

## Sn-Cu/KNT Kompozit Kaplamaların Fiziksel ve Elektrokimyasal Özelliklerine İş Çevriminin Etkisi

<sup>1</sup>\*Harun GÜL, <sup>2</sup>Mehmet Uysal

<sup>1</sup>\*Gumusova Vocational High School, Duzce University, Duzce, TURKEY

<sup>2</sup>Sakarya University, Faculty of Engineering, Department of Metallurgical and Materials Engineering, Sakarya, TURKEY.

### Özet

Son yıllarda Li iyon pilleri taşınabilir elektronik cihazlar için yeniden şarj olabilir piller olarak ana güç kaynakları olmaya başlamışlardır. Ticari Li-iyon pillerinde anot malzemesi olarak grafit yaygın kullanılan bir malzeme olmasına rağmen, daha yüksek performanslı malzemelerin araştırılması hala aktif bir alan olmayı sürdürmektedir. Örneğin, yüksek kapasite değerlerine sahip olmasından dolayı kalay bu alanda kullanılabilecek potansiyel anot malzemelerinden biridir. Sn-Cu/MWCNT kompozitleri pirofosfat banyosunda bakır altlık üzerine pulse elektrokompzit kaplama tekniği ile hazırlanmıştır. Bu çalışma farklı iş çevrimi ile üretilen elektrokompzit anotların çevrim özellikleri üzerine etkisini araştırmayı amaçlamaktadır. Kompozit malzemeler CR2016 buton pilinde negatif elektrod olarak kullanıldı ve elektrokimyasal olarak test edildi. Üretilen kompozit anot malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri çeşitli analiz teknikleri kullanılarak araştırıldı. Sonuçlar göstermiştir ki, kesikli dönüşümlü akım (PRC) elektrokompzit kaplamada en iyi çevrim performansını % 75 iş çevrimi ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit anot göstermiştir.

**Anahtar kelimeler:** Lityum iyon pil, kalay-bakır alaşımı, kompozit kaplama, pulse elektrolitik kaplama.

### Abstract

Currently, lithium-ion batteries are becoming the main power sources of rechargeable batteries for portable electronics. Although graphite is available commercially as an anode material for Li-ion batteries, the research of high performance materials is still an active area. For example, tin is one of the potential anode materials for Li-ion batteries because of the high capacity. Sn-Cu/MWCNT composites were prepared by pulse reverse electrodeposition on a copper substrate in a pyrophosphate bath. This study attempts to investigate the effects of duty cycle on the cyclic properties of electrodeposited composite anodes. The composite materials were assembled as CR2016 button type Li-ion cell as negative electrode and electrochemical tests were performed. Physical and chemical properties of produced composite anode materials were investigated with various analysis methods. The results showed that the pulse reverse current (PRC) showed the best cycle performance in the electrocomposite coating with an Sn-Cu / CNT composite anode produced with 75% duty cycle.

**Key words:** Li-ion battery, tin-copper alloy, composite coating, pulse electrodeposition.

### 1. Giriş

Günümüzde, lityum-iyon piller, taşınabilir elektronik cihazlar için şarj edilebilir pillerin ana güç kaynağı haline gelmektedir. Grafit ticari olarak Li-ion piller için bir anot malzemesi olarak mevcuttur, ancak yüksek performanslı materyallerin araştırılması hala aktif bir alandır. Örneğin, kalay, yüksek kapasite nedeniyle Li-ion piller için potansiyel anot malzemelerinden biridir. Bu

\*Corresponding author: Address: Gumusova Vocational High School, Duzce University, Duzce, TURKEY. E-mail address: harungul@duzce.edu.tr, Phone: +905377127414

