



Li-iyon piller için kalay esaslı grafen kompozit anotun yapısal ve elektrokimyasal karakterizasyonu

Structural and electrochemical characterization of tin based graphene composite anode for li-ion batteries

Miraç ALAF^{1*}, Gizem HATİPOĞLU², Ubeyd TOÇOĞLU², Hatem AKBULUT²

¹Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi, Bilecik, Türkiye.
mirac.alaf@bilecik.edu.tr

²Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye.
ghatipoglu@sakarya.edu.tr, utocoglu@sakarya.edu.tr, akbulut@sakarya.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 10.11.2016, Kabul Tarihi/Accepted: 21.04.2017
* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2017.09216
Özel Sayı Makalesi/Special Issue Article

Öz

Bu çalışmada, ultrasonik prosesör destekli solüsyon esaslı bir kimyasal yöntem Li-iyon piller için kalay esaslı grafen kompozit elektrotların sentezi için geliştirilmiştir. Hummers metodu ile pulcuk grafitten üretilen grafen tabakaları üzerine SnCl₂·2H₂O başlangıç malzemesi kullanılarak SnO₂ nanotozları büyütülmüştür. Kompozit elektrotlar taramalı elektron mikroskopu (SEM), X-ışını difraktometresi ve termal analiz teknikleri ile karakterize edilmiştir. Üretilen kompozit elektrotlar CR2016 Li-iyon düğme tipi hücreye anot olarak bağlanmış ve şarj-deşarj çevrim testleri ve çevrimli voltametre analizleri yapılmıştır. Yüksek performanslı kalay esaslı elektrot malzemesinin hacim genleşmesi problemini aşmak için malzemenin grafen tabakaları üzerine büyütülmesi ile uzun çevrim ömrü elde edilmiştir. Tek adımda üretilen SnO₂-grafen nanokompozitinden hazırlanan elektrottan 100 çevrim sonunda 385 mAhg⁻¹ değerinde spesifik kapasite elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Kalay oksit, Grafen, Ultrasonik destekli, Li-iyon pil

Abstract

In this study, ultrasound assisted solution based chemical synthesis method has been developed to synthesize tin based graphene composite electrodes for Li-ion batteries. SnO₂ was grown by using SnCl₂·2H₂O precursor material on graphene layers was produced Hummers method by using flake graphite. The composite electrodes were characterized with scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometer and thermal analysis methods. The produced composite electrodes were connected to CR2016 button cells as anode and carried out charge-discharge and cyclic voltammeter tests. Long cycle life was achieved by growing tin based electrode materials with high performance on graphene layers to overcome volume expansion problem. The electrode prepared one-step synthesized SnO₂-graphene nanocomposite has shown 385 mAhg⁻¹ specific capacity value after 100 cycles.

Keywords: Tin oxide, Graphene, Ultrasound assisted, Li-ion battery

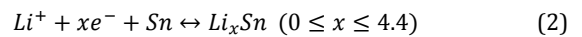
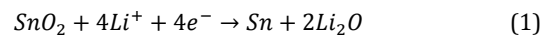
1 Giriş

Bir Li-iyon pili katot, anot ve elektrolit olmak üzere üç bileşenden meydana gelmektedir. Katotlar genellikle lityum esaslı metal oksitler (LiCoO₂ gibi), geçiş metal fosfatları (Li₃V₂(PO₄)₃ gibi) ve spineller (LiMn₂O₄ gibi) olmak üzere üç şekilde sınıflandırılabilir. Anotlar arasında karbon ise lityum pillerde kullanılan tipik bir malzemedir. Ancak son yıllarda ilgi silisyum, kalay, alüminyum ve germanyum gibi lityum ile dönüşümlü reaksiyona girebilen konak malzemelerine kaymıştır. Elektrolit ise elektrotları içinde bulunduran ve yüksek iyonik iletkenlik sağlayan lityum iyon pillerin diğer bileşenidir. En yaygın olarak kullanılan elektrolit etilen karbonat ve dietil karbonat (EC:DEC) içinde çözünmüş LiPF₆ gibi aprotik çözelti içindeki lityum tuzlarıdır. Literatürde sulu elektrolitler ve katı veya jel şeklindeki polimer elektrolitlerin kullanımı yer almaktadır. Bunlara ilaveten lityum iyon piller anot ve katodu fiziksel olarak izole etmek için birbirinden ayıran bir separatör içerir. Bu separatör iyonik taşınımına izin verir ve elektronik akış sağlar [1].

