

Lityum iyon pilleri ayırıcılarında hekzagonal bor nitrür kullanımı ve gelişmeler

Benan Elmusa ¹, Nuran Ay ^{1,2,*}

¹Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Eskişehir, 26555, Türkiye

²BORTEK Bor Teknolojileri ve Mekatronik A.Ş. Eskişehir, 26140, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

İlk gönderi 12 Ekim 2021

Kabul 5 Ocak 2022

Online 29 Mart 2022

Derleme Makalesi

DOI: 10.30728/boron.1008704

Anahtar kelimeler:

Ayırıcılar

Hekzagonal bor nitrür

Lityum iyon pilleri

ÖZET

Günümüz dünyasında sürekli artan enerji talebi ve karbon salınımının azaltılması zorunluluğu çeşitli zorluklar yaratmaktadır. Bu durum diğer enerji türlerine yani yenilenebilir enerji kaynaklarına yoğunlaşmayı ve etkin enerji depolamayı gerektirir. Üretilen enerji için yüksek güç yoğunluğu, uzun ömürlü ve uygun maliyetli depolama cihazları gerekmektedir ve bu ihtiyaca pil teknolojisi bir çözümdür. Lityum iyon pilleri (LİP) taşınabilir elektronik cihazlar için en popüler şarj edilebilir pillerdir. Yüksek elektrik yoğunluğa sahip olması aynı zamanda yüksek hızlı şarj özelliği, yavaş deşarj ve uzun ömürlü olması avantajlarındandır. LİP, NiCd pillerden daha pahalıdır, ancak daha küçük ve daha hafif olmakla birlikte daha geniş bir sıcaklık aralığında çalışır. Bu özellikler sayesinde LİP çok alanda kullanılmaya başlamıştır. LİP en büyük dezavantajı yüksek sıcaklıklarda bozulmasıdır. Bu sorunda pilin bileşenlerinin etkisi büyüktür. Ayırıcılar pillerin içindeki elektrokimyasal reaksiyona doğrudan dahil olmayan, elektrotlar arasındaki teması keserek dahili kısa devreleri önleyen, sıvı elektrolitleri depolayan, şarj-deşarj işlemleri sırasında iyonların verimli bir şekilde aktarılmasını sağlayan ve yüksek sıcaklıklarda LİP'lerin kullanımını mümkün kılan en önemli bileşenlerden biridir. LİP'lerde ayırıcı olarak çeşitli polimerler farklı hazırlama yöntemleri ile hazırlanarak kullanılmaktadır. Hekzagonal bor nitrür (hBN) ayırıcının ısı kararlılığını artırmak, elektrolit iletkenliğini iyileştirmek ve özellikle yüksek sıcaklık ve yüksek şarj/deşarj akım hızlarında elektrokimyasal performansı iyileştirmek için polimerlerle kullanılması son yıllarda yoğun olarak çalışılmaktadır. Ayırıcıda hBN bulunduğu daha homojen ısı dağılımı, Li birikiminin olmaması, artan çevrim sayısı ve kullanım ömründe artış gibi olumlu etkiler tespit edilmiştir. Bu derlemede hekzagonal bor nitrürün LİP'lerde ayırıcı içinde kullanımına ilişkin kapsamlı bir genel bakış sağlamaya çalışılmaktadır.

Use of hexagonal boron nitride in lithium ion battery separators and developments

ARTICLE INFO

Article history:

Received October 12, 2021

Accepted January 5, 2022

Available online March 29, 2022

Review Article

DOI: 10.30728/boron.1008704

Keywords:

Separators

Hexagonal boron nitride

Lithium-ion batteries

ABSTRACT

In today's world, due to the ever-increasing energy demand and the necessity of reducing carbon emissions create various difficulties. This situation requires concentrating on other types of energy, namely renewable energy sources, and efficient energy storage. High power density, long-lasting and cost-effective storage devices are demanded for the energy storage, and battery technology is the solution to this need. Lithium-ion batteries (LIB) are the most popular rechargeable batteries for portable electronic devices. Having high electrical density, high speed charging feature, slow discharge and long life are the advantages. Lithium-ion batteries are more expensive than NiCd batteries, but smaller and lighter, and they operate over a wide temperature range. Thanks to these features, LIB has been started to be used in many areas. The major disadvantage of LIB is its degradation at high temperatures. The components of the battery have a great influence on this problem. The separators are one of the most important components that are not directly involved in the electrochemical reaction inside the batteries, prevent internal short circuits by breaking the contact between the electrodes, store liquid electrolytes, ensure efficient transfer of ions during charge-discharge processes, and enable the use of LIBs at high temperatures. Different polymers prepared with various methods have been used as a separator in batteries. In recent years, the use of hexagonal boron nitride (hBN) in polymer separator has been studied extensively to increase the thermal stability, improve electrolyte wettability, and improve electrochemical performance, especially at high temperature and high charge/discharge current rates. When hBN is present in the separator, positive effects such as more homogeneous thermal distribution, absence of Li accumulation, increased number of cycles and extended service life have been identified. In this review, we try to provide a comprehensive overview of the use of hexagonal boron nitride in LIBs.

*Corresponding author: nay@eskisehir.edu.tr

1. Giriş (Introduction)

Nüfus artışı, endüstriyel ve teknolojik gelişme ile günümüz dünyasında sürekli artan enerji talebi, önümüzdeki yıllarda çeşitli zorluklar ve ciddi sorunlar yaratmaktadır [1-4]. Küresel enerji taleplerini karşılamak için fosil yakıtların yoğun kullanımı, yılda binlerce metrik ton karbondioksit (CO_2) ve diğer kirleticiler üretir ve bu da küresel ısınmayı ve büyük iklim değişikliklerini hızlandırır [5]. Fosil yakıtların neden olduğu bu ciddi sorunları azaltmak ve fosil yakıtlara dayalı enerji üreten cihazlarla rekabet edebilmek için güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, biyoenerji ve jeotermal enerji gibi yenilenebilir enerji kaynakları potansiyel alternatif enerji kaynaklarıdır. Bununla birlikte, enerjinin bütünleştirilmesi ve iyi dağıtılması için yüksek verimli enerji depolama cihazlarına ihtiyaç duyulur. Elde edilen enerjiyi depolamak için yüksek güç yoğunluğu, uzun ömür, nispeten yavaş deşarj oranı ve uygun maliyetli şarj edilebilir pil teknolojisi bir çözümdür [6,7].

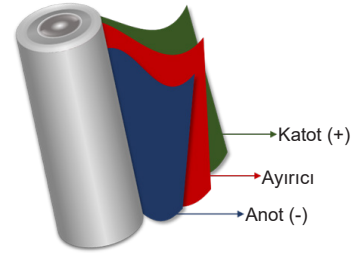
Birçok şarj edilebilir enerji depolama cihazları arasında, lityum iyon piller (LİP), yüksek enerji yoğunluğu, hafifliği, yüksek esnekliği, yavaş deşarj oranı, yüksek hızlı şarj özelliği sayesinde yenilenebilir kaynakları ve yüksek güç uygulamalarını bütünleştirmek için umut verici enerji kaynakları olup uzun pil ömrü ile çevreye zarar vermezler [6,8]. Şarj edilebilir LİP'lerin sahip olduğu özellikleriyle dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları, elektrikli araçlar, hibrit elektrikli araçlar, yenilenebilir güç istasyonları gibi pek çok yerde kullanılabilir [9,10]. LİP'ler gümüş-çinko, nikel-çinko, nikel-hidrojen gibi diğer ikincil pillerle karşılaştırılabilir [11-14].

Lityum pillerin çoğu şarj edilemez. Kimyasal açıdan lityum piller saf metalik lityum kullanılır. LİP'ler çok daha kararlı olan lityum bileşiklerinden yapılır. LİP'ler şarj edilebilir. Lityum iyon pillerinin avantajları, uzun ömürlü olması, çalışma sıcaklık aralığının genişliği, bakımı gerektirmemesi, hızlı şarjı olması ve uzun süre şarjı koruyabilmesi, yüksek enerji yoğunluğu, verimliliği ve hafıza etkisinin olmamasıdır. Lityum iyon pillerinin dezavantajları ise daha pahalı olması, yüksek sıcaklıklarda bozulması, aşırı şarjın pilin kapasitesi azaltması ve ısıl bozulma ve silindirik tasarımdan kaynaklanan problemlerdir [2,15-18]. Lityum iyon pillerin türleri:

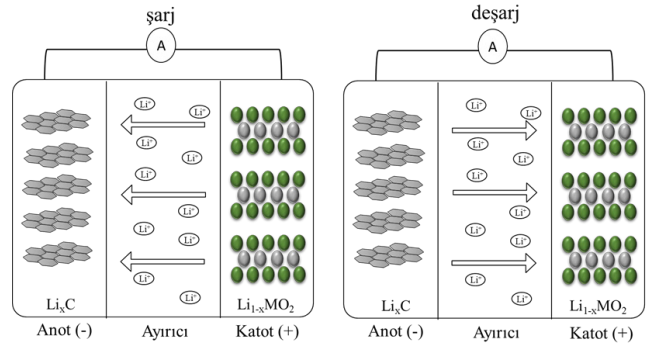
- Lityum Kobalt Oksit (LiCoO_2)-LCO,
- Lityum Mangan Oksit (LiMn_2O_4)-LMO,
- Lityum Nikel Mangan Kobalt Oksit (LiNiMnCoO_2)-LNMC,
- Lityum Demir Fosfat (LiFePO_4)-LFP,
- Lityum Nikel Kobalt Alüminyum Oksit (LiNiCoAlO_2)-LNCA,
- Lityum Titanat (Li_2TiO_3)-LTO.

Tekrar şarj edilebilir LİP'ler de diğer pillerdeki gibi pozitif elektrot, negatif elektrot, ayırıcı ve elektrolitten oluşur [1,17,19]. Şekil 1'de LİP bileşenleri görülmektedir. Bir Li-ion pilde, Li^+ iyonlarının pozitif ve negatif elektrot malzemelerine girip çıkması gerekir. Hızlı Li taşınmasını desteklemek için, mükemmel bir topotaktik reaksiyon oluşur.

Topotaktik reaksiyon, ürün kristallerinin yönelimlerinin ilk kristalin yönelimi tarafından belirlendiği bir kimyasal katı hal tepkimesidir. LİP'lerde sadece kafes parametresi ve bağ uzunluğu değişiklikleri ile konakçı yapıya tersinir Li interkalasyonu oluşur ve konak atomların yaygın olarak yeniden düzenlenmesini içermeyen yer değiştirme reaksiyonudur. Bu reaksiyonda aktif malzemeler anot ve katot olup lityum iyon için ev sahipliği görevini görürler. Lityum iyon bir elektrottan diğerine yer değiştirir (Şekil 2) [2,14,17,20,21].



