. Ha, 'Excellent electrocatalytic effects of tin through in situ electrodeposition on the performance of all-vanadium redox flow batteries' *J. Mater. Chem. A*, **5**, 17388 (2017).
24. J.G. Lee, J. Kim, H. Park, J.B. Lee, J.H. Ryu, J.J. Kim, and S.M. Oh, 'A Calculation Model to Assess Two Irreversible Capacities Evolved in Silicon Negative Electrodes' *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A1579 (2015).