nedenle, son yıllarda hem taşınabilir elektronik cihazlar hem de elektrikli araçlar için lityum-iyon pillerin en umut verici güç kaynağı olduğu düşünülmektedir [1-4]. Li-ion pillerin önemli parçalarından biri olan anot elektrot malzemeleri yoğun olarak araştırılmıştır. Grafit ticari olarak Li-ion piller için bir anot malzemesi olarak mevcut olmasına rağmen, grafitin kapasitesi günümüz enerji taleplerini karşılayamamaktadır. Son yıllarda, lityum iyon pillerin kapasitesini ve enerji yoğunluğunu arttırmak amacıyla, grafit malzemeler için alternatif olarak kalay esaslı bileşiklerin üretimi için yoğun çaba harcanmaktadır [3, 4]. Bu amaçla, lityum iyon pillerde anot malzemesi olarak kullanılmak üzere pek çok alaşım ve kompozit esaslı negatif elektrotlar farklı üretim yöntemleri ile üretilmektedir. Elektrolitik kaplama yöntemi ile kompozit kaplama yaygın bir yöntem olup bu alanda da kullanılmaktadır [5]. Alaşım ve kompozit esaslı anotlarla kapasite değerleri ticari olarak kullanılan grafit esaslı anotlara göre geliştirilmiş ve belirli çevrim sayılarına kadar kabul edilebilir kapasite değerlerine ulaşılmıştır. Kapasitedeki artışlara rağmen çevrim sayıları arttırıldığında kapasite değerleri kalay esaslı alaşım ve kompozitlerdeki kalayın büyük oranda hacimsel değişim göstermesi nedeniyle hızlı bir düşüş sergilemiştir. Kalayın bu davranışından dolayı günümüzde henüz yapılan hiçbir çalışmada ticari olarak kullanılabilir kalay anot üretilmemiştir. Kalay anotların oldukça yüksek deşarj kapasitesine sahip olmasına rağmen ( $900 \text{ mAhg}^{-1}$ ) ticarileşememesinin temel nedeni lityum ile kalayın alaşımılması sırasında meydana gelen ve % 300'lere varan hacimsel genişleme ve buna bağlı olarak elektrodun reaksiyonlar sırasında parçalanmasıdır [6]. Bu nedenle yapılan bu çalışmada kalay esaslı anot malzemesinin bu hacimsel genişlemesinin önüne geçebilecek alaşım esaslı (Sn-Cu) ve KNT takviyeli kompozit anotlar elektrolitik kompozit kaplama yöntemiyle farklı iş çevrimleri ile geliştirilmeye çalışılmıştır.

## 2. Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada, Sn-Cu / KNT kompozitleri, bir pirofosfat banyosundaki bakır altlık üzerine kesikli akım ile elektrolitik kaplama gerçekleştirildi. Sn-Cu / KNT kompozitleri üretmek için kullanılan elektrolitik kaplama banyosunun bileşenleri ve kaplama koşulları Tablo 1'de verilmektedir.

Tablo 1. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile Sn-Cu/KNT kompozit kaplama üretiminde kullanılan banyo bileşimi ve çalışma koşulları.

Banyo kodu	C1	C2	C3
Kalay klorür ( $\text{SnCl}_2$ ) (g/L)	50	50	50
Bakır sülfat ( $\text{CuSO}_4$ ) (g/L)	30	30	30
Potasyum difosfat (g/L)	150	150	150
Gelatin (g/L)	1	1	1
KNT konsantrasyonu (g/L)	20	20	20
Kaplama süresi (dakika)	5	5	5
pH $\pm 0,4$	4,5	4,5	4,5
Akım yoğunluğu ( $\text{mAcm}^{-2}$ )	80	80	80
Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )	30	30	30
<b>İş Çevrimi %</b>	<b>25</b>	<b>50</b>	<b>75</b>
Frekans Mhz	100	100	100