Kalay (994 mAhg⁻¹ Li₂Sn₅), alüminyum (993 mAhg⁻¹ LiAl ve 2234 mAhg⁻¹ Al₄Li₉), antimon (536 mAhg⁻¹ Li₃Sb) ve silisyum (4200 mAhg⁻¹ Li_{4.4}Si) metalleri kapasiteleri grafitte göre kat kat daha fazla ve lityum ile yer değiştirme reaksiyonları yapabilen alternatif elektrot malzemeleridir. Bu malzemeler

lityumu grafitin yaptığı gibi interkalasyon mekanizması ile depolamazlar. Bunun yerine, lityum ile alaşım oluşturabilme yeteneğine sahip oldukları için bu metaller lityum iyonu depolama malzemeleridir. Bu malzemeler alaşım oluşturarak grafitin yapabildiğinden daha fazla lityum depolama kabiliyetine sahiptirler. Grafitteki altı karbon atomu bir lityum iyonunu içine alabilirken, bir alüminyum veya kalay atomu 2-4 lityum atomu ile alaşım oluşturabilir. Bu da daha yüksek depolama kapasitesine fakat aynı zamanda da anotta hacim genleşmesine sebep olur. Pildeşarj olduğunda ve lityum katoda geri döndüğünde metal alaşımı orijinal metal haline geri döner ve bu süreçte malzeme orijinal boyutuna döner. Hacimdeki bu değişimler, şarj/deşarj sırasında olan genişleme ve büzülme elektrotun pulverizasyonuna neden olmaktadır. Bundan dolayıdır ki alaşımlar ve metaller sıklıkla bir karbon esaslı matriks içine disperse edilerek kullanılırlar [2].

Kalay oksit (SnO₂) 1491 mAhg⁻¹ teorik kapasitesi, iyi çevrim yeteneği ve yüksek kulombik verimliliği ile anot malzemesi olarak ilgi çekicidir. SnO₂ nin lityum ile reaksiyon mekanizması iki adımda gerçekleşir [3];



İlk çevrimde, SnO₂ geri dönüşümsüz olarak Sn metal formuna ve lityum okside (Li₂O) indirgenir. Yeni oluşmuş metalik Sn ile lityum iyonunun daha sonraki reaksiyonu Li_{4.4}Sn bileşimindeki Li-Sn alaşımının oluşumuna yol açar. Lityumun depolanması alaşımlama ile olan malzemelerde şarj/deşarj sırasında meydana gelen hacimsel değişiklikler Sn ve SnO₂ elektrotlarında da meydana gelir. Bu hacimsel genleşme ve büzülme elektrotun pulverizasyonuna sebep olarak pilin çevrim özelliklerini etkiler. Bu hacimsel değişikliği engellemek Sn esaslı kompozitler üretmek çözüm sağlamaktadır [4].

Kalay esaslı elektrot malzemelerindeki hacim genleşmesi problemlerine yönelik etkili çözümlerden biri karbon esaslı malzemeler ile kompozit üretimidir [5]. Karbon matriks nanopartiküllerin çevrim esnasında ki hacim değişimini karşılayabilir. Bu da pilin mükemmel çevrim kararlılığı göstermesi ile sonuçlanır. Aynı zamanda nano boyuttaki partiküllerde lityum iyonlarının daha kısa difüzyon mesafesi ve karbon matriksin mükemmel elektronik iletkenliği iyi çevrim hızı kabiliyeti için çok faydalıdır [6]. Karbon takviyeli kalay esaslı anotların üretiminde karbonun farklı formları kullanılmaktadır. Grafit, karbon mikro tüp, karbon nano fiber, karbon nano partikül, karbon nano tüp ve grafen kalay esaslı anotların hacimsel genleşmesini önlemek için kullanılan karbon malzemeleridir [7]-[11].