Şekil 1. Lityum iyon pil içeriklerinin şematik gösterimi (Schematic depiction of a lithium-ion battery contents).



Şekil 2. Lityum iyon bir elektrottan diğerine yer değiştirmesinin şematik gösterimi (Schematic representation of lithium ion displacement from one electrode to another).

Katot: Pozitif elektrot olarak da bilinen bu elektrot genelde tabakalı yapıya sahip metal oksitlerden (LiMO_x , $\text{M}=\text{Mn}$, Ni , Co vd.) oluşmaktadır. Katot elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonu meydana geldiğinde hücrenin şarjı sırasında elektronları ve Li iyonlarını serbest bırakır. Deşarj sırasında, elektrokimyasal sistem tersine çevrilebilir ise, bu elektrotta genel bir ters işlemle bir elektrokimyasal indirgeme reaksiyonu meydana gelir [19,22].

Anot: Negatif elektrot olarak da bilinen bu elektrot tabakalı yapıya sahip malzemelerdendir. Anot şarj sırasında ve aynı zamanda bir elektrokimyasal indirgeme reaksiyonu yaşarken elektronları ve Li iyonlarını kabul eder. Deşarj sırasında, elektrokimyasal işlem tersine çevrilebilir ise bu reaksiyonların tersi gerçekleşir [22].

Elektrolit: Elektrolitler genel olarak, iyonik iletkenlik kazandırmak için tuzlar (LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiSO_3CF_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$), asitler veya alkalilerin su veya başka bir çözeltili içerisinde çözündürülmesiyle

le oluşur. Hücre içerisinde pozitif elektrot ve negatif elektrot arasında iyonik olarak yük aktarımı için ortam sağlarlar. Li iyon pillerde sıvı elektrolitler, jel elektrolitler, polimer elektrolitler ve seramik elektrolitler kullanılmaktadır. Bazı pillerde, hücrenin çalışma sıcaklığına bağlı olarak iyonik iletken katı elektrolitler veya jel tipi polimer elektrolitler de kullanılır [14,18,19].

Ayırıcı: Ayırıcı LİP'nin önemli bir bileşeni, elektriksel teması önleyerek iki elektrot arasında fiziksel bir bariyer görevi görürken, aynı zamanda birbirine bağlı gözenekli bir yapı boyunca iyonik iletim için yollar aracılığıyla şarj ve deşarj sırasında iyon taşınmasını teşvik eden elektriksel olarak yalıtıcıdır [23]. Ayırıcı iyon taşınmasında önemli bir role sahip olduğundan, LİP performansını, çevrim ömrünü ve güvenliği etkiler. Ayırıcının temel işlevleri pillerin içindeki elektrokimyasal reaksiyona doğrudan dahil olmayan ancak dahili kısa devreleri önlemek için elektrotlar arasındaki teması engelleyen, sıvı elektrolitleri depolayan, şarj-deşarj işlemleri sırasında iyonların verimli bir şekilde aktarımını sağlayan ve yüksek sıcaklıklarda LİP'lerin sürdürülebilirliği için LİP'lerin en önemli bileşenlerinden biridir [11,24].

2. LİP'ler için Kullanılan Ayırıcılar (Separators Used for LIBs)

LİP'lerde ayırıcı olarak, polietilen (PE), polipropilen (PP), poli(tetrafloroetilen) (PTFE), poli(vinil klorür) (PVC) ve dokunmamış lifler (örneğin, selüloz, polyesterler) yüksek sıcaklıklarda (<150°C) çalışan pillerde ayırıcı olarak yaygın şekilde kullanılır [3,6]. İdeal ayırıcı, yüksek mekanik özelliklere, ısı kararlılığına, düşük iç direnç, güçlü oksitleme ve indirgeme koşulları altında elektrolit ve elektrotlarla tepkimeye bağlı bozulmaya direnmek için yüksek kimyasal ve elektrokimyasal stabilite yüksek elektrolit iletkenliğine ve yüksek gözenekliliğe sahip olmalıdır [6,24]. Ayrıca, ayırıcının gözenek boyutunun iyon akışını sağlaması gerekir. Ticari ayırıcılar 0,03-0,1 mm aralığında bir gözenek boyutuna ve %30-50 gözenekliliğe sahiptir. Pil çalışırken polimerlerin erime sıcaklığına yaklaştıkça gözenekler kapanır ve pil çalışamaz duruma gelir. Poliolefin ayırıcılar PP, PE tek katmanlı, PE/PP veya PP/PE/PP gibi çok katmanlı da kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda boyutsal değişim ve hidrofobik yüzey karakterinden dolayı sıvı elektrolitler için düşük ıslanabilirlik ve elektroliti tutma kabiliyetleri azdır [6]. Poliolefin ayırıcılar, nispeten düşük cam geçiş sıcaklıklarına sahip olmaları nedeniyle elektriksel kısa devre ve yüksek sıcaklıklarda yıkıcı ısı kaçak arızalarına sebep olurlar [11]. Geleneksel olarak, poliolefin ayırıcılar kuru veya ıslak işlemlerle hazırlanır ve çekme mukavemetleri, gözeneklilikleri veya Gurley sayıları (Hava geçirgenliği, belirli bir miktarda havanın belirli bir basınç altında ayırıcının belirli bir alanından geçmesi için gereken süre olan Gurley değeri cinsinden ifade edilir. Gurley değeri, ayırıcının gözenekliliği ve kalınlığı sabitlendiğinde gözeneklerin kıvrımlılığını yansıtır) hazırlama yöntemlerine göre değişir [23,24]. Bu ayırıcılar nispeten ucuzdur [11].

Poliolefin ayırıcıların bu sınırlamalarını ortadan kal-

dırmak için LİP'ler için ayırıcı olarak çeşitli polimerler geliştirilmiştir. Poli viniliden florür-heksafloropropilen (PVH), sıvı elektrolite yüksek afinitesi, güçlü kimyasal stabilitesi ve elektrotla istenen yapışması nedeniyle kullanılmaktadır [11]. Bununla birlikte, sınırlı gözenek yapısı, düşük mekanik mukavemet ve yüksek ısı büzülme nedeniyle, katkı içermeyen PVH ayırıcılar, LİP'lerin pratik gereksinimlerini karşılayamamaktadır. Literatürde PVH'ye titanya (TiO₂), silika (SiO₂) ve alümina (Al₂O₃) gibi inorganik dolgu maddelerinin eklenmesiyle bu problemlerin önlenebileceği bildirilmiştir [23]. PVH matrisine inorganik katkı maddelerinin dahil edilmesinin ısı ve mekanik kararlılıkları artırdığı ölçülmüş olmasına rağmen, PVH matrisli polimerlerin zayıf iyonik iletkenlik, düşük lityum iyon aktarımı ve çevrim sırasında lityum dendrit oluşumu, bu ayırıcıları kullanan pillerin kararlılığını ve uzun çevrim performansını etkilemeye devam etmiştir [13].

2.1. Ayırıcıların Özellikleri (Properties of Separators)

LİP'lerde kullanılacak ayırıcıların özellikleri gözeneklilik, gözenek boyutu ve dağılımı, geçirgenlik, kimyasal kararlılık, iyonik iletkenlik, elektrolit ıslatabilirlik, kalınlık, boyutsal kararlılık, mekanik dayanım, ısı küçülme, kapatma ve fiyat olarak incelenmektedir [25]. Tablo 1'de lityum iyon piller için ayırıcıların ideal gereksinimleri yer almaktadır.

Tablo 1. Lityum iyon piller için ayırıcıların ideal gereksinimleri [25] (Ideal requirements for separators of lithium-ion batteries).

Parametreler	Değer
Gözeneklilik (%)	40-60
Gözenek boyutu (µm)	<1
Geçirgenlik (Gurley sayısı)	0,025
Kalınlık (µm)	20-25
Isıl kararlılık	90°C'de 60 dakika sonra <%5 büzülme
Mekanik dayanım (MPa)	98,06
Isıl küçülme	100°C'de 60 dakika sonra <%5
İyonik iletkenlik (S.cm ⁻¹)	10 ⁻³ - 10 ⁻¹

2.1.1. Gözeneklilik (Porosity)

İletkenlik ve elektrolitin ayırıcı içinde depolanabilmesi için gözenek gereklidir. LİP'ler için ayırıcıların gözenekliliği yaklaşık %40'tır. Ayırıcıların düşük gözenekliğe sahip olmaları pilin iç direncini artırarak daha az elektrolit tutulmasına sebep olur. Yüksek gözeneklilik ise mekanik mukavemetin düşmesine ve gözeneklerin yüksek sıcaklıklarda yeterince kapanmamasına neden olur. Gözenek miktarı ve dağılımı civalı porozimetri cihazı ile belirlenebilir [25].

Ayırıcının gözenekliliği, Eş. 1'de verilen boşluk hacminin görünen geometrik hacme oranı olarak açıklanır. Ancak pratik olarak, ayırıcıların gözenekliliği Eş. 2 kullanılarak hesaplanır. Burada, W ve W₀ ayırıcının sıvı elektrolite daldırılmadan önceki ve sonraki

ağırlıklarıdır, ρ_L sıvı elektrolitin yoğunluğudur ve V_0 ayırıcının hacmidir.

$$\text{gözeneklilik}(\%) = \left[\frac{\frac{\text{numune ağırlığı}}{\text{numune hacmi}}}{\text{polimerin yoğunluğu}} \right] \times 100 \quad (1)$$

$$\text{gözeneklilik}(\%) = \frac{W - W_0}{\rho_L V_0} \times 100 \quad (2)$$

2.1.2. Gözenek boyutu ve dağılımı (Pore size and distribution)

Pilde, daha iyi performans ve düzgün akım dağılımı için gözenek boyutu dağılımı önemlidir. Gözeneklerin boyutu, elektrotlarda kullanılan malzemelerin parçacık boyutundan daha küçük olmalıdır. Ayırıcının mikrometreden daha küçük gözenek boyutuna sahip olması, aktif madde partiküllerini ve lityum dendrit penetrasyonlarını önlediği için dahili kısa devreleri önlemektedir. Birbirine bağlı gözenekli yapının varlığı, yüksek elektrolit tutulmasına ve Li dendritlerin katoda ulaşmasını engelleyen uzun yola katkıda bulunur. Ayırıcının işlevselliği ve pilin çevrim performansı açısından önemi nedeniyle ayırıcılar birbirine bağlı gözenekli yapıya sahip olacak şekilde tasarlanabilir [25].