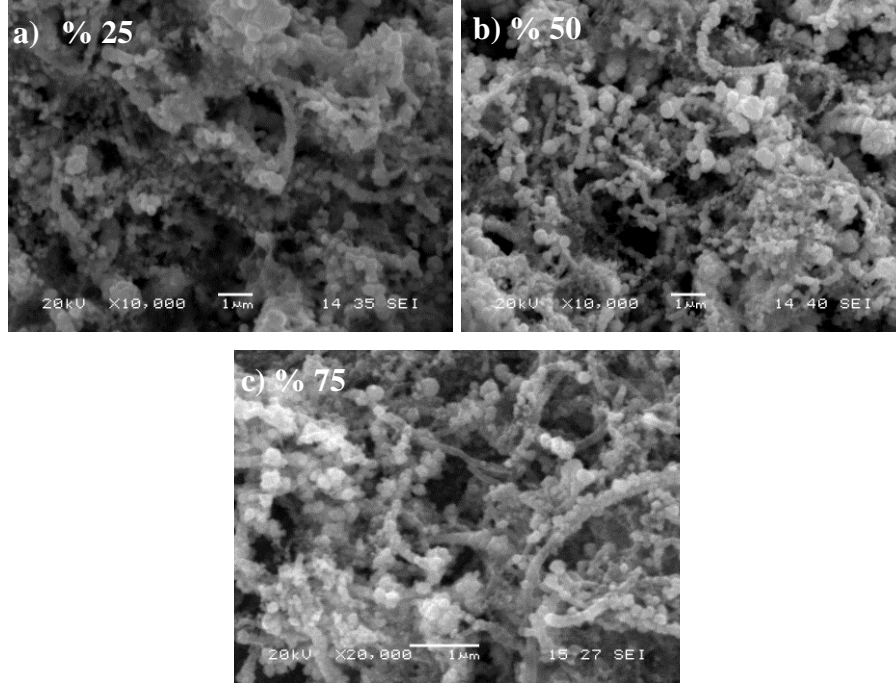
Bakır alt katman ~ 2 dakika boyunca % 25 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solüsyonunda da aktive olmuştur. Elektrolitin sürekli bir şekilde manyetik karıştırıcı ve ultrasonik homojenizatör yardımı ile karıştırıldı. Ultrasonik karıştırma işlemi UP400S cihazı ile 20 KHz ve 60 W'lık bir güçle gerçekleştirildi. Kesikli dönüşümlü akım kullanılarak gerçekleştirilen kaplamalarda iş çevriminin etkisi incelenmiş olup, %25, %50 ve %75 olmak üzere üç farklı iş çevriminde kompozit kaplamalar üretildi. KNT takviyeli kompozit kaplamaların imalatı ile ilgili en önemli konulardan biri, KNT'lerin kompozit matrislerdeki düzgün olmayan dağılımı ile ilgilidir. Bu nedenle, KNT'lerin kaplama tabakasındaki dağılımını arttırmak için, KNT'lerin yüzey işlemi, bir nitrik asit / sülfürik asit çözeltisi kullanılarak gerçekleştirildi. Ardından, elde edilen KNT'ler elektrolit içinde dağıtıldı. Elektrolitik kaplamadan sonra, kompozit kaplamaların yüzey morfolojisini incelemek için taramalı elektron mikroskopu (JEOL-JSM 6060 LV) kullanıldı. Üretilen elektrotların faz bileşenlerini incelemek için ise, Rigaku marka D/MAX/2200/PC model X-ışını cihazı ile XRD analizi yapılmıştır. Ayrıca üretilen kompozit elektrotlar elektrokimyasal testlere tabi tutulmuş olup, kompozit malzemeler CR2016 buton pilinde negatif elektrod olarak kullanıldı ve elektrokimyasal olarak performansları test edildi.

### 3. Bulgular ve Tartışma

Literatürde kesikli akım ile üretilen elektrotların özellikleri hakkında çeşitli çalışmalar yapılmış olup, kesikli akımın faydalarından bahsedilmektedir [6, 7]. Fakat akım türünün etkisini inceleyen pek fazla çalışma olmadığından dolayı bu çalışma ile kesikli akım (PC) dışında kesikli dönüşümlü akımın (PRC) üretilen kompozit elektrotların fiziksel ve elektrokimyasal özellikleri üzerine etkisini belirlemek amaçlanmıştır. Tablo 1'de de belirtildiği üzere kesikli dönüşümlü akım kullanılarak üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotlarda 3 farklı iş çevrimi parametresi kullanılmış olup, iş çevriminin etkisi üzerine araştırma yapılmıştır. Kesikli dönüşümlü akımla üretilen kompozit anotlarda akım türüne bağlı olarak akım sadece kesikli olarak verilmekle kalmayıp, belli sürelerde olmak üzere kaplama işlemi esnasında akım yönü değiştirilmektedir. Bu suretle kaplama işlemi sırasında anot üzerinde meydana gelebilecek pasivasyonun önüne geçilmekte, zayıf bağlı yapıların, kirlilik, çökelti vb birikintilerin katot üzerinde oluşması engellenmektedir. Bu amaçla kesikli dönüşümlü akımın üretilen kompozit elektrotlarda hem mikroyapısal hem de elektrokimyasal olarak nasıl bir davranışa neden olacağını ortaya koymak amacıyla iş çevriminin etkisi çalışılmıştır. Tablo 1'de verilen banyo koşulları altında üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektroda ait mikroyapı incelemesinin yer aldığı SEM görüntüleri Şekil 1'de verilmiştir.

