



Influence of nanoscale hBN coating on the physical properties of battery separators

Benan Elmusa^{1*}, İrfan Töre², Nuran Ay^{1,2}

¹Eskişehir Technical University, Faculty of Engineering, Materials Science and Engineering, Eskişehir, 26555, Türkiye

²BORTEK Boron Technologies and Mechatronics Inc. Eskişehir, 26140, Türkiye

Highlights:

- Coating nano hBN on different separators
- Contact angle measurements and thermal stability examinations of all separators
- Improves safety features for lithium-ion batteries

Keywords:

- Hexagonal boron nitride
- Lithium-ion battery separator
- Wettability
- Thermal stability
- Nano hBN

Article Info:

Research Article

Received: 18.11.2024

Accepted: 18.10.2025

DOI:

10.17341/gazimmfd.1587547

Acknowledgement:

The authors would like to thank TÜBİTAK 2244 Industry PhD Program project No. 119C079 and BAP project No. 23DRP228 for their support in conducting this study. They also extend their gratitude to the Ceramic Research Center for the analyses and to BORTEK Bor Technologies and Mechatronics Inc. for their support

Correspondence:

Author: Benan Elmusa

e-mail:

banan.almousa1993@gmail.com

phone: +90 534 488 6120

Graphical/Tabular Abstract

In this study, solutions prepared with nano hBN were coated on a single surface of separators which have different properties (Celgard 3501 (3501 coded), glass fiber GELON (GF coded), and WHATMAN glass fiber (WT coded)), and the properties of the separators were investigated. XRD analyses, FTIR analyses, folding behavior, contact angles, temperature behavior, and microstructures of the coated and uncoated separators were examined, and changes in thickness and weight were measured. After coating the separators, the contact angles with the electrolyte were measured as 2.5-10.08 degrees for 3501, 1.2-2.88 degrees for GF, and 1.9-4.29 degrees for WT (Figure A). The coated samples did not show any damage upon folding, and their thermal properties improved.

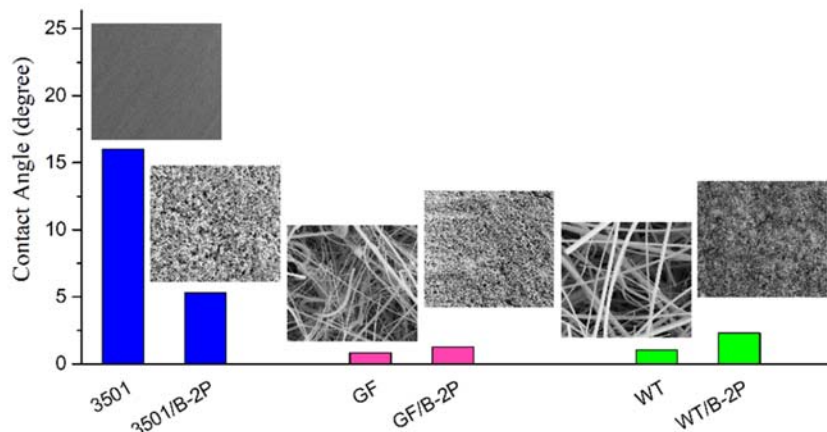


Figure A. Contact angles and microstructures of separators

Purpose: This study aims to investigate the effects of nano hBN coating on different types of commercial separators (3501, GF, and WT) used in lithium-ion batteries. The research focuses on enhancing separator properties through surface modification while maintaining their structural integrity.

Theory and Methods: Nano hBN (D50:120 nm) was exfoliated using SDS surfactant and combined with PVDF binder in different ratios to prepare coating solutions. The separators were coated on one surface using these solutions. The characterization included XRD, FTIR analyses, folding behavior tests, contact angle measurements, thermal stability tests, and microstructure examination through SEM. Changes in thickness and weight were also monitored.