2.1.3. Geçirgenlik (Permeability)

Ayırıcının geçirgenliği, sıvı elektrolite batırılmış ayırıcının direncinin tek başına sıvı elektrolitin direncine oranı olan MacMullin sayısı ile açıklanabilir. MacMullin sayısı, havanın ayırıcıdan sabit basınç altında geçmesi için gereken süre olarak ölçülen Gurley sayısı ile ifade edilen hava geçirgenliği ile orantılıdır. Gurley sayısı ne kadar düşükse, ayırıcının gözenekliliği o kadar yüksek ve kıvrımlılık o kadar düşüktür. Ayırıcının gözenekliliği ve kalınlığı sabitlenmişse, Gurley numarası aynı zamanda ayırıcının kıvrımlılığını da belirlemektedir. Ayırıcının tek tip geçirgenliği, akımın eşit olmayan dağılımını, dendrit oluşumunu önler ve LİP'lerin uzun çevrim performanslarını garanti eder. LİP'ler için Gurley ayırıcı sayısı $0,025 \mu\text{m}^{-1}$ den az olmalıdır [13,23,25].

2.1.4. Kimyasal kararlılık (Chemical stability)

Uzun ömürlü pil performansları için, ayırıcının şarj-deşarj işlemi sırasında bozulmaya ve/veya mekanik mukavemet kaybına direnme için yüksek derecede kimyasal kararlılığa sahip olması gerekir [13,23].

2.1.5. İyonik iletkenlik (Ionic conductivity)

Eğer ayırıcı kendisi bir miktar iyonik iletkenliğe sahipse, pilin içinde iyonik taşınma mümkündür. Ama ayırıcıların çoğu iyonik iletken değildir sıvı elektrolit ile doldurulmadıkça herhangi bir iyonik iletkenlik göstermezler. LİP'lerde farklı uygulamalar için gerekli olan elektrolit dolgulu ayırıcıların iyonik iletkenlikleri oda sıcaklığında 10^{-3} ile 10^{-1} Scm^{-1} aralığındadır [12,21]. Ayırıcının iyonik iletkenliği Eş. 3 kullanılarak hesaplanır. Burada, σ iyonik iletkenlik (Scm^{-1}), R_b elektrolitin

direnci, l ayırıcının kalınlığını ve A ayırıcının alanıdır.

$$\sigma = \frac{l}{R_b A} \quad (3)$$

2.1.6. Elektrolit ıslatılabilirliği (Electrolyte wettability)

Pillerinin içindeki iyonun etkili bir şekilde taşınması ayırıcının elektrolit absorpsiyonuna bağlıdır. Ayırıcı, yeterli miktarda elektroliti emmeli ve şarj-deşarj işlemi sırasında emilen elektroliti tutmalıdır. Yüksek elektrolit ıslatılabilirliği, iyonik direnci azaltarak pilin çalışmasını iyileştirmektedir. Ayırıcının elektrolit ıslanabilirliği, ayırıcıda kullanılan malzemenin tipine, gözenekliliğe, gözenek boyutuna ve kıvrımlılığa bağlıdır [13,23,25]. Elektrolit ıslatılabilirliği ve tutma, sırasıyla Eş. 4 ve Eş. 5 kullanılarak hesaplanır. Burada W_{kuru} sıvı elektrolite daldırılmadan önceki ayırıcı ağırlığı ve $W_{\text{ıslak}}$ ıslatılmış ayırıcının ağırlığıdır.

$$\text{elektrolit alımı}(\%) = \frac{W_{\text{ıslak}} - W_{\text{kuru}}}{W_{\text{kuru}}} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{elektrolit tutma}(\%) = \frac{W_{\text{ıslak}} - W_{\text{kuru}}}{W_{\text{ıslak}}} \times 100 \quad (5)$$

2.1.7. Kalınlık (Thickness)

Ayırıcının kalınlığı, güvenlik ve elektrokimyasal performanslar açısından önemli bir rol oynar. Lityum iyon hücre performansı için çoğu mikro gözenekli ayırıcının kalınlığı $50 \mu\text{m}$ 'nin oldukça altındadır. Verimli elektrokimyasal performans için yüksek iyonik iletkenlik sağlarken, dendritinin büyümesinin penetrasyonuna karşı dayanması ve montaj işlemi sırasında basıncı taşınması için minimum kalınlığa sahip olmalıdır. Mevcut durumda $\leq 25 \mu\text{m}$ kalınlık LİP'ler için ideal ayırıcı kalınlık olarak kabul edilir ancak mekanik bütünlük ve penetrasyon ile ilgili güvenlik endişesi dikkate alınmalıdır [11,26,27].

2.1.8. Boyutsal kararlılık (Dimensional stability)

Ayırıcı, yerleştirilirken ve sıvı elektrolit ile doldurulurken kıvrılmamalı veya eğilmemelidir. Bu durumlar pilin montaj işlemi sırasında elektrotlarla yanlış dizilimlere ve pilin çalışmamasına neden olur [13,25].

2.1.9. Mekanik dayanım (Mechanical strength)

Ayırıcının iyonik iletkenliği ile ters orantılıdır. Mekanik dayanım ne kadar yüksekse iyonik iletkenlik o kadar küçük olacaktır. Ayırıcının minimum gereksinimi, montaj işlemi sırasında kuvvete dayanması için $25 \mu\text{m}$ kalınlık için 1000 kgcm^{-2} veya $98,06 \text{ MPa}$ [25].

2.1.10. Isıl küçülme (Thermal shrinkage)

Sıcaklık artışı ile ayırıcının ısıl olarak küçülmesi hücre içinde ciddi sorunlara neden olur. Belirli bir noktada,

ayırıcılar yeterince küçülür veya ergir ise kısa devreler ortaya çıkarır, bu da ısı kaçak ve patlamaya neden olur. DMA kullanarak ısı küçülme belirlenir. LİP'ler için ayırıcının ısı küçülmesi 100°C sa⁻¹'de <5% olmalıdır. Isıl küçülme Eş. 6 ile [25,27]. Burada D_i ve D_f, ayırıcının sırasıyla ısıtmadan önceki sıcaklıkta ve ısıtmadan sonraki sıcaklıktaki alanlarıdır.

$$\text{Isıl küçülme(\%)} = \frac{D_i - D_f}{D_i} \times 100 \quad (6)$$

2.1.11. Kapatma etkisi (Shutdown effect)

Kapatma özelliği malzeme özellikleri ve üretim yöntemlerine bağlıdır. Ayırıcı malzeme yüksek sıcaklıkta eriyik bütünlüğüne sahip olmalı ve yüksek kopma sıcaklığı ile karakterize edildiği gibi kapatma sıcaklığının üzerinde mekanik sağlamlık göstermelidir. Ayırıcının kapanmasından sonra hücre sıcaklığının artmaya devam etmesi muhtemeldir. Ayırıcının mekanik bütünlüğü kaybetmeden ısı kaçak meydana geldiği sıcaklıkta pili kapatabilmesi gerekir. İki veya üç katmanlı ticari ayırıcılar kullanılan polimerlerin farkı ergime noktalarına sahip olmaları nedeniyle kapatma özelliğine sahiptirler. Sıcaklık artığında, polimerin biri erir ve gözeneklerini tıkayarak reaksiyonu durdurur [25,27].

2.1.12. Fiyat (Cost)

Pillerin maliyeti 1991 yılında ticari olarak piyasaya sürüldüklerinden bu yana yüzde 97 oranında düştüğünü ifade edilmektedir [28]. LİP teknolojisinde, ayırıcının maliyeti bir şekilde pilin toplam maliyetinin %20'sidir. Ayırıcılar yüksek maliyeti, malzemelerden değil, üretim tekniklerinden kaynaklanmaktadır. LİP'lerde kullanılan ayırıcılar çoğunlukla kuru ve ıslak işlemlerle üretilirler. Bu ise maliyeti artıran nedendir. Ayırıcıların maliyetini azaltmak için daha ucuz olabilen bir üretim tekniği geliştirilmesi gerekmektedir [25].

2.2. Ayırıcıların Üretim Yöntemleri (Production Methods of Separators)

2.2.1. Kuru yöntem (Dry method)

Kuru yöntemle ayırıcı üretimi büyük ölçekte poliolefin ayırıcıların hazırlanmasına yönelik solventsiz bir işlemdir. Bu işlem ergitme, ekstrüzyonla şekillendirme, ısı işlem ve germe olmak üzere dört adımdan oluşmaktadır [25].

2.2.2. Yaş yöntem (Wet method)

Yaş yöntemle farklı çözücüler kullanılarak büyük ölçekte ayırıcılar üretilmektedir. Yaş yöntemde çözelti oluşturmak için polimerlerin, hidrokarbon sıvıların ve diğer katkı maddelerinin karıştırılması ve ısıtılması, nano gözenekli film oluşturmak için şekillendirilme, sıvıların ve diğer katkı maddelerinin uzaklaştırılması ve germe adımlarından oluşmaktadır [25].

2.2.3. Faz evrilme (inversion) yöntemi (Phase inversion method)

Faz evrilme yöntemi, polimerlerin veya diğer kompozitlerin sıvı fazdan katı faza dönüştürülmesiyle ayırıcıların hazırlanmasına yönelik bir tekniktir. Ayırıcıların faz dönüştürme yöntemi ile hazırlanmasında;

1. Buhar fazından çökeltme
2. Kontrollü buharlaşma ile çökeltme
3. Isıl olarak faz ayrımı
4. Daldırma çökeltmesi

yöntemleri kullanılmaktadır. Faz evrilme yöntemi ile hazırlanan ayırıcılar süngerimsi morfolojiye sahip olmaktadır [13,25,29-34].

2.2.4. Döküm yöntemi (Solution casting method)

Döküm yöntemi ayırıcıların hazırlanmasında en yaygın kullanılanıdır. Bu yöntemde, polimer ve muhtemelen diğer katkı maddeleri, homojen bir çözelti oluşturmak için bir çözücü içinde çözündürülür ve düz bir cam üzerine dökülür. Daha sonra çözücülerin buharlaşma hızına bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda veya oda sıcaklığında kurutulur [25,35].

2.2.5. Kuru serpm yöntemi (Dry laid method)

Dokusuz (nonwoven) kumaş üretim yöntemlerinden olan kuru serme veya hava ile serme yöntemi LİP'ler için ayırıcıların üretilmesinde kullanılmaktadır [25].

2.2.6. Yaş serpm yöntemi (Wet laid method)

Yaş serme yöntemi, lifli keçeler/ağlar oluşturmak için bir kâğıt yapma makinesinin kullanılmasını içeren yöntemdir. Lifler suda dağıtılır, ardından kâğıt yapma makinesi ile su uzaklaştırılarak ve düzgün bir yapı oluşturulur [25].