Bir hekzagonal latiste sp² bağları ile bağlanmış karbon atomlarının tek bir tabakası olan grafen yüksek elektronik iletkenlik, geniş teorik yüzey alanı (2630 m²g⁻¹), mükemmel yapısal esneklik ve yüksek yüzey/hacim oranından dolayı enerji depolama alanında kullanım için harika bir potansiyele sahiptir [12]-[14]. Grafenin yüzeyi kimyasal reaksiyonlar için aktif bölge olarak görev yapabilen çok sayıda hatalı bölge ve kenar içerir. Bu karakteristik özellikler grafeni enerji depolama sistemleri için çok uygun bir malzeme yapar [15].

Kalay esaslı elektrot malzemelerinin üstün performanslarına karşılık şarj/deşarj esnasında gösterdikleri hacim genleşmesi problemini çözmeye yönelik olarak kaplamalar yapılması, doplanması ve nanoölçekli yapı dizaynı gibi yöntemler uygulanmaktadır. Grafen yüksek spesifik yüzey alanı, yüksek iletkenliği ve iyi mekanik özelliklerinden dolayı SnO₂ ile en çok eşleştirilen karbon malzemelerinden biri olmuştur. SnO₂/grafen kompozit malzemeleri iletkenliği artırabilir, hacim genleşmesine buffer etkisi yapabilir ve SnO₂ nin şarj/deşarj prosesi esnasındaki aglomerasyonunu engelleyebilir [16]. Grafen ve grafen oksit tabakaları arasında dekore edilmiş aktif maddeler ile ilgili çalışmalar grafenin üstün özelliklerinden ötürü son yıllarda artmaya başlamıştır [17-18]. Grafen ile desteklenmiş yapılarda hacim genleşmesini engellemenin yanında kompozit boyunca hızlı elektron transferine izin de verilir [19].

Mevcut çalışmada, grafen oksit Hummers metodu [20] ile pulcuk grafitten sentezlenmiştir. Grafen oksit distile edilmiş suda ultrasonik prosesör ile disperse edilmiş ve bu çözeltinin içine NaOH ve SnCl₂.2H₂O çözeltileri yine ultrasonik prosesör çalışır durumda iken ilave edilmiştir. Elde edilen SnO₂-grafen kompoziti yapısal olarak karakterize edilmiş ardından Li-iyon pil içinde anot malzemesi olarak kullanılmış ve elektrokimyasal karakterizasyonu yapılmıştır.

2 Deneysel çalışmalar

Pulcuk yapıdaki grafit kullanılarak Hummers metodu ile grafen oksit sentezlenmiştir [21]. Pulcuk grafit H₂SO₄ ve HNO₃

çözeltisinde karıştırıldıktan sonra yıkanıp süzülükten sonra ısı işleme maruz bırakılmıştır. Ardından NaNO₃ ile birlikte H₂SO₄ içinde tutulduktan sonra KMnO₄ ilavesi yapılmıştır. Sarı çamur kıvamındaki bu karışım 98°C'de bir süre tutulduktan sonra H₂O₂ çözeltisi ilave edilmiştir. Ardından HCl çözeltisi ve sonra da saf su ile yıkanarak grafen oksit elde edilmiştir. Grafen oksitten 40 ml 1mg/ml'lik bir çözelti saf su ile hazırlanmış ve Hielscher UP400S Ultrasonik Prosesör'de 30 dk tutularak disperse edilmiştir. Aynı bir yerde 20 ml 0.02M'lık SnCl₂ çözeltisi ve 20 ml 0.08M'lık NaOH çözeltileri hazırlanmıştır. Ultrasonik prosesör çalışır durumda iken bu çözeltiler de grafen oksit çözeltisine ilave edilmiştir ve işlem 30 dk daha devam etmiştir. Çözelti vakum filtrasyon sistemi kullanılarak süzülüş ve saf su yıkanmıştır. Ardında vakumlu etüvde 80°C'de tutularak kurutulmuştur.