Results: The contact angle of the 3501-separator decreased from 16.02° to 2.5-10.08° after coating. GF separator's contact angle increased slightly from 0.84° to 1.2-2.88°, and WT separators from 1.02° to 1.9-4.29°. In thermal stability tests, while uncoated 3501 showed visible deformation at 150°C, coated samples-maintained shape and stability. GF and WT separators, both coated and uncoated, maintained dimensional stability up to 200°C. SEM images revealed that the coating solution completely covered all the separators. An increase in the amount of PVDF in the solution resulted in rougher surfaces and changes in pore size in the coated areas.

Conclusion: These results indicate that the hBN coating improves the properties of the separators, especially the improvements in wettability and thermal stability can be effective in increasing the performance of lithium-ion batteries. Although it has been determined that the properties of the separators have been improved with the processes carried out, a decision will be made after conducting electrochemical tests for use in batteries. Electrochemical tests are being conducted on all separators.



Nano boyutta hBN kaplamanın pil ayırıcılarının fiziksel özelliklerine etkisi

Benan Elmusa^{1*}, İrfan Töre², 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

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Farklı ayırıcılarda nano hBN kaplama
- Tüm ayırıcıların temas açısı ölçümleri ve termal kararlılık incelemeleri
- Lityum iyon piller için güvenlik özelliklerini iyileştirir

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 18.11.2024

Kabul: 18.10.2025

DOI:

10.17341/gazimmfd.1587547

Anahtar Kelimeler:

Hexagonal boron nitride,
lityum iyon pil ayırıcı,
ısıtılabilirlik,
termal stabilite,
nano hBN

ÖZ

Şarj edilebilir lityum iyon piller (LİP) günümüzde taşınabilir cihazlar ve elektrikli araçlar gibi tüm elektronik cihazlarda kullanılmaktadır. Pillerde anot ve katot arasında bulunan ayırıcının temel işlevi pillerin içindeki elektrokimyasal reaksiyona doğrudan dahil olmayıp, şarj-deşarj işlemleri sırasında iyonların verimli bir şekilde aktarılmasını sağlamaktır. Ticari olarak çeşitli polimerler ve cam fiber ayırıcılar kullanılmaktadır. Bu çalışmada, Celgard 3501(3501), cam fiber Gelon (GF) ve Whatman GF/D cam fiber (WT) ayırıcılar kullanılmıştır. Nano hBN ile hazırlanan farklı çözeltiler ayırıcılara kaplanarak ayırıcıların temel fiziksel özellikleri incelenmiştir. Tüm ayırıcıların faz analizleri (XRD), FTIR analizleri, katlanma davranışı, temas açıları ölçümü, sıcaklığa karşı davranışları, mikroyapıları incelenmiş, kalınlık ve ağırlık değişimi ölçülmüştür. XRD ve FTIR analizleri, hBN kaplamanın başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir. Ayırıcıların temas açısı ölçümleri sonuçlarına göre, nano hBN kaplamanın ıslanabilirliği artırdığını, özellikle 3501 kodlu ayırıcıda daha fazla ıslanabilirlik sağladığını ortaya koymuştur. Termal analizlerin sonuçları, nano hBN kaplı ayırıcıların yüksek sıcaklıklarda bile boyutsal stabilitesini koruduğu belirlenmiştir. Kaplama çözeltisinde bağlayıcı olarak kullanılan PVDF miktarına göre ayırıcıların yüzey morfolojisi ve gözenekliliği etkilenmiştir. Sonuçlar, nano hBN kaplamanın, lityum iyon pillerde kullanılan ayırıcıların güvenliği ve performansını artırma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

Influence of nanoscale hBN coating on the physical properties of battery separators

H I G H L I G H T S

- Coating nano hBN on different separators
- Contact angle measurements and thermal stability examinations of all separators
- Improves safety features for lithium-ion batteries

Article Info

Research Article

Received: 18.11.2024

Accepted: 18.10.2025

DOI:

10.17341/gazimmfd.1587547

Keywords:

Hexagonal boron nitride,
lithium-ion battery separator,
wettability,
thermal stability,
nano hBN