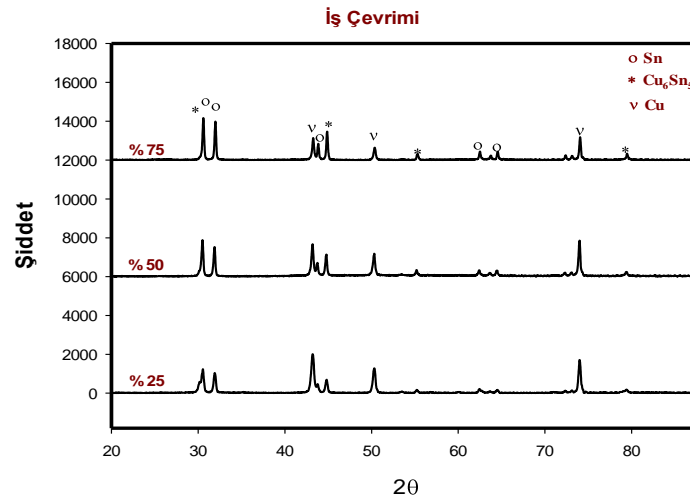
İş çevriminin Sn-Cu/KNT kompozit elektrodunun mikroyapısına nasıl etki ettiğini ortaya koymak amacıyla yapılan çalışmalardan elde edilen Şekil 1'deki SEM görüntüleri dikkatle incelendiğinde, artan iş çevrimi ile kaplama tabakasına giren (nüfuz eden) KNT miktarının arttığı açıkça görülmektedir. Ayrıca artan KNT miktarı ile çekirdek oluşumu hızlanmakta ve buna bağlı olarak matris alaşımının tane boyutu da azalmaktadır. Ayrıca alaşım matriste oluşan intermetalik fazın da (Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>) katkıları ile olumlu etkiler ortaya çıkmaktadır. Yapılan inceleme neticesinde kaplama tabakası içindeki KNT miktarının artışının yanında yapı içerisine giren KNT'lerin etrafının çok net bir şekilde çekirdek-kabuk (core shell) yapısı olacak şekilde aktif madde ile çevrelediği anlaşılmaktadır. Yapı hem KNT'ler tarafından bir ağ gibi çevrelenmekte hem de KNT'ler matris malzemesi tarafından çekirdek-kabuk (core shell) oluşturacak şekilde çevrelenerek homojen bir

yapı oluşmaktadır. Ayrıca tüm iş çevrimi değerlerinde de poroziteli yapıya sahip elektrotların üretilmiş olması da son derece olumlu bir durumdur. Elde edilen bu yapıların elektrodun elektrokimyasal performansı üzerine çeşitli etkileri bilindiğinden dolayı elde edilen mikroyapının önemi daha net anlaşılmaktadır. Literatürde iş çevriminin etkisi üzerine yapılan araştırmalarda da benzer sonuçlar ortaya konmuştur [8- 10].



Şekil 1. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamalara iş çevriminin etkisi, (SEM görüntüleri x10000, SEI); a) % 25 b) % 50 ve c) % 75 iş çevrimi.

Tüm bunların yanı sıra kalay ve bakırdan oluşan matris alaşımının iş çevrimi parametrelerinden nasıl etkilendiğini ortaya koymak amacıyla XRD analizi yapılmıştır. Farklı iş çevrimi değerleri (%25, %50 ve %75) ile üretilen numunelerin XRD analizi sonuçları Şekil 2’de verilmiştir.

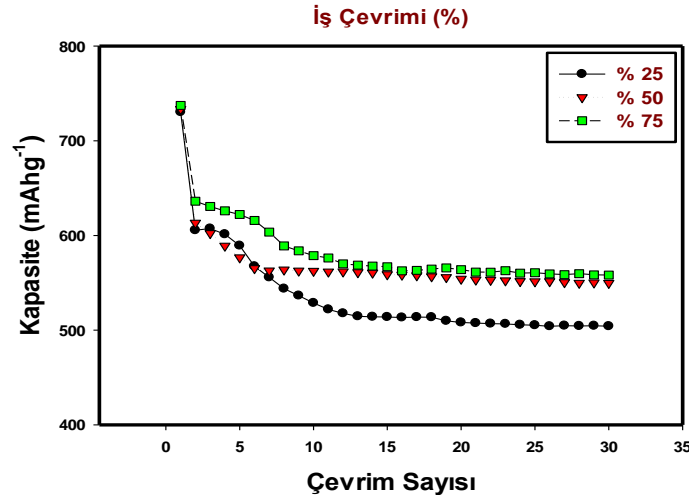


Şekil 1. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilen Sn-Cu/KNT kaplamalardan alınan XRD analizi sonuçlarına iş çevriminin etkisi.