2.2.7. Eriyik-üfleme yöntemi (Melt blown method)

Kuru serme veya yaş serme tekniklerinden farklı olarak, polimerlerden lifler üretilir ve bu lifler serme işlemi ile ayırıcı üretilir [25].

2.2.8. Elektroçirgeme yöntemi (Electrospinning method)

LİP'ler için dokusuz nanofiber bazlı ayırıcıların imalatı için elektroçirgeme verimli bir tekniktir. Elektroçirgeme yöntemiyle, çeşitli polimer eriyiklerinden veya yüksek voltajlarda polimerik çözeltilerden nano ölçekten mikro ölçüğe kadar fiberler üretebilir. Üretilen fiberlerden ayırıcı yapılabilir [25,36-41].

2.2.9. Elektroforetik kaplama yöntemi (Electrophoretic coating method)

İnce membranların veya filmlerin üretimi için verimli ve ekonomik bir yöntemdir. Bir elektroliz hücresinde çözeltideki parçacıkların elektrotlara doğru hareketi ile altlık üzerine biriktirilir. Yüksek biriktirme hızı, yüksek

tek düzelik, kontrol edilebilir kalınlık ve düşük işlem maliyetiyle ayırıcılar üretilebilmektedir. Bu yöntemin en büyük zorluğu, yüksek zeta potansiyeline sahip kararlı koloidal çözeltinin hazırlanmasıdır [25].

2.2.10. Kaplama yöntemi (Coating method)

Bu yöntemde, homojen bir çözelti ile polimer membranın yüzeyleri kaplanır. Kaplama ile iyi gelişmiş gözenekli bir yapı elde edilebilir. Kaplamada kullanılan partiküllerin boyutlarının ayırıcı özelliklerini önemli ölçüde etkilediği belirtilmektedir. İlave olarak kaplama ayırıcının termal stabiliteye, ıslanabilirliğe ve sıvı elektrolit alımına ve termal büzülme özelliklerine etkiler [41-48].

3. Hekzagonal Bor Nitrür (hBN) (Hexagonal Boron Nitride)

İnorganik bir bileşik olup grafit gibi tabakalı ve hekzagonal bir yapıya sahiptir. Üç bor ve üç azot atomlarının birleşmesiyle hekzagon halkaları tabakalar oluşturarak dizilirler. Tabakalar birbirlerine zayıf Van-der Waals kuvvetleri ile bağlı iken tabaka içinde atomlar birbirlerine kuvvetli kovalent bağlarla bağlıdır [49,50]. hBN üstün kimyasal, elektriksel ve ısı özelliklere sahip bir bileşiktir. Genellikle beyaz grafit veya beyaz karbon olarak isimlendirilir. hBN için kristal yapı, P63 / mmc uzay grubu ile altıgendir, kafes sabitleri $a=b=0.2504$ nm, $c=0.6661$ nm, bağ açıları $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ [51].

Tek bir hBN tabakası bor nitrür nano tabaka (BNNS) olarak adlandırılır. Bu isimlendirme, yalnızca en-boy oranı küçük olan hBN tabakaları için geçerlidir. hBN'nin tabakalar arası bağları zayıf olduğundan, düzensiz tabakalaşma çok kolay olur [52].

Birbirine paralel veya dik yönde gelişmiş güzel dizilmiş olan bu tabakalar arasında boşluklar oluşur. Oluşan boşluklar ise, kullanım sırasında malzemenin ısı şok direncini artırır. Gözenekli yapısı, düşük elastisite modülü, yüksek ısı iletkenliği (bakır kadar iyi) [49] ve ısı genişleme özellikleri nedeniyle, sıcak preslenmiş hBN'ün ısı şok dayanımı çok iyidir. hBN yüksek sıcaklıklarda yarı iletken özellik gösterir. Ölçülen ve hesaplanan enerji aralığı (energy gap) değerleri farklılıklar gösterebilir. Fakat, genel olarak hBN enerji aralığının 5,2 eV olduğu kabul edilir. Buna ek olarak, dielektrik sabitinin

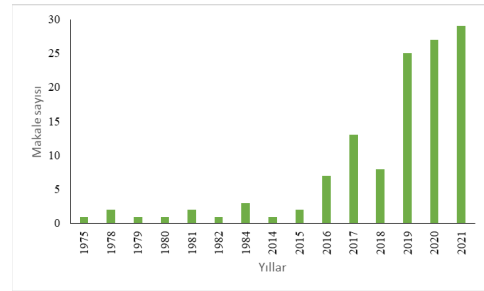
Tablo 2. hBN fiziksel özellikleri [49] (Physical properties of hBN).

Özellik	hBN
Yoğunluk (gcm^{-3})	2,27
Termal iletkenlik 25°C ($\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	0,627 (a ve b ekseninde) 0,0015 (c ekseninde)
Dielektrik sabiti	4,2
Ergime sıcaklığı (°C)	2700
Oksitlenme sıcaklığı (°C)	980
Kafes parametreleri (Å)	$a=b=2,504$ $c=6,661$
Elektrik direnci (Ωcm)	$3,0 \times 10^7$ (a ve b ekseninde) $3,0 \times 10^9$ (c ekseninde)
B-N arası mesafe (Å)	1,446

de literatürde farklı araştırmacılar tarafından birbirine yakın ama değişik değerlerde verildiği çalışmalara rastlamak mümkündür [53]. Tablo 2'de hBN fiziksel özellikleri bulunmaktadır. Birçok özellikleri bir arada bulundurması nedeniyle hBN ve ürünlerinin kullanımı her geçen gün artmaktadır. hBN taşıdığı yüksek ısı şok direnci, ısı iletkenlik, elektriksel yalıtkanlık, kimyasal kararlılık ve yağlayıcılık gibi üstün özelliklere sahip yapay bir inorganik malzemedir. Bu özellikleri sayesinde hBN yüksek sıcaklık uygulamalarında, elektrik-elektronik endüstrisinde, seramik kompozit malzemelerin yapımında ve kimya endüstrisinde toz, sprey veya macun şeklinde kullanılmaktadır [54-56].

4. Hekzagonal Bor Nitrürün Ayırıcı Olarak Kullanımı (Use of Hexagonal Boron Nitride As A Separator)

Bor nitrürün ayırıcı olarak kullanımı ilk defa 1978 yılındadır [57]. Araştırmalar 2016 yılından itibaren artmaya başlamıştır. Scopus'da 21 Eylül 2021 tarihinde yapılan tarama sonucuna göre yayınlanan makale sayısındaki değişim Şekil 3'dedir.



Şekil 3. Yıllara göre "hBN ayırıcı" üzerine yayınlanan makale sayısı (Number of articles published on "hBN separator" by years).

Pillerde hBN'nin ayırıcı olarak yer aldığı çalışmalarda farklı polimerler ve yöntemler kullanılmıştır [1,2,11,23,26,57-106]. Ayırıcılarda kullanılan malzemeler: Polipropilen (PP) [2,89], Polietilen (PE) [73], Polivinilidin Florür (PVDF) [23,26,72,74,84,90,91,96], Polivinil Alkol (PVA) [75], Poliakrilonitril (PAN) [1], Poli (vinilidene fluoride-hexafluoropropylene (PVDF-HFP=PVH) [107], Polikaprolakton (PCL) [68], karbon nanotüp (CNT) [26,77,86,93,96,97]'dir. Ayırıcı hazırlamada yaş yöntem döküm yöntemi [26,64,67,74,75,84,94-96], kaplama [2,24,26,65,89,98-100], magnetron püskürtme yöntemi [77], CVD yöntemi [60,99], elektro eğirme tekniği [73,74], faz evrilme yöntemi [23,61,91], 3D yazıcı ile hazırlama [100] kullanılmıştır.

hBN yüksek termal iletkenliği, kimyasal inertliği ve mekanik sağlamlığı nedeniyle seramik dolgu maddesi olarak dikkat çekmiştir. hBN ayırıcıların ısı stabilitesini artırmak, elektrolit ıslatılabilirliğini iyileştirmek ve özellikle yüksek sıcaklık ve yüksek şarj/deşarj akım hızlarında elektrokimyasal performansı iyileştirmek için kullanılmıştır [23]. hBN, elektrokimyasal performansı artırırken lityum metalinin homojen çekirdeklenmesini ve büyümesini önlemek için polimer matrislere dahil edilmiştir. hBN lityum metal anotların stabilitesini artırmak için ticari poliolefin ayırıcıların yüzeyine de kap-

lanmıştır[100].

Pillerde aktivasyon arayüzey kinetiği, konsantrasyonla ilgili taşınma ve yüklü parçacıkların hareketinden kaynaklanan omik Joule ısınması kayıpları ile üç farklı kaynaktan ısı üretilmesine sebep olur. hBN pillerin ısı yönetiminde de önemli rol oynamaktadır. Dolayısıyla hBN'nin etkileri sadece ayırıcılarda kullanıldığında ortaya çıkmamaktadır. Pillerin muhafazasında [98] veya elektrolit içinde [95] vb. farklı yerde de kullanılmasının da önemli olduğu çeşitli araştırmalarla ortaya konulmaktadır. Ticari 18650 Li-iyon pilde polimer muhafazası üzerine hBN kaplanmış ve kaplama kalınlığı ve yüzey pürüzlülüğünün ısı performans üzerindeki etkisi Taguchi deneysel tasarım yöntemini kullanarak araştırılmıştır. Testlerin sonuçlarına göre 0,11-0,30 µm yüzey pürüzlülüğü ve 0,35-0,36 mm kaplama kalınlığının optimum olduğu ifade edilmiştir. Kaplamanın pilin ısı performansına etkilerini belirlemek için üretilen ısı miktarının bulunması gerekir. Li iyon pillerde lityum iyonlarının molü başına ΔH , ΔG ve ΔS sırasıyla entalpi, Gibbs enerjisi ve entropi değişimini Eş. 7' de gösterilmektedir [108].

$$\Delta H = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G}{T} \right) = \Delta G + T\Delta S \quad (7)$$

Pilin ortalama emf E'sini kullanarak ΔG Eş.8 yazılabilir. Burada n, reaksiyona katkıda bulunan elektronların sayısıdır (lityum-iyon pillerde, n=1) ve F, Faraday sabitidir.

$$\Delta G = -nFE \quad (8)$$

ΔG Eş. 7'de yerine yazılırsa,

$$\Delta H = nFT^2 \frac{\partial}{\partial T} = -nFE + nFT \frac{\partial}{\partial T} \quad (9)$$

Eş. 3 elde edilir. Pilin içindeki enerji korunumundan da anlaşılacağı gibi, kalan enerji (yani, pil reaksiyonu nedeniyle entalpi azalmasından dışarıdan sağlanan elektrik enerjisinin çıkarılmasıyla elde edilen enerji) kaçınılmaz olarak ısı olur. Bu nedenle, elektrik çift katmanının şarj/deşarjı, difüzyon katmanının görünümü ve kaybolması ve diğer faktörlerin neden olduğu bir ısı üretimi zamanlama kaymasını göz ardı ederek, bir pilde birim zaman başına toplam ısı üretimi Q, akım I (boşalırken pozitif, şarj olurken negatif) ile hesaplanabilir. Terminal voltajı V ve aşırı voltaj $\eta = E - V$ Eş. 10, Eş.11 ve Eş. 12'de gösterildiği gibidir. Burada Q_n ve Q_s , sırasıyla aşırı gerilim ve entropi değişimi nedeniyle bir pilde birim zaman başına ısı üretimini gösterir.