ABSTRACT

Rechargeable lithium-ion batteries (LIB) are currently used in all electronic devices such as portable devices and electric vehicles. The main function of the separator between the anode and cathode in the batteries is not directly involved in the electrochemical reaction inside the battery, but to ensure the efficient transfer of ions during the charge-discharge processes. Various polymers and glass fiber separators are used commercially. In this study, Celgard 3501, Gelon glass fiber and Whatman GF/D separators were utilized. Different solutions prepared with nano hBN were coated on the separators and the basic physical properties of the separators were investigated. Phase analysis (XRD), FTIR analysis, folding behavior, contact angle measurement, behavior against temperature, microstructure of all separators were examined, thickness and weight change were measured. XRD and FTIR analyses show that the nano hBN coating was successfully realized. According to the results of the contact angle measurements of the separators, it was revealed that the nano hBN coating increased the wettability, especially in the separator code 3501, it provided more wettability. Thermal analysis results showed that nano hBN coated separators maintained their dimensional stability even at high temperatures. The surface morphology and porosity of the separators were affected by the amount of PVDF used as a binder in the coating solution. The results indicate that nano hBN coating has the potential to improve the safety and performance of separators used in lithium-ion batteries.

1. Giriş (Introduction)

Sürdürülebilir yaşam açısından yüksek performanslı piller gerekmektedir, bu konuda şarj edilebilir lityum iyon pil (LİP) öne çıkmaktadır ve taşınabilir cihazlar ve elektrikli araçlar gibi hemen hemen tüm elektronik cihazlarda kullanılmaktadır [1-3]. Genel olarak piller anot, katot, elektrolit ve ayırıcıdan oluşmaktadır [4, 5]. Lityum iyon pillerindeki ana sorunlar, lityum dendrit oluşumu ve sıcaklık hassasiyetidir. Lityum metalin şarj ve deşarj süreçlerinde oluşturduğu ince, uzun kristaller oluşan dendritler, pil içinde kısa devreler oluşturabilir ve pilin güvenliğini tehlikeye atabilir. Ayrıca, lityum iyon piller aşırı sıcak veya soğuk ortamlar da performanslarını olumsuz etkileyebilir, bu da pilin verimliliğini azaltabilir. Bu sorunlar, lityum iyon pil teknolojisinin güvenliği ve performansı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. İlave olarak lityum iyon pillerinin pahalı olması, yüksek sıcaklıklarda bozulması, aşırı şarjın pilin kapasitesi azaltması ve ısıl bozulma ve silindirik tasarımdan kaynaklanan problemler [6, 7].

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 aktarılmasını sağlayan ve yüksek sıcaklıklarda LİP'lerin kullanımını mümkün kılan en önemli bileşenlerden biridir [8-10]. LİP'lerde ayırıcı olarak çeşitli polimerler farklı hazırlama yöntemleri ile hazırlanarak kullanılmaktadır [11-13]. LİP ayırıcının performansını geçirgenlik, gözeneklilik, elektrolit alım kapasitesi, mekanik, termal ve kimyasal stabilite gibi çeşitli faktörler tarafından belirlenir [14-17].