Şekil 2’de verilen XRD analizi sonuçları iş çevriminin alaşım matrisli kompozit elektrotta oluşan fazların durumunu ortaya koymaktadır. Bu nedenle XRD analizi sonuçlarına bakıldığında artan iş çevrimi değerleri ile birlikte alaşım matrisin neden olduğu  $Cu_6Sn_5$  intermetalik fazının oluşumunun arttığı söylenebilir. Artan iş çevrimi değerleri ile birlikte elde edilen (sağlanan) akım değeri de arttığından dolayı kaplama tabakasında biriken kalay ve bakır miktarları da artmaktadır. Buna bağlı olarak  $Cu_6Sn_5$  intermetalik fazının oluşumu da artmaktadır. Ayrıca düşük iş çevrimi değerlerinde en şiddetli pik bakıra aitken (altlığında bakır olmasından kaynaklı), artan iş çevrimi değerleri ile birlikte aktif madde olan kalayın pik şiddetleri artmakta ve en şiddetli pik kalay piki olmaktadır.

Bu da aktif madde olan kalayın artmasının üretilen kompozit elektrodun kapasite açısından performansının olumlu etkilenmesine neden olması beklenebilir. 45,3, 55,3 ve 79,4 derecelik  $2\theta$  açılarında intermetalik faza ( $Cu_6Sn_5$ ) ait piklerin şiddetlerinin arttığı net bir biçimde görülmektedir. Alaşım matrisli elektrotlarda farklı bileşikler de oluşabildiği literatürde ifade edilmekte olup, kalay ve bakır alaşımli elektrod üretiminde genel olarak  $Cu_6Sn_5$  ve  $Cu_3Sn$  bileşiklerinin oluştuğu ifade edilmiştir. Fakat yapılan çalışmalarda  $Cu_6Sn_5$  bileşiğinin oluşmasının üretilen elektrodun performansına daha fazla katkı yaptığı vurgulanmaktadır [8]. Yaptığımız çalışmada da daha üstün katkıları olan  $Cu_6Sn_5$  fazının oluşturulmuş olması son derece önemlidir.  $Cu_6Sn_5$  gibi intermetalik bileşiklerin kapasitenin korunumunu arttırdığı ve elektrodun daha kararlı bir davranış sergilemesine neden olması yanında hacimsel değişime engel olmada katkı da verdiği bilinmektedir [8]. Bu katkılarından dolayı alaşım matrisli ve intermetalik anotlar üzerine yoğun çalışmalar yapılmış olup, Sn-Cu dışında Sn-Co, Sn-Fe, Sn-Ni ve Sn-M gibi kalay esaslı alaşım elektrotlar kullanılmıştır [8, 11].