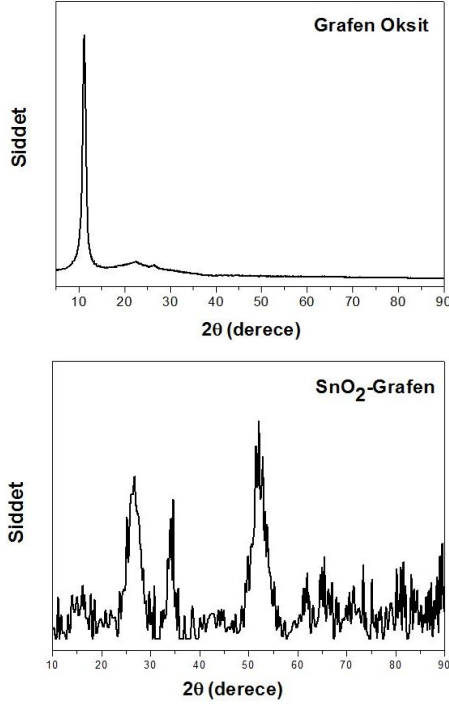
Elde edilen örneğin, TA Instruments marka STDQ600 model termal analiz cihazı, Rigaku D-Max 2000 markalı X-ışınları cihazı ve FEI Quanto FEG 450 SEM cihazı ile karakterizasyonu yapılmıştır. Üretilen SnO₂-grafen tozundan elektrokimyasal testler için %80 aktif madde, %10 karbon karası ve %10 PVDF bileşiminde çamur hazırlanarak bakır folyo üzerine Doktor's Blade tekniği ile kaplanmış ve 80°C'de kurumaya bırakılmıştır. Üretilen elektrot malzemesinden kesilerek kullanılan elektrotlardan CR2016 düğme tipi hücreler MBraun MB10 Compact marka argon gazı ile doldurulmuş eldivenli kutuda hazırlanmıştır. Anot olarak üretilen malzemeler ve katot olarak da lityum (Li) metali pozitif ve negatif başlıklar arasına yerleştirilmiştir. Anot ile katodun birbirine temasını önleyecek ancak iyonların geçişini de sağlayabilecek separator olarak da mikro porlu polipropilen (Celgard 2300) kullanılmıştır. Anot ve katot malzemesinin iyon iletkenliğini sağlayacak olan elektrolit ise 1M'lık LiPF₆ tuzu + Hacimce %50 dimetil karbonat ve %50 etilen karbonat çözeltisidir. Elektrokimyasal performansı test etmek için şarj-deşarj işlemi 0.1-3 V aralığında sabit akım yoğunluğunda MTI BST8-MA Battery Analyzer cihazı ile Sakarya Üniversitesi Laboratuvarlarında yapılmıştır. Dönüşümlü voltmetri (CV) çalışmaları Gamry Instrument Version 5.67 cihazı ile yapılmıştır. Çevrimsel voltmetri eğrileri 0.05-3 V aralığında 0.2 mVs⁻¹ tarama hızında elde edilmiştir.

3 Sonuçlar ve tartışma

SnO₂-grafen nanokompozitinin üretiminde SnCl₂.2H₂O ile grafen oksitin grafene indirgenmesi ve SnO₂ nanopartiküllerinin oluşması aynı anda sağlanmıştır. Grafen oksit kovalent olarak bağlı hidroksil, epoksil, karbonil ve karboksil gibi oksijen içeren fonksiyonel gruplar içermektedir [22]. Üretim esnasında ultrasonik prosesör ile suda disperse edilmiş grafen oksit çözeltisine SnCl₂.2H₂O ve NaOH çözeltileri ilave edilmiştir. Süreçte Sn²⁺ iyonu karboksilat anyonları tarafından grafen tabakaları üzerinde tutulmuştur. Sn²⁺ iyonları SnO₂ nanopartiküllerini oluşturmak için hidrolize olmuştur ve aynı esnada grafen oksit grafene indirgenmiştir [23]. Bu işlemin ultrasonik prosesör altında yapılmasından dolayı çok ince taneli ve grafen üzerinde üniform olarak dağılmış SnO₂ nanopartiküller elde edilmiştir.