Mevcut geleneksel ticari poliolefin ayırıcılar, lityum iyon pillerin elektrokimyasal performansını ve güvenliğini ciddi şekilde etkileyen zayıf elektrolit afinitesi ve termal kararlılıklarıdır. Poliolefin ayırıcılar yüzeylerinde yeterli polar grup bulunmadığı ve gözenekliliği düşük olduğu için sınırlı elektrolit çekimine sahiptir, ayırıcıda elektrolitlerin sınırlı depolanması, Li^+ 'nin ayırıcı içindeki göçünü engeller [18, 19]. Günümüzde ayırıcı olarak çoğunlukla poliolefin tercih edilmekle beraber cam fiber ayırıcılar da kullanılmaktadır [20-22]. Poliolefin ayırıcılar ağırlıklı olarak polipropilen (PP) [23-26], polietilen (PE)'dir [27-29]. Bunlar çok katmanlı PE/PP, PP/PE/PP ayırıcı [30, 31] olarak da yapılmaktadır. Ergime noktaları (T_m) PP için ~ 165 ve PE için ~ 135 °C'dir. Yüksek sıcaklıklarda belirgin hacim büzülmesi ve aşırı çalışma koşulları altında, ergime noktalarına yaklaştıkça ayırıcının boyutu önemli ölçüde küçülür. [16, 120, 32]. Poliolefin polimerleri özelliklerini daha da iyileştirmek amacıyla yüzey modifikasyonları çeşitli malzemelerle yapılmıştır [33-36]. Polimerler ayırıcıların modifikasyon teknikleri fiziksel ve kimyasal olarak sınıflandırılabilir. Fiziksel teknikler, döküm, daldırma ve elektrospinning gibi modifikasyon teknikleri olup ayırıcının yapısını etkilemez. Fiziksel modifikasyon yoluyla kaplama, fiziksel bir bariyer sağlayarak geleneksel ayırıcıların yüzeyini sadece düzgün bir şekilde kaplar. Polimerlerin kimyasal modifikasyonu bir postpolimerizasyon işlemidir. En geniş anlamıyla, kimyasal modifikasyon çapraz bağlama, aşılama, bozunma, oksidasyon, izomerizasyon ve siklizasyon gibi reaksiyonları içerebilir. Kimyasal modifikasyonların çoğu, karbon, polimerler, monomerler ve inorganik malzemeler gibi çeşitli malzemelerle ticari poliolefin ayırıcılar üzerinde gerçekleştirilir ve bunların kompozitleri, ticari PP ve PE ayırıcıları iyileştirmek için kullanılır [37]. Poliolefin ayırıcıların yüzeyleri PMMA, PVDF-HFP; PVDF-CTFE, PEO, grafit, karbon nano tüp, tannin asit, aramid NF, Al_2O_3 , SiO_2 [38, 39], Al_2O_3 [40], ZrO_2 , TiO_2 [41, 42] gibi malzemelerle kaplanarak özellikleri geliştirilmeye çalışılmıştır [43-45]. Cam fiber ayırıcılara farklı şekillerde modifikasyon yapılmaktadır [46-49].