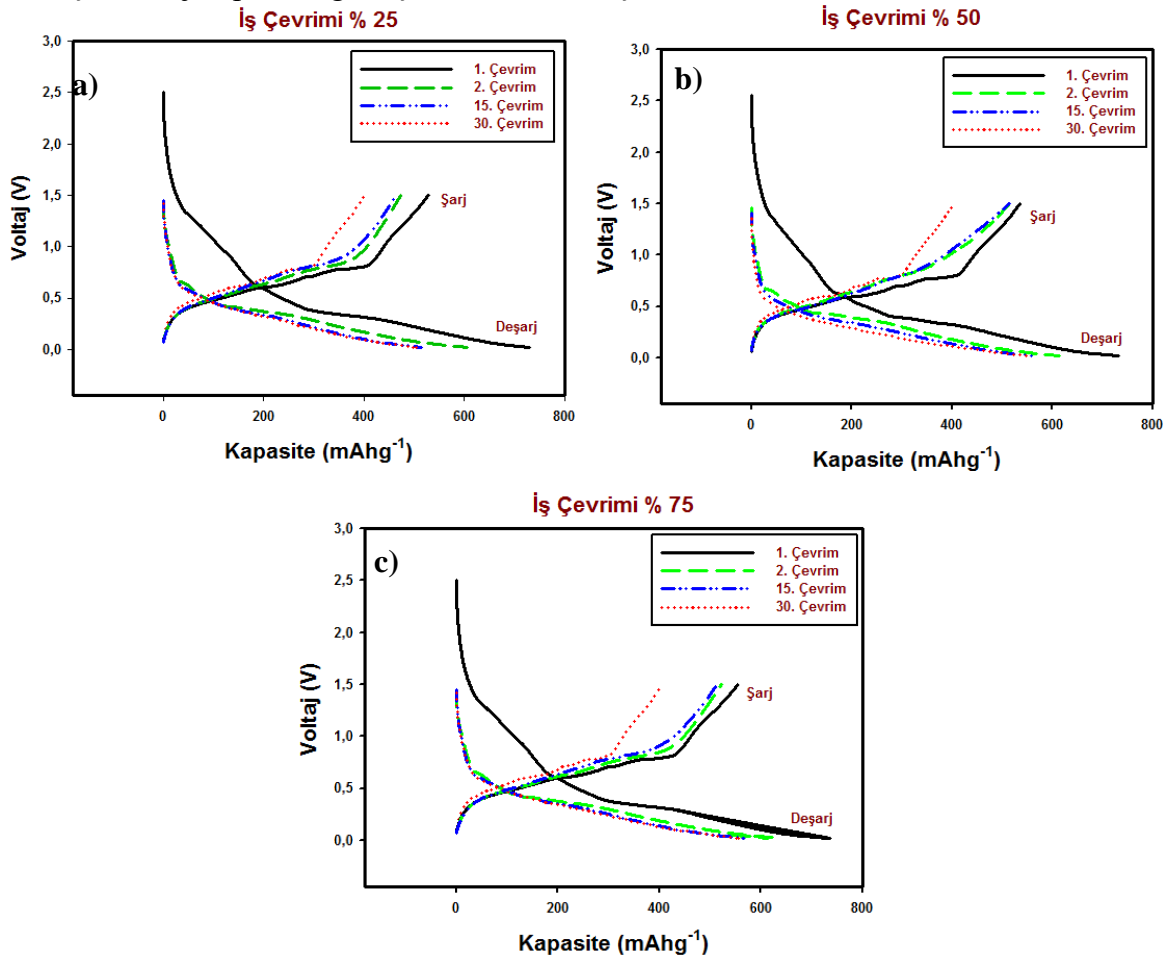
İş çevriminin etkisi incelenen Sn-Cu/KNT kompozit elektrodun elektrokimyasal performansının incelenmesi sonucu elde edilen kapasite-çevrim sayısı eğrileri Şekil 3’te verilmiştir.



Şekil 2. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) elektrobiriktirme yöntemiyle üretilen Sn-Cu/KNT kompozit kaplamaların kapasite-çevrim sayısı değerlerine iş çevriminin etkisi.

İş çevriminin elektrokimyasal performansa olan etkilerini ortaya koyabilmek amacıyla CR2016 pillerin galvanostatik şarj/deşarj testleri 0.02-1.5 V voltaj aralığında ve sabit akım yoğunluğunda gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda elde edilen kapasite-çevrim sayısı eğrilerinden de anlaşılacağı gibi artan iş çevrimi ile elektrodundeşarj kapasitesinin arttığı ve daha kararlı bir davranış sergilediği görülmektedir. En düşük iş çevrimi değeri olan % 25 iş çevriminde elektrod en düşük kapasite değerlerini verirken % 50 ve % 75 iş çevrimi değerlerinde birbirine yakın olmakla beraber daha yüksek kapasite değerleri elde edilmiştir. İş çevrimi aynı zamanda kaplama esnasında verilen akımı da etkilediğinden dolayı artan iş çevrimi ile daha fazla aktif madde kompozit yapı içerisine girmekte ve bu sayede daha fazla kapasite değerleri elde edilmektedir. Bunun dışında artan iş çevrimi yapı içerisine giren KNT miktarını da etkilediğinden dolayı artan KNT miktarına bağlı olarak elektrodun davranışı da kararlı hale gelmektedir. Ayrıca artan iş çevrimi ile kapasite değerlerinin arttığı anlaşılmakta, bunun da artan iş çevriminin aktif madde (Sn) miktarını arttırmasından kaynaklandığı anlaşılmaktadır.

İş çevriminin etkilerini daha net bir biçimde anlayabilmek için yapılan elektrokimyasal testler sonucunda elde edilen voltaj-kapasite değerleri her bir iş çevrimi için çalışılmış olup, her bir iş çevrimi için voltaj-kapasite eğrisi Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 3. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) elektrobiriktirme yöntemiyle a) % 25 b) % 50 ve c) % 75 iş çevriminde üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotların voltaj-kapasite değerlerine çevrim sayısının etkisi.