Şekil 1'de grafen oksit ve SnO₂-grafen nanokompozitinin XRD paternleri verilmiştir. Grafen oksitin XRD paterninde 2θ=11.2 ve 2θ=26.5'da iki tane karbon piki görülmektedir. (002) düzlemine ait güçlü pikin düzlemler arası mesafesi d=0.78 nm'dir. Bu grafen oksitte SnCl₂ kullanılarak SnO₂ nanopartiküllerinin üretilmesinin ardından 2θ=11.2 pikinin

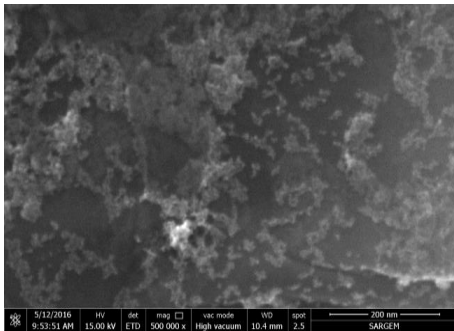
kaybolması grafen oksitin grafene indirgeniğinin ve SnO₂ paritküllerinin oluştuğunun kanıtıdır [24]. SnO₂-grafen nanokompozitinin XRD paterninde 2θ=26.4, 2θ=34.2, 2θ=52.2 pikleri (JPDS kart no. 41-1445) SnO₂ nin sırasıyla (110), (101) ve (211) düzlemlerine ait pikleri göstermektedir.



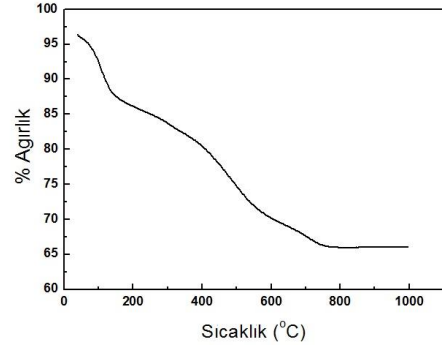
Şekil 1: Grafen oksit ve SnO₂-grafen nanokompozitinin XRD paternleri.

Şekil 2 SnO₂-grafen nanokompozitinin 500.000 büyütmedeki taramalı elektron mikroskobu fotoğrafını göstermektedir. SnO₂ nano tanecikleri ultrasonik prosesörün kullanılmasının da etkisiyle çok ince taneli olarak grafen tabakaları üzerine homojen bir şekilde yapılmıştır.

Şekil 3 SnO₂-grafen nanokompozitinin TGA eğrisini göstermektedir. SnO₂-grafen nanokompozitinin bozunmasının üç adımda gerçekleştiği görülmektedir. Nanokompozitin toplam ağırlık kaybı % 66 olarak bulunmuştur. 140°C'deki ilk %12'lik ağırlık kaybı nanokompozitin yüzeyine adsorbe olmuş suyun uzaklaştığını göstermektedir. 700°C'nin altında grafen ve karbon nano tüplerin tamamen oksitlendiği rapor edilmiştir [23]. Bundan dolayı da %66'da 770°C'den sonra sabitlenen ağırlık kaybı değeri SnO₂-grafen nanokompozitinin %66'sının sadece SnO₂ olduğunu kanıtlamaktadır.

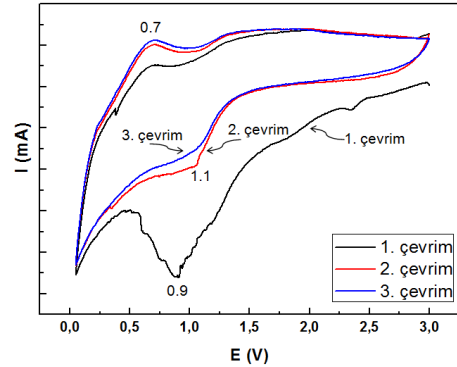


Şekil 2: SnO₂-grafen nanokompozitinin SEM fotoğrafı.



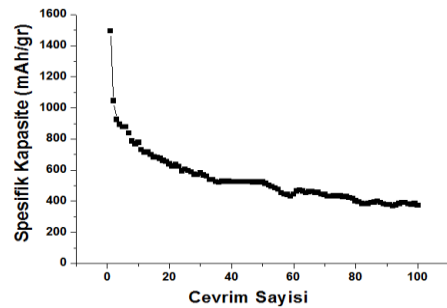
Şekil 3: SnO₂-grafen nanokompozitinin TGA eğrisi.