Hekzagonal bor nitrid (hBN), grafit benzeri beyaz, kaygan bir malzemedir. hBN 'deki bor ve azot atomları kovalent bağlarla bağlanarak tabakalar oluştururlar. hBN tabakaları Van der Waals bağlarıyla bağlanır [50, 51]. hBN'nin tabakalı yapısından, tabakalar ayrıldığında bor nitrid nano tabakalar (BNNS) oluşur. hBN'nin havada 1000 °C'ye kadar, vakumda 1400 °C'ye kadar ve inert atmosferde 2800 °C'ye kadar sıcaklıklarda kararlı olması gibi dikkate değer termal ve kimyasal özelliklere sahiptir [52-54]. BNNS'ler düzenli bir morfolojiye ve kararlı kimyasal özelliklere sahiptir, özellikle BNNS'ler iyi bir termal iletken malzemedir [51, 52]. İyi termal iletkenlik, pilin çalışma süreci sırasında üretilen ısıyı hızla emebilir, böylece pil sıcaklığı yavaşça değişir ve pil döngüsü daha kararlıdır. BNNS'leri polimer dolgu maddeleri için yüksek kaliteli bir seçimdir. BNNS'lerin dolgu maddesi olarak kullanılması ayırıcıların gözenekliliğini ve ıslanabilirliğini de iyileştirerek yüksek iyonik iletkenliğe sahip ayırıcılar elde edilmesini sağlar [19]. Bir ayırıcının elektrolit ıslatılabilirliği, LİP'lerin elektrokimyasal özellikleri ile ilişkilidir. Elektrolit tarafından ne kadar çok ıslatılarsa, bu özellik iyi arayüz uyumluluğu ve yüksek iyonik iletkenliğe sahip LİP'ler elde etmek için çok önemlidir. Elektrolitler, genel olarak iyon iletkenliğini sağlamak amacıyla tuzların (örneğin $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiSO_3CF_3$, $Li(SO_2C_2F_5)_2$), asitlerin veya bazların su ya da farklı çözücüler içinde çözünmesiyle elde edilir. Hücre içerisinde, pozitif ve negatif elektrotlar arasında iyonların taşınmasını sağlayarak elektriksel iletkenliği mümkün kılarlar. Lityum iyon pillerde sıklıkla sıvı elektrolitler, jel formundaki elektrolitler, polimer bazlı elektrolitler ve seramik elektrolit türleri kullanılmaktadır. Bazı hücre tasarımlarında ise, çalışma sıcaklığına bağlı olarak katı hal elektrolitleri veya jel tipi polimer elektrolitler tercih edilebilmektedir. [55-57]. Üreticiler ve araştırmacılar tarafından Li iyon pillerde kullanılan en popüler elektrolit, etilen karbonat (EC) ve dimetil karbonat (DMC), dietil karbonat (DEC) ve etil metil karbonat (EMC) gibi karbonatların ikili veya üçlü çözücü karışımında çözülmüş $LiPF_6$ tuzudur [58]. hBN ve BNNT polimer ticari ayırıcıların üzerine çeşitli yöntemlerle kaplanarak ayırıcının özelliğini geliştirdiği belirtilmektedir. Ticari PVA (poli (vinil alkol)) bağlayıcı süspansiyona BNNT eklenip ticari poliolefin ayırıcı (Celgard (PP) ayırıcı) yüzeyine doktor bıçağı tekniği ile kaplanmıştır. BNNT kaplı ayırıcı geniş bir sıcaklık aralığında (25-150 °C) test edildiğinde ihmal edilebilir termal büzülme sergilemiştir. Bu yeni BNNT kaplı ayırıcı, 150 °C'ye kadar iyileştirilmiş termal kararlılıkla, LİP hücrelerinin yüksek sıcaklıklarda güvenli çalışmasını sağladığı belirtilmiştir. BNNT kaplı ayırıcıya elektrolit daha kısa sürede emilirken Celgard (PP) daha yavaş emilmektedir [6]. Çift katmanlı ayırıcı PVH-La2O3 ve PVH-hBN 'den oluşup termal kararlılık testinde PVH-LaO/PVH-BN ayırıcısı %5,2 termal büzülmeyle sahipken, Celgard 2325, PVH, PVH-LaO ve PVH-BN ayırıcıları sırasıyla %40, %14,1, %9,7 ve %6,2 termal büzülme göstermektedir. Celgard 2325 ayırıcı 160 °C'de tamamen deforme olurken, çift katmanlı ayırıcı (PVH-LaO/PVH-BN) 180 °C'de bile sağlam bir boyutsal kararlılığa sahiptir. 5 μ L elektrolit ile aynı süredeki temas açısı ölçümleri sonucu PVH-LaO/PVH-BN ayırıcısının temas açısı 3,4° iken, Celgard 2325, PVH, PVH-LaO ve PVH-BN ayırıcıları sırasıyla 48,8°, 17,3°, 9,8°, 13,4°'dir [10]. hBN kompozit ayırıcılar kuru faz ters çevirme ile hazırlanıp, cam plakalara doktor bıçağı yöntemi ile uygulanmıştır. Filmler önce 90 °C'de kurutulmuş, 1sn sonra temas açısı hBN kompozit ayırıcı 12° ve Celgard 2325 47°, 20sn sonra ise sırasıyla 0° ve 46° olarak bulunmuştur. Aynı ısıtma koşullarında hBN kompozit ayırıcının ve Celgard 2325 ayırıcının termal kararlılık davranışı farklıdır. hBN kompozit ayırıcının gözlemlenebilir değişiklikler olmadan 130 °C'ye kadar mükemmel termal kararlılığa sahip olduğu, oysa ticari Celgard 2325 ayırıcı, artan sıcaklıkla daha belirgin hale gelen yapısal bütünlüğü geri döndürülemez kaybına uğramıştır [13]. hBN 'den BNSS hazırlanıp 12 saat boyunca 90 °C'de kurutulup ayırıcı hazırlanmış. Elde edilen hBN ayırıcının kalınlığı yaklaşık 20-30