% 25 iş çevrimi ile üretilen voltaj-kapasite eğrisi incelendiğinde 1., 2., 15. ve 30. çevrim sayıları için şarj ve deşarj kapasite değerleri verilmiştir. Voltaj-kapasite eğrisine bakıldığında artan çevrim sayısına bağlı olarak kapasite değerlerinin düştüğü görülmektedir. % 25 iş çevrimi ile üretilen elektroda ait deşarj kapasite değerleri 1., 2., 15. ve 30. çevrim için sırasıyla 730 mAh/g, 605 mAh/g, 514 mAh/g ve 504 mAh/g olarak bulunmuştur. % 50 iş çevrimi ile üretilen kompozit elektrot için yapılan elektrokimyasal testler sonucunda voltaj-kapasite eğrisinde artan çevrim sayısına bağlı olarak sınırlı düzeyde kalmak şartıyla bir kapasite azalması görülmektedir. Artan çevrim sayısına göre 1. çevrim sonunda 733 mAh/g olan kapasite, 2. çevrim sonunda 615 mAh/g, 15. çevrim sonunda 558 mAh/g ve 30. çevrim sonunda ise 549 mAh/g değerine gerilemiştir. Kapasite değerleri de artan çevrim sayısı ile meydana gelen azalmayı doğrulamakla birlikte çok büyük bir azalma olmadığı anlaşılmaktadır. İş çevriminin % 75'ler düzeyine arttırılmasıyla üretilen kompozit elektrodun voltaj-kapasite eğrisine bakıldığında kapasite değerlerinin çevrim sayısının artışına bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Fakat diğer iki iş çevrimi değeri (% 25 ve % 50) ile mukayese edildiğinde kapasitedeki azalma en düşük düzeyde kalmaktadır. Artan çevrim sayısına bağlı olarak sırasıyla 1. çevrim sonunda 737 mAh/g'lık bir kapasite, 2. çevrim sonunda 636, 15. de 566 ve 30. çevrimde ise 559 mAh/g'lık bir kapasite değeri elde edilmiştir. Buradan hareketle yapılan deşarj kapasitesi korunumu hesaplamalarında 2. çevrim sonunda % 86,3, 15. çevrim sonunda % 77,2 ve 30. çevrim sonunda ise % 75,8 kapasite korunumu sağlandığı görülmektedir.

Tüm iş çevrimi değerleri için elde edilen deşarj kapasitesi ve kapasite korunumu değerleri Tablo 2'de özetlenmiştir. Artan iş çevrimi ile 30. çevrim sonunda elde edilen deşarj kapasitesi değerleri karşılaştırıldığında sırasıyla % 25 için 504 mAh/g, % 50 iş çevrimi için 549 mAh/g ve % 75 iş çevrimi için ise 558 mAh/g'lık kapasite değerleri elde edildiği görülmektedir. Bu da 30. çevrim sonunda artan iş çevrimine bağlı olarak elde edilen deşarj kapasitesi değerlerinin arttığını göstermektedir. Kapasite korunumu açısından yapılan karşılaştırma neticesinde her bir iş çevrimi değeri için (%25, %50 ve %75) sırasıyla % 69, % 75 ve % 76'lık bir kapasite korunumu sağlandığı anlaşılmaktadır. Kapasitede meydana gelen kayıplar açısından bakıldığında % 31 % 25 ve % 24'lük değerler, % 50 ve % 75'lik iş çevrimi değerlerinin birbirine yakın performans sergilediğini göstermektedir. Fakat kapasite değerleri göz önünde bulundurulacak olursa % 50 ve % 75'lik iş çevrimi için 30 çevrim sonrası kapasite sırasıyla 549,6 ve 558,2 olarak bulunmuştur.

Tablo 2. Kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile farklı iş çevrimi değerlerinde üretilen Sn-Cu/KNT kompozit elektrotların deşarj kapasiteleri ve kapasite korunum değerleri.