Q_n her zaman pozitifdir (yani ısı üretilir) Q_s pozitif olduğunda ısı üretimi ve negatif olduğunda ısı absorpsiyonu oluşur. Birim zaman başına aşırı gerilimden

$$Q = -I \frac{\Delta H}{nF} - IV = I(E - V) - \frac{I}{nF} T\Delta S$$

$$= I\eta - \frac{I}{nF} T\Delta S = Q_n + Q_s \quad (10)$$

$$Q_n = I\eta \quad (11)$$

$$Q_s = \frac{I}{nF} T\Delta S \quad (12)$$

kaynaklanan ısı üretimi Q_n , dahili eşdeğer devrede bulunan dirençler üzerinde geçen akım nedeniyle üretilen toplam Joule ısısı olarak hesaplanır. Spesifik olarak, hesaplamada Eş. 13 kullanılmıştır.

$$Q_n = RI^2 \quad (13)$$

Enerji (W), $W = V \times I \times t = R \times I^2 \times t$ birimleri: volt x amper x saat = Wh (watt-saat) 1Wh=3600 jul veya 1W=1J/saniye şeklinde ifade edildiğinden ısı birimi watt olarak kullanılabilir. Pil muhafazasında bor nitür kaplama kullanıldığında hücrenin ısı performansı için 3 ve 5I₀ oranlarında sabit akım şarjı kullanılarak hücrenin ürettiği maksimum ısı sırasıyla 2,79 W ve 4,89 W'tır. 3I₀ oranlarında sabit akım şarjı sırasında hücrenin maksimum sıcaklığı 36,1°C, bor nitür olduğunda 33,6°C'dir. 5I₀ oranlarında sabit akım şarjı için, hücrenin sıcaklığı 42,5°C'ye ulaşırken, bor nitür varken maksimum sıcaklığı yalnızca 36,9°C olmaktadır. Kaplamanın yüzey pürüzlülüğünün ve kaplama kalınlığının da ısı performansla ilişkili olduğu belirtilebilir [98].

Döküm yöntemiyle hazırlanan jel polimer elektrolitlerde (GPEs) çok az 2D bor nitür nanopullarının (BNNFs) eklenmesiyle (ağ. %0,5) iyonik iletkenlik, mekanik özellikler gibi tüm elektrokimyasal ve fiziksel özellikleri önemli ölçüde geliştirdiğini ifade edilmiştir. Ayrıca elektrolit içinde bulunan BNNFs Li dendritlerinin oluşumunu ve büyümesine engel olmaktadır [95].

Pillerde kullanılan ticari ayırıcı (Celgard 2325) üzerine hBN kaplandığında ticari polimer ayırıcılara göre daha iyi iyonik iletkenlik, elektrotlardaki çevrimler sırasında dendritik Li büyümesini baskılayarak yüksek ısı ve elektrokimyasal stabilite sağlamıştır. hBN içeren ayırıcılar 80-120°C sıcaklıklarda özelliklerini kaybetmemiştir. Hazırlanan hBN ayırıcılara sahip lityum titanat (LTO) piller, 600 çevrimden sonra ~%99'luk olağanüstü bir tersine çevrilebilir kolombik verimliliğinin yanı sıra yüksek çevrim özelliğini korumuştur [68]. Wei ve ark. yaptıkları çalışmada da hBN'ni NMP N-metil piroolidon- Poliviniliden florür (PVDF) ile çözelti haline getirip Celgard 2325 üzeri kaplandığında 0,5 mA/cm² akım hızında 100 çevrimde %92'de ve 1,0 mA/cm²de %88'de kararlı olan kolombik verimiyle sonuçlandığı bulunmuştur [74]. Böylece hBN kaplanan ticari ayırıcılarda da olumlu fark yaratmaktadır.

Lityum sülfür (Li/Li₂S) pillerin elektrokimyasal performansını artırmak ve Li anodun polisülfidin çözünmesiyle oluşan korozyon reaksiyonlardan korumak

için PP üzerine karbon bir katman ve bor nitrür bir katmanından oluşan çok işlevli üç katmanlı bir ayırıcı kullanılmıştır. BN-karbon ayırıcı kullanıldığında, sülfür katot başlangıçta 0,5lt de 1018,5 mAg⁻¹ yüksek deşarj kapasitesine ulaşmış ve 250 çevrim üzerinde bile 780,7mAg⁻¹ deşarj kapasitesini sürdürmüştür. BN-karbon ayırıcılı Li-S pillerinin elektrokimyasal performansının artması ise 1. Katot tarafında polisülfidlerin etkin bir şekilde baskılanmasıyla, 2. Karbonun bulunmasının ek elektron yolunun açılmasına sebep oluşuyla, 3. BN varlığıyla ayırıcıda ısıl dağılım homojenleşmesiyedir [26].

Rodriguez ve ark., Li/LiFePO₄ pilinde PP ayırıcı üzerine BN ve grafen (Gr) kaplayarak özelliklerini incelemiştir. PP üzerine şerit döküm yöntemiyle kaplanmış çift katmanlı ayırıcılar üretilmiştir. PP'nin bir tarafı üzerine kaplanmış, bor nitrür-grafen (BN_xGr_y) katmanının polarizasyonu ve empedansı önemli ölçüde azalttığını ve Li/Cu yarı hücrelerinin performansını ve kararlılığını önemli ölçüde artırdığını tespit edilmiştir. BN₅₀Gr₅₀/PP ayırıcı ile Li/LiFePO₄ pil 1I₁ oranlarında 114mAhg⁻¹ spesifik kapasiteye ulaşmış, oldukça kararlı 1000 şarj-deşarj çevrimine sahiptir. Ayırıcıda grafen karbona benzer etkiler göstermiştir [89]. Ayırıcıda karbon veya grafenin BN ile bulunması sinerjik etkiler ile özellikleri geliştirmiş, pilin farklılığının (Li-S veya Li/LiFePO₄) etkisi olmamıştır.

Başka bir çalışmada PP üzerine bor nitrür nanotüpler (BNNT'ler kaplanmış ve LİP hücrelerinde kullanılmıştır. BNNT'lü ayırıcı, 150°C'ye kadar iyileştirilmiş ısıl stabilite sergileyerek LİP hücrelerinin yüksek sıcaklıklarda güvenli çalışmasını sağlamıştır. BNNT ayırıcılı hücrenin yüksek oran kapasitesini, fazla ısıyı emmesi ve çevrim işlemi sırasında yayması nedeniyle, pilin kısa devresini önleyerek, yüksek sıcaklıkta ve yüksek akım çalışmasında ısıl büzülme olmaksızın çalışabilmesini sağlamıştır [2]. Ayırıcıda hBN gibi BNNT'de yüksek ısıl iletkenlik, sıvı elektrolit ile üstün ıslanabilirlik, elektrot/elektrolit arayüzeyleri arasında etkili iyonik taşıma, yüksek Li iyon difüzyon katsayısı ve yanmaya dayanıklılık gösterdiği belirlenmiştir.

PE üzerine hBN, PVDF ve hekzafloropropilen (HFP) yaş kimyasal yöntem ile uygulanarak ayırıcı hazırlanmıştır. hBN'nin olması diğer çalışmalarda da görülen özellikleri kazandırmıştır. hBN/PVDF-HFP kaplı PE ayırıcı Li/LFP hücrelerinin oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda yüksek çevrim performansı, yüksek elektrolit alımı, yüksek iyonik iletkenlik hBN etkisine atfedilmiştir. Yanma davranışları ticari ayırıcı Celgard 2325 ile karşılaştırılmış, Celgard 2325 yandığında hemen alev almış ve büzölmüşken, BN/PVDF-HFP kaplanmış PE ayırıcı yanmamış ve boyutsal kararlılığını korumuştur [24]. PE ayırıcının hBN ile kaplanması, hBN kaplı PP ayırıcıların davranışlarına benzer sonuçlar sergilemişlerdir [2,26,89].

Liu ve ark. ekstrüzyon esaslı 3D yazıcı metoduyla 1-5µm arasında değişen gözenekli bir ağ yapısıyla 30 µm'lik bir kalınlıklı, yaklaşık %73 toplam gözenekli ve

yaklaşık 3,9 nm gözenek boyutuna sahip PVDF-HFP-hBN'den ayırıcı üretmişler. Ayırıcı 110°C'lik bir sıcaklıkta, büzölme olmadan neredeyse orijinal boyutunu korurken, 150°C'ye 0,5 saat maruz kaldığında %6 küçülmüştür. BN ayırıcı Li pilinin sarj deşarj işlemleri sırasında ara yüzeyde hızlı ısı yayılımı ve homojen ısı dağılımı ile elektrokimyasal performansın iyileşmesine sebep olmuştur. hBN ayırıcının kalınlığının da bir pildeki iyonların taşınması için kritik bir faktör olduğu belirtilmiştir [100].

Faz evrilme yöntemi ile yüzeyi karbon kaplanmış hBN-PVDF'den oluşan çözültiden ayırıcı üretilerek ticari üç tabakalı PP/PE/PP ve PE ayırıcılarla karşılaştırılmıştır. Ticari poliolefin ayırıcılara göre karbon kaplı hBN içeren ayırıcının çok çeşitli sıvı elektrolitler için yüksek ıslanabilirlik, iyonik iletkenlik, 130°C'ye kadar dayanım ve lityum iyon pil elektrokimyasal performansını iyileştirmiştir [23]. Ticari ayırıcıların üzeri hBN kaplı olduğunda belirlenen performans artışları, 3D yazıcıyla üretilmiş [100] olan gibi faz evrilme yöntemiyle üretilen hBN-PVDF ayırıcıda da tespit edilmiştir.