µm'dir. Temas açısı ölçüldüğünde ticari ayırıcı 53° ve hBN ayırıcı 20° bulunmuştur. BNNS'lerin termal büzülmesi ihmal edilebilecek kadar küçüktür, 200 °C'ye kadar belirlenemez 550 °C'de bile, BNNT'ler herhangi bir yüzey ve hacim bozulması olmaksızın orijinal şekillerini korurlar. Ticari ayırıcıların ise 180°C'de tamamen bozulmuştur [59]. hBN eksfoliyasyon edilmiş BNNS hazırlanmış. Bağlayıcı olarak poli viniliden florür (PVDF) kullanılıp hBN, BNNS içeren çözeltiler hazırlanmış ve çözeltiler doktor bıçağı ile ticari PP ayırıcıların bir tarafına uygulanıp 12 saat boyunca 50 °C'de kurutulmuş. PP, PP/BN ve PP/BNNS 'li ayırıcıların temas açıları, 1sn sonra sırayla 31.1°, 26.1° ve 23.3°, 6sn sonra ise sırayla 27.1°, 4.3° ve 3.1° ölçülmüştür. Sıcak plaka üzerinde 80 °C'de 1 dakika ısıtıldıktan sonra, PP ayırıcı 44,1 °C yüzey sıcaklığıyla tam bir kıvrıma uğrarken, PP-BNNS ayırıcı 58,6 °C yüzey sıcaklığıyla sağlam kaldığı ifade edilmektedir [60]. PI (Poli imid) /hBN ayırıcısı çözelti kaplama yöntemi ile hazırlanmış. PVDF NMP (N-methylpyrrolidone)'de çözülerek hBN eklenip; elde edilen çözelti PI üzerine doktor bıçağı ile kaplanmıştır. Organik çözücüü uzaklaştırmak için gece boyunca 50 °C'de vakum altında kurutulmuş. Numunelerin ıslanma davranışı, ilgili yüzeye 5 µL'lik bir elektrolit çözeltisi damlasıyla ölçüldüğünde PP ayırıcı 40,4°, PI kaplı ayırıcı 27,4° ve PI/hBN kaplı ayırıcı 7,2°. PP en yüksek elektrolit temas açısını göstermiştir. Ayırıcılar havada 0,5 saat boyunca çeşitli ısıtma sıcaklıklarında boyutsal büzülme davranışlarını karşılaştırarak termal kararlılık testleri gerçekleştirilmiş. Polipropilen (PP) ayırıcı, 120 °C'de belirgin bir geometrik deformasyon sergilemiş, 160 °C ve 200 °C sıcaklıklarda ise ciddi düzeyde büzülme göstermiştir. 240 °C'ye ulaşıldığında ise tamamen eridiği gözlemlenmiştir. PI/hBN ayırıcısı ise 120 ila 280 °C arasında ihmal edilebilir deformasyonla mükemmel termal kararlılık gösterdiği bildirilmektedir [61]. VN/PVDF-PMMA/hBN sandviç tipi ayırıcı, PVDF-PMMA nanofiber ayırıcının vakum odasında magnetron püskürtmesiyle hazırlanıp, VN nanopartiküllerini 3 Pa emiyet basıncı altında 150 W radyo frekans gücüyle 30 dakika boyunca ayırıcı üzerine düzgün bir şekilde biriktirilmiş. hBN nanopartikülleri, Ar atmosferi altında hedef olarak hBN kullanılarak ayırıcının diğer tarafına biriktirilerek hazırlanmıştır. VN/PVDF-PMMA/hBN ayırıcılar 18 mm çapında disklerle kesilip 50 °C'lik vakumlu kurutulmuş. VN/PVDF-PMMA/hBN ayırıcısının elektrolit ile ıslanabilirliği, temas açıları ölçümüyle