Sn-Cu/KNT	Teorik Kapasite	Spesifik Deşarj Kapasitesi (mAh <sup>-1</sup> )				Kapasite Korunumu (%)		
		1.Çevrim	2.Çevrim	15.Çevrim	30.Çevrim	2. Çevrim	15. Çevrim	30. Çevrim
Iş Çevrimi								
% 25		730	605	513	504	82,8	70,4	69,1
% 50		733	613	558	549	84	76,1	74,9
% 75		737	636	566	558	86,3	77,2	76
Grafit	330							
Kalay	990							

Bu nedenle hem kapasite korunumu hem de elde edilen deşarj kapasitesi değerleri açısından bakıldığında az da olsa % 75 iş çevriminin daha yüksek değerler verdiği görülmektedir. Bu

nedenle yüksek iş çevriminin yüksek performansla neden olduğu ifade edilebilir. Buna sebep olan en büyük neden, devreden geçen akımın süre olarak dolayısı ile de akım miktarının % 75 iş çevriminde diğerlerine göre fazla oluşudur.

## Sonuçlar

Kesikli dönüşümlü akım (PRC) ile üretilen kaplamalarda iş çevriminin etkisinin incelenmesinde, artan iş çevrimi ile kaplama içerisine giren KNT miktarının arttığı ve buna bağlı olarak çekidek kabuki yapısının oluşumunun tetiklendiği belirlenmiştir. Sonuç olarak, artan KNT miktarı ile hacimsel genişleme ve pulverizasyon gibi nedenlerden ötürü elektrodun fiziksel yapısını bozulmasının önüne geçilmesi sağlanmıştır. Bu nedenle en yüksek iş çevrimi değeri olan % 75 iş çevriminin elektrokimyasal performans açısından daha olumlu sonuçlar ortaya koyduğu tespit edilmiştir.

## Referanslar

- [1] M. Uysal, T. Cetinkaya, A. Alp, H. Akbulut, Active and inactive buffering effect on the electrochemical behavior of Sn–Ni/MWCNT composite anodes prepared by pulse electrodeposition for lithium-ion batteries J. Alloys Compd 645 2015; 235–242.
- [2] J. Zhu, D. Wang, T. Liu, C. Guo, Preparation of Sn-Co-graphene composites with superior lithium storage capability, Electrochimica Acta, 2014;125; 347-353.
- [3] B.D. Polat, A. Abouimrane, N. Sezgin, O. Keles, K. Amine, Use of Multilayered Ni-Sn and Ni-Sn-C Thin Film Anodes for Lithium-Ion Batteries, Electrochimica Acta, 2014; 135; 585-593.
- [4] M. Uysal, T. Cetinkaya, A. Alp, H. Akbulut, Fabrication of Sn–Ni/MWCNT composite coating for Li-ion batteries by pulse electrodeposition: Effects of duty cycle, Applied Surface Science, 2015; 334;80-86
- [5] Gül, H., Akbulut, H., Aslan, S., Alp, A. Effect of reciprocating sliding speed on the tribological performance of nano SiCp reinforced Ni-metal matrix composites produced by electrocodeposition, Journal of Nanoscience and Nanotechnology,2012;12; 9076-9087
- [6] Uysal M., Gul H., Alp A., Akbulut H., Sn-Ni/MWCNT nanocomposite negative electrodes for Li-ion batteries: The effect of Sn:Ni molar ratio. International Journal of Hydrogen Energy, 2014;39:21391-21398
- [7] Koichi U., Shinei K., Yoshihiro K., Naoaki, K., Shigeru I., Electrochemical characteristics of Sn film prepared by pulse electrodeposition method as negative electrode for lithium secondary batteries. Journal of Power Sources, 2009; 189:224-229
- [8] Gul, H., Uysal, M., Cetinkaya, T., Guler, M.O., Alp, A., Akbulut, H., Preparation of Sn-Co alloy electrode for lithium ion batteries by pulse electrodeposition. Int.J. hydrogen energy, 2014; 39:21414-21419
- [9] Yuhai, H., Xifei, L., Dongsheng, G., Mei, C., Ruying, L., Xueliang, S., Influence of paper thickness on the electrochemical performances of graphene papers as an anode for lithium ion batteries. Electrochimica Acta, 2013; 91:227-233
- [10] Ruguang, M., Zhouguang, L., Shiliu, Y., Liujiang, X., Chundong, W., Wang, H.E., Chung, C.Y., Facile synthesis and electrochemical characterization of Sn<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>/C nanocomposites as anode materials for lithium ion batteries. Journal of Solid State Chemistry, 2012; 196:536-542.
- [11] Bo-ok, J., Seok-hwan, P., Wan-jin, L., Electrospun Co-Sn alloy/carbon nanofibers composite anode for lithium ion batteries. J Alloys Compd, 2013; 574:325-30.