Şekil 4 SnO₂-grafen nanokompozit elektrotlardan alınmış çevrimsel voltajam eğrilerini vermektedir. İlk deşarj esnasında 0.9 V'da belirgin bir pik vardır ve katı elektrolit ara yüzey fazının (SEI) oluşumuna karşılık gelir. Zang ve çalışma arkadaşları tarafından üretilen SnO₂/KNT (Karbon nano tüp) çekirdek-kabuk yapısında bu pikin ilk katodik taramada olduğu ve sonraki çevrimlerde yok olduğu rapor edilmiştir. Bu özellik KNT'lerin yüzeyinde elektrolitin dekompozisyonu ve sonuç olarak bir katı elektrolit ara yüzeyinin oluşumuna bağlanmıştır [25]. 1.1 V değerindeki redüksiyon piki ise sadece ilk çevrimde olan SnO₂'nin Sn'ye dekompozisyonu (Eşitlik 1) ile açıklanır. 0.7 V'da ki oksidasyon piki de Li_xSn alaşımlarının oluşumunu göstermektedir (Eşitlik 2).



Şekil 4: SnO₂-grafen nanokompozit elektrotların çevrimsel voltajam eğrileri (CV eğrisi).

Şekil 5 SnO₂-grafen nanokompozit elektrota ait çevrim sayısına bağlı olarak verilen spesifik deşarj kapasitesi değerlerini sunmaktadır. Nanokompozit elektrotun ilk çevrimde spesifik deşarj kapasitesi 1481 mAh/g'dır. Elektrotun 100 çevrim sonunda sahip olduğu kapasite değeri ise 385 mAhg⁻¹ ve kapasite korunumu % 26'dır.



Şekil 5: SnO₂-grafen nanokompozit elektrotun spesifik deşarj kapasite grafiği.

Bu çalışmada SnO₂-grafen nanokompoziti tek adımda üretilmiş ve Li-iyon pil içinde anot malzemesi olarak kullanılmıştır. Üretilen kompozitin SEM görüntüsünden grafen tabakaları üzerinde SnO₂ nanotaneçiklerinin bulunduğu açıkça görülmektedir ve üretilen anot malzemesi 100 çevrim sonunda 385 mAhg⁻¹ kapasite değeri sergilemiştir.