Elektrospinning yöntemiyle hBN/poliakrilonitril (PAN) kompozit nanofiberleri üretilip sıvı elektrolit e (LiPF₆) emdirilerek Li-iyon piller için ayırıcı olarak kullanılması incelenmiştir. Ağırlıkça %10 hBN içeren kompozit nanofiberlerin 280°C'ye kadar ısıl stabiliteye, en büyük elektrolit alımına (%1250), en yüksek iyonik iletkenliğe (1,0×10⁻³ Scm⁻¹), en iyi elektrokimyasal kararlılık (4,7 V) ve mükemmel çevrim performansı sahip olduğu tespit edilmiş jel polimer ayırıcı olarak kullanılması önerilmiştir [1]. Bulunan sonuçlar döküm yöntemiyle hazırlanan jel polimer elektrolitlerde çok az 2D BNNFs kullanılmasıyla hazırlanan ayırıcıların [95] gösterdiği performansı farklı yöntemle hazırlansa bile içerisinde hBN varsa sağlayacağını ortaya koymaktadır.

Polivinyliden fluoride-heksafloropropilen (PVH) LİP'lerde ayırıcı olarak kullanılan bir polimerdir. Ancak sınırlı gözenek yapısı, düşük mekanik dayanım ve yüksek ısıl büzölme göstermesi nedeniyle LİP'lerin pratik gereksinimlerini karşılayamamaktadır. Nadir toprak oksitler, özellikle lantan oksit (La₂O₃) lityum iyon iletim kapasitesi nedeniyle LİP'ler için katot malzemelerinin yüzey değiştiricisi olarak kullanılmaktadır. PVH-LaO/PVH-hBN çift katmanlı ayırıcı hazırlanarak yapılan çalışmada ısıl, boyutsal ve mekanik kararlılıklar, pil güvenliği için özellikler incelenmiştir. 25 µm kalınlıktaki iki katmanlı ayırıcı ortalama 0,7 µm gözenek çapı ve %58,3 gözenek ölçülmüştür. 150°C'de 1 saat tavlama sonucu, 28 MPa mekanik mukavemet, %5,2 ısıl küçölme göstermiştir. Pil oda sıcaklığında yüksek lityum iyon aktarım sayısı 0,72 ve iyonik iletkenlik 7,5x10⁻⁴ Scm⁻¹ performans sergilemiştir. Lityum demir fosfat pilde iki katmanlı ayırıcı kullanıldığında, 100 çevrimden sonra 0,5 I₁'de 158 mAhg⁻¹ deşarj kapasitesi ve oda sıcaklığında 1500 çevrimden sonra 10 I₁'de 81 mAhg⁻¹ kapasite sağlamıştır. Celgard 2325 ticari ayırıcı ile karşılaştırıldığında tüm özelliklerde daha başarılı olduğu belirlenmiştir [11]. Ticari ayırıcıların daha mükemmel özellikler kazanmasının ancak yeni kimyasal kompo-

zasyon tasarımları ve hBN ile ulaşılabileceği, bu konuda yeni çalışmaların yapılmasının gerektiği aşikardır.

Genel Sonuçlar (Conclusions)

LİP'ler pozitif elektrot, negatif elektrot, ayırıcı ve elektrolitten oluşmaktadır. Ayırıcılar, LİP'lerin yüksek sıcaklıklarda sürdürülebilirliği için en önemli parçadır. Ayırıcılar uygun maliyetli, elektrolitlerle uyumlu, elektrolitleri daha çok tutma yeteneği ve yüksek sıcaklıklarda ısı stabilite ve mekanik mukavemetli olmalıdır. hBN taşıdığı yüksek ısı şok direnci, ısı iletkenlik, elektriksel yalıtkanlık, kimyasal kararlılık, metaller, cüruflar ve camlar tarafından ıslatılmaması ve yağlayıcılık gibi üstün özelliklere nedeniyle ayırıcılar için yeni bir malzeme olarak araştırmalarda kullanılmaya başlanmıştır. Farklı malzemeler ve yöntemler kullanılarak hazırlanan hBN içeren ayırıcıların ticari ayırıcılardan daha üstün özellikler sergilediği ortaya konulmaktadır. Bu derleme yüksek sıcaklık LİP'ler için ayırıcı teknolojisinde hBN ile ilgili son çalışmaları ve gelişmeleri sunmaktadır. Genel olarak, LİP'lerde önemli bir eleman olan ayırıcılarda hBN, elektrokimyasal performansı ve pil güvenliğini artırdığı, çalışma sıcaklığı aralığını genişlettiği için umut verici bir malzemedir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Yazarlar, TÜBİTAK 2244 Sanayi Doktora Programı proje no 119C079 ile bu çalışmasının yapılmasına destekleri için TÜBİTAK'a teşekkür ederler.

Kaynaklar (References)

- [1] Aydın, H., Çelik, S. Ü., & Bozkurt, A. (2017). Electrolyte loaded hexagonal boron nitride/polyacrylonitrile nanofibers for lithium ion battery application. *Solid State Ionics*, 309, 71-76.
- [2] Rahman, M. M., Mateti, S., Cai, Q., Sultana, I., Fan, Y., Wang, X., Hou, C., & Chen, Y. (2019). High temperature and high rate lithium-ion batteries with boron nitride nanotubes coated polypropylene separators. *Energy Storage Materials*, 19, 352-359.
- [3] Di Lecce, D., Verrelli, R., & Hassoun, J. (2017). Lithium-ion batteries for sustainable energy storage: recent advances towards new cell configurations. *Green Chemistry*, 19(15),3442-3467.
- [4] Li, M., Lu, J., Chen, Z., & Amine, K. (2018). 30 Years of lithium-ion batteries. *Advanced Materials*, 30(33), 1800561.
- [5] Grinstaff, M., Mark, S., & Grinstaff, W. (2016). High temperature electrical energy storage: advances, challenges, and frontiers. *Chemical Society Reviews*, 45(21), 5848-5887.
- [6] Pampal, E. S., Stojanovska, E., Simon, B., & Kilic, A. (2015). A review of nanofibrous structures in lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 300, 199-215.
- [7] Scrosati, B., & Garche, J. (2010). Lithium batteries: status, prospects and future. *Journal of Power Sources*, 195(9), 2419-2430.
- [8] Zhu, G., Wen, K., Lv, W., Zhou, X., Liang, Y., & Yang, F. (2015). Materials insights into low-temperature performances of lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 300, 29-40.
- [9] Cheng, Q., He, W., Zhang, X., Li, M., & Song, X. (2016). Recent advances in composite membranes modified with inorganic nanoparticles for high-performance lithium ion batteries. *RSC Advances*, 6(13),10250-10265.
- [10] Goodenough, J. B. (2014). Electrochemical energy storage in a sustainable modern society. *Energy and Environmental Science*, 7(1), 14-18.
- [11] Waqas, M., Ali, S., Chen, D., Boateng, B., Han, Y., Zhang, M., Han, J., ... & He, W. (2019). A robust bi-layer separator with lewis acid-base interaction for high-rate capacity lithium-ion batteries. *Composites Part B: Engineering*, 177, 107448.
- [12] Rodrigues, M. T. F., Babu, G., Gullapalli, H., Kalaga, K., Sayed, F. N., Kato, K., ... & Ajayan, P. M. (2017). A materials perspective on li-ion batteries at extreme temperatures. *Nature Energy*, 2(8), 17108.
- [13] Ali, S., Tan, C., Waqas, M., Lv, W., Wei, Z., Wu, S., ... & He, W. (2018). Highly efficient PVDF-HFP/colloidal alumina composite separator for high-temperature lithium-ion batteries. *Advanced Materials Interfaces*, 5(5), 170114.
- [14] Dover Flexo Electronics, Inc. (2021). Battery Manufacturing Tension Control. <https://dfe.com/applications/battery-manufacturing-tension-control/>.
- [15] Dover Flexo Electronics, Inc. (2021). Battery Manufacturing Tension Control. <https://dfe.com/applications/battery-manufacturing-tension-control/>.
- [16] Battery University. (2022). BU-205: Types of Lithium-ion. <https://batteryuniversity.com/article/bu-205-types-of-lithium-ion>.
- [17] Polat, B. D., & Keleş, Ö. (2012). Lityum iyon pil teknolojisi. [Lithium-ion battery technology]. *Metalurji Dergisi*, 162, 42-48.
- [18] Linden, D., & Reddy, T. (2002). *Handbook of Batteries*. (3rd ed.). McGraw-Hill Professional. ISBN 0071359788.
- [19] Malzeme Bilimi ve Mühendislik Sitesi (2021). Tesla Bataryalarının Bileşenleri ve Sağladığı Faydalar [Components and Benefits of Tesla Batteries]. <https://malzemebilimi.net/tesla-bataryalarinin-bilesenleri-ve-sagladigi-faydalar.html>.
- [20] Park, J., & Park, C. (2016). Electrochemically topotactic reaction in layered SnP3 for superior Li-ion batteries. *Scientific Reports*, 6(1), 35980.
- [21] Huang, J., Zhong, P., Ha, Y., Kwon, D., Crafton, M. J., Tian, Y., ... & Ceder, G. (2021). Non-topotactic reactions enable high rate capability in Li-rich cathode materials. *Nature Energy*, 6, 706-714.
- [22] Ates, M. N. (2015). *High energy density cathode active materials for lithium-ion batteries* Yüksek Lisans Tezi [M.Sc. Thesis, Northeastern University]. Thesis number 3714326.