4 Kaynaklar

- [1] Mukherjee R, Krishnan R, Lu T H. Koratkar N. "Nanostructured electrodes for high-power lithium ion batteries". *Nano Energy*, 1(4), 518-533, 2012.
- [2] Song M, Park S, Alamgir FM, Cho J, Liu M. "Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives". *Materials Science and Engineering R*, 72, 203-252, 2011.
- [3] Sivashanmugam A, Kumar TP, Renganathan NG, Gopukumar S, Wohlfahrt-Mehrens M, Garche J. "Electrochemical behavior of Sn/SnO₂ mixtures for use as anode in lithium rechargeable batteries". *Journal of Power Sources*, 144, 197-203, 2005.
- [4] Liu G, Shen X, Ui K, Wang L, Kumagai N. "Influence of the binder types on the electrochemical characteristics of tin nanoparticle negative electrode for lithium secondary batteries". *Journal of Power Sources*, 217, 108-113, 2012.
- [5] Yan X, Teng D, Jia X, Yu Y, Yang X. "Improving the cyclability and rate capability of carbon nanofiberanodes through in-site generation of SiO_x-rich overlayers". *Electrochimica Acta*, 108, 196-202, 2013,
- [6] Zhong C, Wang J Z, Wexler D, Liu HK. "Microwave autoclave synthesized multi-layer graphene/single-walled carbon nanotube composites for free-standing lithium-ion battery anodes". *Carbon*, 66, 637-645, 2014.
- [7] Nobili F, Meschini I, Mancini M, Tossici R, Marassi R, Croce F. "High-performance Sn@carbon nanocomposite anode for lithium-ion batteries: Lithium storage processes characterization and low-temperature behavior". *Electrochimica Acta*, 107, 85-92, 2013.
- [8] Jeun J H, Kim WS, Hong SH. "Electrophoretic deposition of carbon nanoparticles on dendritic Sn foams fabricated by electrodeposition". *Materials Letters*, 112, 109-112, 2013.
- [9] Wang X, Zhou X, Yao K, Zhang J, Liu Z. "A SnO₂/graphene composite as a high stability electrode for lithium ion batteries", *Carbon*, 49, 133-139, 2011.
- [10] Yang S, Song H, Yi H, Liu W, Zhang H, Chen X. "Carbon nanotube capsules encapsulating SnO₂ nanoparticles as an anode material for lithium ion batteries". *Electrochimica Acta*, 55, 521-527, 2009.
- [11] Zhao LZ, Hu SJ, Ru Q, Li WS, Hou XH, Zeng RH, Lu DS. "Effects of graphite on electrochemical performance of Sn/C composite thin film anodes". *Journal of Power Sources*, 184, 481-484, 2008.
- [12] Xiao W, Wang Z, Guo H, Li X, Wang J, Huang S, Gan L. "Fe₂O₃ particles enwrapped by graphene with excellent cyclability and rate capability as anode materials for lithium ion batteries". *Applied Surface Science*, 266, 148- 154, 2013.
- [13] Wen Y, Huang C, Wang L, Hulicova-Jurcakova D. "Heteroatom-doped graphene for electrochemical energy storage". *Chinese Science Bulletin*, 59, 2102-2121, 2014.
- [14] Zhong C, Wang JZ, Wexler D, Liu HK. "Microwave autoclave synthesized multi-layer graphene/single-walled carbon nanotube composites for free-standing lithium-ion battery anodes". *Carbon*, 66, 637-645, 2014.
- [15] Zhou H, Yang X, Lv J, Dang Q, Kang L, Lei Z, Yang Z, Hao Z, Liu Z. "Graphene/MnO₂ hybrid film with high capacitive performance" *Electrochimica Acta*, 154, 300-307, 2015.
- [16] Wu Z, Li X, Tai L, Song H, Zhang Y, Yan B, Fan L, Shan H, Li D. "Novel synthesis of tin oxide/graphene aerogel nanocomposites as anode materials for lithium ion batteries". *Journal of Alloys and Compounds*, 646, 1009-1014, 2015.
- [17] Lai Y, Chen W, Zhang Z, Qu Y, Gan Y, Li J. "Fe/Fe₃C decorated 3-D porous nitrogen-doped graphene as a cathode material for rechargeable Li-O₂ batteries". *Electrochimica Acta* 191, 733-742, 2016.
- [18] Ren M, Yang M, Liu W, Li M, Su L, Qiao C, Wu X, Ma H. "Ultra-small Fe₃O₄ nanocrystals decorated on 2D graphene nanosheets with excellent cycling stability as anode materials for lithium ion batteries". *Electrochimica Acta*, 194, 219-227, 2016.
- [19] Du D, Yue W, Fan X, Tang K, Yanga X. "Ultrathin NiO/NiFe₂O₄ Nanoplates Decorated Graphene Nanosheets with Enhanced Lithium Storage Properties". *Electrochimica Acta*, 194, 17-25, 2016.
- [20] Hummers WS, Offeman RE. "Preparation of graphitic oxide". *Journal American Chemical Society*, 80, 1339-1339, 1958.
- [21] Hummers Jr WS, Offeman RE. "Preparation of graphitic oxide". *Journal of the American Chemical Society* 80(6), 1339-1339, 1958.
- [22] Liu L, Xie F, Lyu J, Zhao T, Li T, Choi B. "Tin-based anode materials with well-designed architectures for nextgeneration lithium-ion batteries". *Journal of Power Sources*, 321, 11-35, 2016.
- [23] Deosarkar MP, Pawar SM, Sonawane SH, Bhanvase BA. "Process intensification of uniform loading of SnO₂ nanoparticles on graphene oxide nanosheets using a novel ultrasound assisted in situ chemical precipitation method". *Chemical Engineering and Processing*, 70, 48-54, 2014.
- [24] Huang R, Wang L, Zhang Q, Chen Z, Li Z, Pan D, Zhao B, Wu M, Wu L, Shek C. "Irradiated Graphene Loaded with SnO₂ Quantum Dots for Energy Storage". *ACS Nano*, 9, 11351-11361, 2015.
- [25] Zang H, Song H, Chen X, Zhou J, Zhang H, "Preparation and electrochemical performance of SnO₂@carbon nanotube core-shell structure composites as anode material for lithium-ion batteries". *Electrochimica Acta*, 59, 160-167, 2016.