- [23] de Moraes, A. C. M., Hyun, W. J., Luu, N. S., Lim, J. M., Park, K. Y., & Hersam, M. C. (2020). Phase-inversion polymer composite separators based on hexagonal boron nitride nanosheets for high-temperature lithium-ion batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12(7), 8107-8114.
- [24] Waqas, M., Ali, S., Lv, W., Chen, D., Boateng, B., & He, W. (2019). High-performance PE-BN/PVDF-HFP bilayer separator for lithium-ion batteries. *Advanced Materials Interfaces*, 6(1), 1801330.
- [25] Waqas, M., Ali, S., Feng, C., Chen, D., & Han, J. (2019). Recent development in separators for high-temperature lithium-ion batteries. *Small*, 15(33), 1901689.
- [26] Kim, P. J. H., Seo, J., Fu, K., Choi, J., Liu, Z., Kwon, J., Hu, L., & Paik, U. (2017). Synergistic protective effect of a BN-carbon separator for highly stable lithium sulfur batteries. *Nature Publishing Group Asia Materials*, 9(4).
- [27] Baldwin, R. S., Guzik, M., & Skierski, M. (2011). Properties and performance attributes of novel co-extruded polyolefin battery separator materials part 1: mechanical properties. *Materials Science*, 216979.
- [28] Ziegler, M. S., & Trancik, J. E. (2021). Re-examining rates of lithium-ion battery technology improvement and cost decline. *Energy & Environmental Science*, 14(4), 1635-1651.
- [29] Xie, M., Yin, M., Nie, G., Wang, J., Wang, C., Chao, D., & Liu, X. (2016). Poly(aryl ether ketone) Composite membrane as a high-performance lithium-ion batteries separator. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 54(17), 2714-2721.
- [30] Waqas, M., Tan, C., Lv, W., Ali, S., & Boateng, B. (2018). A highly-efficient composite separator with strong ligand interaction for high-temperature lithium-ion batteries. *ChemElectroChem*, 5(19), 2722-2728.
- [31] Boateng, B., Zhu, G., Lv, W., Chen, D., Feng, C., Waqas, M., ... & He, W. (2018). An efficient, scalable route to robust PVDF-co-HFP/SiO₂ separator for long-cycle lithium ion batteries. *Physica Status Solidi*, 12(10), 1800319.
- [32] Wang, M., Chen, X., Wang, H., Wu, H., & Huang, C. (2017). Improved performances of lithium-ion batteries with a separator based on inorganic fibers. *Journal of Materials Chemistry*, 5(1), 311-318.
- [33] Shi, X., & Huo, X. (2020). Article energizing fuel cells with an electrically rechargeable liquid fuel energizing fuel cells with an electrically rechargeable liquid fuel. *Cell Reports Physical Science*, 1(7), 100102.
- [34] Asghar, M. R., Anwar, M. T., Rasheed, T., Naveed, A., Yan, X., & Zhang, J. (2019, October). Lithium salt doped Poly (Vinylidene Fluoride)/cellulose acetate composite gel electrolyte membrane for lithium ion battery. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 654, No. 1, p. 012017). IOP Publishing.
- [35] Lim, Y. J., Kim, W., Lee, S., Kim, J., & Kim, J. (2015). Ceramic-based composite solid electrolyte for lithium-ion batteries. *ChemPlusChem*, 80(7), 1100-1103.
- [36] Singh, R., Janakiraman, S., Khalifa, M., Anandhan, S., & Ghosh, S. (2020). A high thermally stable polyacrylonitrile (PAN)-based gel polymer electrolyte for rechargeable Mg-ion battery. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31, 22912.
- [37] Fang, C., Yang, S., Zhao, X., Du, P., & Xiong, J. (2016). Electrospun montmorillonite modified poly (vinylidene fluoride) nanocomposite separators for lithium-ion batteries. *Materials Research Bulletin*, 79, 1-7.
- [38] Zhang, F., Ma, X., Cao, C., Li, J., & Zhu, Y. (2014). Poly (vinylidene fluoride)/SiO₂ composite membranes prepared by electrospinning and their excellent properties for nonwoven separators for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 251, 423-431.
- [39] Fu, Q., Lin, G., Chen, X., Yu, Z., & Yang, R. (2018). Mechanically reinforced PVdF/PMMA/SiO₂ composite membrane and its electrochemical properties as a separator in lithium-ion batteries. *Energy Technology*, 6(1), 144-152.
- [40] He, M., Zhang, X., Jiang, K., Wang, J., & Wang, Y. (2014). Pure inorganic separator for lithium ion batteries. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7, 738-742.
- [41] Huang, F., Xu, Y., Peng, B., Su, Y., Jiang, F., Hsieh, Y. L., & Wei, Q. (2015). Coaxial electrospun cellulose-core fluoropolymer-shell fibrous membrane from recycled cigarette filter as separator for high performance lithium-ion battery. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(5), 932-940.
- [42] Jeong, H., & Lee, S. (2011). Closely packed SiO₂ nanoparticles/poly (vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) layers-coated polyethylene separators for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 196, 6716-6722.
- [43] Cho, J., Jung, Y., Lee, Y. S., & Kim, D. (2017). High performance separator coated with amino-functionalized SiO₂ particles for safety enhanced lithium-ion batteries. *Journal of Membrane Science*, 535, 151-157.
- [44] Lee, H., Alcoutlabi, M., Watson, J. V., ... & Zhang, X., (2013). Electrospun nanofiber-coated separator membranes for lithium-ion rechargeable batteries. *Journal of Applied Polymer Science*, 129(4), 1939-1951.
- [45] Liang, X., Yang, Y., Jin, X., Huang, Z., & Kang, F. (2015). The high performances of SiO₂/Al₂O₃-coated electrospun polyimide fibrous separator for lithium-ion battery. *Journal of Membrane Science*, 493, 1-7.
- [46] Jung, Y. S., Cavanagh, A. S., Gedvilas, L., Widjonarko, N. E., Scott, I. D., Lee, S., ... & Dillon, A. C. (2012). Improved functionality of lithium-ion batteries enabled by atomic layer deposition on the porous microstructure of polymer separators and coating electrodes. *Advanced Energy Materials*, 2(8), 1022-1027.
- [47] Ryou, M., Lee, D. J., Lee, J., Lee, Y. M., & Park, J. (2012). Excellent cycle life of lithium-metal anodes in lithium-ion batteries with mussel-inspired polydopamine-coated separators. *Advanced Energy Materials*, 2(6), 645-650.
- [48] Shi, C., Zhang, P., Chen, L., Yang, P., & Zhao, J. (2014). Effect of a thin ceramic-coating layer on thermal and electrochemical properties of polyethylene separator

- for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 270, 547-553.
- [49] Öz, M. (2016). Hegzagonal Bor Nitrürün Açık Atmosferde Termal Davranışları. [Thermal Behavior of hexagonal boron nitride in open atmosphere]. *Cumhuriyet Science Journal*, 37(1), 57-64.
- [50] Wang, C., Hu, K., Liu, Y., Zhang, M. R., Wang, Z., & Li, A. (2021). Flexible supercapacitors based on graphene/boron nitride nanosheets electrodes and PVA/PEI gel electrolytes. *Materials*, 14(8), 1955.
- [51] Bhimanapati, G. R., Glavin, N. R., & Robinson, J. A. (2016). 2D boron nitride: synthesis and applications. *2D materials*, 95, 101-147.
- [52] Auwärter, W. (2019). Surface science reports hexagonal boron nitride monolayers on metal supports: Versatile templates for atoms, molecules and nanostructures. *Surface Science Reports*, 74(1), 1-95.
- [53] Yurdakul, A., Subasi, C., Ener, E. S., & Yurdakul, H. (2019). Hegzagonal bor nitrür nano levha (h-BNNS) katkılı termal macun üretimi ve performans ölçümü. [Production and performance measurement of thermal paste with hexagonal boron nitride nano sheet (h-BNNS) additive]. *X. Uluslararası Katılımlı Seramik Kongresi*, [Production and performance measurement of thermal paste with hexagonal boron nitride nano sheet (h-BNNS) additive]. 14-16 Ekim, Afyonkarahisar, Turkey, 79-88.
- [54] Aydin, H. (2018). Nanoyapılı hegzagonal bor nitrür üretimi ve karakterizasyonu. [The production and characterization of nanostructured hexagonal boron nitride]. *Fırat University Journal of Engineering Science*, 30(2), 269-275.
- [55] Cheng, M., Ramasubramanian, A., Rasul, M. G., Jiang, Y., Yuan, Y., Foroozan, T., ... & Shahbazian-Yassar, R. (2020). Direct ink writing of polymer composite electrolytes with enhanced thermal conductivities. *Advanced Functional Materials*, 31(4), 2006683.
- [56] Ay, N., Göncü, Y., & Ay, G. M. (2019). Bor nitrür: üretimi ve uygulamalardaki son gelişmeler, *International Symposium on Boron (BORON 2019)*, Nevşehir, Turkey, 217-234.
- [57] Sharma, R. A. (1978). Boron nitride cloth separators in lithium/iron-sulfide cells. *American Ceramic Society Bulletin*, 57(12), 6153044.
- [58] Bandyopadhyay, G., Swaroop, R. B., & Battles, J. E. (1982). Ceramic separators for Li-Al/iron sulfide batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 129(10), 2187-2194.
- [59] Hamisu, A., & Celik, S. U. (2017). Poly (AN-co-PEG-MA)/hBN/NaClO composite electrolytes for sodium ion battery. *E-Polymers*, 1722(6), 507-515.
- [60] Xu, W., Kozawa, D., Liu, Y., Sheng, Y., Wei, K., Koman, V. B., ... & Warner, J. H. (2018). Determining the optimized interlayer separation distance in vertical stacked 2D WS₂: hBN: MoS₂ heterostructures for exciton energy transfer. *Small*, 14(13), 1-10.
- [61] Vu, M. C., Tran, T. S., Bae, Y. H., Yu, M. J., Doan, V. C., Lee, J. H., ... & Kim, S.-R. (2018). Self-assembly of carbon nanotubes and boron nitride via electrostatic interaction for epoxy composites of high thermal conductivity and electrical resistivity. *Macromolecular Research*, 26, 521-528.
- [62] Cao, D., Zhang, Q., Hafez, A. M., Jiao, Y., Ma, Y., Li, H., ... & Zhu, H. (2019). Lignin-derived holey, layered, and thermally conductive 3D scaffold for lithium dendrite suppression. *Small Methods*, 3(5), 1800539.
- [63] Duan, G., Wang, Y., Yu, J., Zhu, J., & Hu, Z. (2019). Improved thermal conductivity and dielectric properties of flexible PMIA composites with modified micro- and nano-sized hexagonal boron nitride. *Frontiers of Materials Science*, 13(1), 64-76.
- [64] de Moraes, A. C. M., Hyun, W. J., Seo, J. W. T., Downing, J. R., Lim, J. M., & Hersam, M. C. (2019). Ion-conductive, viscosity-tunable hexagonal boron nitride nanosheet inks. *Advanced Functional Materials*, 29(39), 1902245.
- [65] Gan, W., Chen, C., Wang, Z., Pei, Y., Ping, W., Xiao, S., ... & Hu, L. (2020). Fire-resistant structural material enabled by an anisotropic thermally conductive hexagonal boron nitride coating. *Advanced Functional Materials*, 30(10), 1-9.
- [66] Mussa, Y., Bayhan, Z., Althubaiti, N., Arsalain M., & Alsharaeh, E. (2021). Hexagonal boron nitride effect on the performance of graphene-based lithium-sulfur batteries and its stability at elevated temperatures. *Materials Chemistry and Physics*, 257, 123807.
- [67] Zhao, B., Ma, L., Wu, K., Cao, M., & Xu, M. (2020). Asymmetric double-layer composite electrolyte with enhanced ionic conductivity and interface stability for all-solid-state lithium metal batteries. *Chinese Chemical Letters*, 32(1), 125-131.
- [68] Pietri, T., Wiley, B. J., & Simonato, J. P. (2021). Boron nitride nanotubes for heat dissipation in polycaprolactone composites. *ACS Applied Nano Materials*, 4(5), 4774-4780.
- [69] Rajendran, S., Pilli, A., Omolere, O., Kelber, J., & Arava, L. M. R. (2021). An all-solid-state battery with a tailored electrode-electrolyte interface using surface chemistry and interlayer-based approaches. *Chemistry of Materials*, 33(9), 3401-3412.
- [70] Hong, J., Jang, A. R., Park, W. B., Hou, B., Lee, J. O., Sohn, K. S., ... & Sohn, J. I. (2021). Supporting information thermodynamically and physically stable dendrite-free Li Interface with layered boron nitride separators. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 9(11), 4185-4193.
- [71] Gusev, S. A., Protsenko, P. V., & Skvortsova, Z. N. (2016). The effect of the degree of ionicity of ceramic materials on their wettability by melted sodium chloride. *Colloid Journal*, 78(1), 47-51.
- [72] Rodrigues, M. F., Kalaga, K., Gullapalli, H., Babu, G., Reddy, A. L. M., & Ajayan, P. M. (2016). Hexagonal boron nitride-based electrolyte composite for Li-ion battery operation from room temperature to 150°C. *Advanced Energy Materials*, 6(12), 1600218.

- [73] Cui, H. W., & Tang, X. (2014). Using polyurethane, ethylene-vinyl acetate hotmelt, and nano hexagonal boron nitride particles to electrospin high surface adhesion polymer fibers. *Electronic Materials Letters*, 10(1), 183-189.
- [74] Wei, L., Lihui, Z., Kun, F., Zhi, Y., Jiayu, W., Michael, M., ... & Liangbing, H. (2015). A thermally conductive separator for stable Li metal anodes. *Nano Letter*, 15(9), 6149-6154.
- [75] Hu, J., Xie, K., Liu, X., Guo, S., Shen, C., Liu, X., ... & Wei, B. (2017). Dramatically enhanced ion conductivity of gel polymer electrolyte for supercapacitor via h-BN nanosheets doping. *Electrochimica Acta*, 227, 455-461.
- [76] Ye, W., Sun, Q., Long, X., & Caiab, Y. (2020). Preparation and properties of CF-Fe₃O₄-BN composite electromagnetic wave-absorbing materials. *RSC Advances*, 10, 11121-11131.
- [77] Shi, J., Yao, Y., Xue, L., Li, K., Ning, J., Jiang, F., & Huang, F. (2020). Application of magnetron sputtering to deposit a multicomponent separator with polysulfide chemisorption and electrode stabilization for high-performance lithium sulfur batteries. *Surface & Coatings Technology*, 405, 126580.
- [78] Liu, X., Li, L., Wei, Y., & Zheng, Y. (2015). Facile synthesis of boron and nitride doped MoS₂ nanosheets as fluorescence probes for ultrafast, sensitive, and label-free detection of Hg²⁺. *Analyst*, 140(13), 4654-4661.
- [79] Yang, Z., Zhou, L., Luo, W., Wan, J., Dai, J., Han, X., ... & Hu, L. (2016). Thermally conductive, dielectric PCM-boron nitride nanosheet composites for efficient electronic system thermal management. *Nanoscale*, 8(46), 19326-19333.
- [80] Wang, X., Yu, Z., Bian, H., Wu, W., Xiao, H., & Dai, H. (2019). Thermally conductive and electrical insulation BNNS/CNF aerogel nano-paper. *Polymers*, 11(4), 660.
- [81] Wanga, T., Wei, C., Yan, L., Liao, Y., Wang, G., Zhao, L., ... & Ren, J. (2020). Thermally conductive, mechanically strong dielectric film made from aramid nanofiber and edge-hydroxylated boron nitride nanosheet for thermal management applications. *Composite Interfaces*, 269(1), 1067-180.
- [82] Mapleback, B. J., Brack, N., Thomson, L., Spencer, M. J. S., Osborne, D. A., Doshi, S., ... & Rider, A. N. (2020). Development of stable boron nitride nanotube and hexagonal boron nitride dispersions for electrophoretic deposition. *Langmuir*, 36(13), 3425-3438.
- [83] Wu, J., Li, X., Rao, Z., Xu, X., Cheng, Z., Liao, Y., ... & Huang, Y. (2020). Nano energy electrolyte with boron nitride nanosheets as leveling agent towards dendrite-free lithium metal anodes. *Nano Energy*, 72, 104725.
- [84] Chen, H., Xu, P., Chen, L., Li, X., & Ding, Y. (2020). Enhanced ion transport in PVDF-HFP gel polymer electrolyte containing PDA @ BN for lithium ion batteries. *Materials Letters*, 277, 128391.
- [85] Nie, X., Zhao, L., Deng, S., & Chen, X. (2020). How interlayer twist angles affect thermal conduction of double-walled nanotubes: A non-equilibrium molecular dynamics study. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 160, 120234.
- [86] Kaneko, K., Hori, K., & Noda, S. (2020). Nanotubes make battery lighter and safer. *Carbon*, 167, 596-600.
- [87] Wong, K. C., Goh, P. S., Suzaimi, N. D., Ng, Z. C., Ismail, A. F., Jiang, X., ... & Taniguchi, T. (2021). Tailoring the CO₂-selectivity of interfacial polymerized thin film nanocomposite membrane via the barrier effect of functionalized boron nitride. *Journal of Colloid and Interface Science*, 603, 810-821.
- [88] Jia, D., Tong, R., Ning, L., Yang, Z., Zhang, Y., Gu, W., & Liu, X. (2021). BN nanosheets in-situ mosaic on MOF-5 derived porous carbon skeleton for high-performance lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 857(10), 15571.
- [89] Rodriguez, J. R., Kim, P. J., Kim, K., Qi, Z., Wang, H., & Pol, V. G. (2021). Engineered heat dissipation and current distribution boron nitride-graphene layer coated on polypropylene separator for high performance lithium metal battery. *Journal of Colloid and Interface Science*, 583, 362-370.
- [90] Yin, X., Wang, L., Kim, Y., Ding, N., Kong, J., Safanama, D., ... & Zheng, G. W. (2020). Thermal conductive 2D boron nitride for high-performance all-solid-state lithium-sulfur batteries. *Advanced Science*, 7(19), 2001303.
- [91] Huang, W., Wanga, P., Liaoc, X., Chen, Y., Borovilas, J., Jina, T., ... & Yanga, Y. (2020). Mechanically-robust structural lithium-sulfur battery with high energy. *Energy Storage Materials Journal*, 33, 416-422.
- [92] Wang, Z., Liu, J., Cheng, Y., Chen, S., Yang, M., Huang, J., ... & Wu, H. (2018). Alignment of boron nitride nanofibers in epoxy composite films for thermal conductivity and dielectric breakdown strength improvement. *Nanomaterials*, 8(4), 242.
- [93] Gilshteyn, E. P., Amanbayev, D., Anisimov, A. S., Kallio, T., & Nasibulin, A. G. (2017). All-nanotube stretchable supercapacitor with low equivalent series resistance. *Scientific Reports*, 7, 1-9.
- [94] Ortiza, D. G., Pochat-Bohatiera, C., Gassaraa, S., Cambedouzoub, J., Bechelany, M., & Miele, P. (2018). Development of novel h-BNNS/PVA porous membranes via Pickering emulsion templating. *Green Chemistry*, 20(18), 4319-4329.
- [95] Shim, J., Kim, H. J., Kim, B. G., Kim, Y. S., Kim, D. G., & Lee, J. C. (2017). 2D Boron nitride nanoflakes as a multifunctional additive in gel polymer electrolytes for safe, long cycle life and high rate lithium metal batteries. *Energy & Environmental Science*, 10(9), 1911-1916.
- [96] Wang, T., Wang, X., Pendse, A., Gao, Y., Wang, K., Bae, C., & Kim, S. (2021). High-efficient multifunctional electrochemical membrane for lithium polysulfide redox flow batteries. *Journal of Membrane Science*, 636, 119539.
- [97] Deng, D. R., Bai, C. D., Xue, F., Lei, J., Xu, P., Zheng, M. S. ... & Dong, Q. F. (2019). Multifunctional ion-sieve constructed by 2D materials as an interlayer for Li-S batteries. *ACS Applied Materials Interfaces*, 11(12), 11474-114880.

- [98] Saw, L. H., Ye, Y., & Tay, A. A. O. (2014). Feasibility study of boron nitride coating on lithium-ion battery casing. *Applied Thermal Engineering*, 73(1), 154-161.
- [99] Luo, W., Zhou, L., Yang, Z., Dai, J., Hitz, E., Kuang, Y., ... & Hu, L. (2017). Protection of boron nitride nanosheets by atomic layer deposition toward thermal energy management applications. *Nano Energy*, 40, 149-154.
- [100] Liu, Y., Qiao, Y., Zhang, Y., Yang, Z., Gao, T., Kirsch, D., ... & Hu, L. (2017). 3D printed separator for the thermal management of high-performance Li metal anodes. *Energy Storage Materials*, 12, 197-203.
- [101] Li, H., Jing, L., Tay, R. Y., Tsang, S. H., Lin, J., Zhu, M., ... & Teo, E. H. T. (2017). Multifunctional and highly compressive cross-linker-free sponge based on reduced graphene oxide and boron nitride nanosheets. *Chemical Engineering Journal*, 328, 825-833.
- [102] Han, R., Liu, F., Wang, X., Huang, M., Li, W., Yamachi, Y., ... & Huang, Z. (2020). Functionalised hexagonal boron nitride for energy conversion and storage. *Materials Chemistry*, 8(29), 42-50.
- [103] Sharma, R. A., & Bradley, T. G. (1981). On the stability of boron nitride with lithium alloy electrodes in molten salt cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 128(9), 1835-1840.
- [104] Mortazavi, B., Yang, H., Mohebbi, F., & Cuniberti, G. (2017). Graphene or h-BN paraffin composite structures for the thermal management of Li-ion batteries: a multiscale investigation. *Applied Physics*, 202, 323-334.
- [105] Swaroop, R. B., Battles, J. E., & Hamilton, R. S. (1980). Development and evaluation of BN felt as separator material. *ASME Century 2 Emerging Technology Conference*, San Francisco, USA, 67-71.
- [106] Swaroop, R. B., & Battles, J. E. (1981). Development of BN felt separator for Li-Al/MSx battery. *Journal of the Electrochemical Society*, 128(9), 1873-1877.
- [107] Sousa, R. E., Nunes-Pereira, J., Costa, C. M., Silva, M. M., Lanceros-méndez, S., Hassoun, J., ... & Appetecchi, G. B. (2014). Influence of the porosity degree of poly (vinylidene fluoride-co- hexafluoropropylene) separators in the performance of Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 263, 29-36.
- [108] Inui, Y., Hirayama, S., & Tanaka, T. (2019). Detailed estimation method of heat generation during charge/discharge in lithium-ion battery using equivalent circuit. *Electronics and Communication in Japan*, 102(12), 3-14.