belirlenmiştir. Sandviç ayırıcının VN ve hBN taraflarında sırasıyla 15,8° ve 12,6° temas açısı ölçülmüştür. Temas açısı PP 29,8° ve PVDF-PMMA 18,3°'dir. 40 °C'de kızılötesi lamba ile ısıtıldıktan sonra PP ve PVDF-PMMA sırasıyla 38,3°C ve 37,7 °C sıcaklık ölçülürken, VN/PVDF-PMMA/hBN ayırıcısının sıcaklığı 35,2 °C'dir. Bunun nedeni olarak, daha yüksek termal iletkenliğe sahip hBN nanopartikülleri gösterilmiştir [62]. hBN ayırıcı yüzeyinde doktor bıçağı yöntemiyle kaplama yapılarak ince ve homojen bir hBN tabakası oluşturulmuştur. Elde edilen ayırıcı ıslanabilirliğini ticari bir lityum iyon pil ayırıcısının (Celgard 2325) ıslanabilirliği ile karşılaştırılmış. 5 µL sıvı elektrolit damlası hBN kaplı ayırıcı yüzeyine yerleştirildiğinde, gözenekli mikro yapıya hızla nüfuz ederek 10 saniye içinde tamamen ıslanmayla sonuçlanmış. Buna karşın, Celgard 2325 ayırıcısı belirgin şekilde daha düşük bir ıslanma performansı sergilemiştir. Celgard 2325 ile hBN kaplı ayırıcıların termal davranışları, her iki numunenin 150 °C sıcaklıktaki bir plaka üzerinde 10 dakika boyunca ısıtılmasıyla değerlendirilmiştir. Isıl işlem sonrasında hBN içeren yapıda herhangi bir yapısal değişiklik gözlenmezken, Celgard 2325 ayırıcısında belirgin morfolojik bozulmalar ve büzülme meydana gelmiştir [63]. hBN ve PVDF kullanılarak çözelti hazırlanmış. Hazırlanan çözelti PP 3401 ayırıcıya kaplanmış ve 60 °C'de bir gece kurutulmuştur. Kaplamalı ve kaplamasız ayırıcının elektrolit ile ıslatma davranışı 1 µL elektrolit damlacığıyla ölçülmüştür. Temas açısı PP 3401 için 66° ölçülürken hBN kaplı ayırıcı için 36° ölçülmüştür. Kaplamalı ayırıcı temas açısı ~30°'lik bir azalma göstererek, ince hBN kaplamanın bile ıslanabilirliği artırdığı belirlenmiştir. 45sn sonrası temas açısı PP 3401 için 38° ve hBN kaplı ayırıcı için 14° olmuştur [64]. Aramid nanofiber

(ANF) matris içine farklı miktarlarda hidroksillenmiş BNSS dolgu yapılarak sol-jel işlemi ile çözelti hazırlanıp doktor bıçağı teknolojisi kullanılarak OH-BNNS / ANF ayırıcılar üretilmiştir. Ticari PP ayırıcı ile karşılaştırma için optimum %20 ağırlıkça OH-BNNS/ANF filmi seçilmiş, küçük, ticari PP filmi temas açısı (54°) ölçülürken OH-BNNS/ANF'nin elektrolit ile temas açısı 5°'den daha düşüktür. Bu sonuç mükemmel ıslanabilirlik ve elektrolit tutulumunu gösterdiğinin kanıtıdır. OH-BNNS/ANF'nin 507,8°C'de termal ayrışması, PP ayırıcıdan (245,5°C) daha yüksektir. OH-BNNS/ANF ve ticari PP ayırıcıların ısıya dayanıklılık özelliklerini daha fazla araştırmak için, oda sıcaklığından 400°C'ye kadar bir sıcaklık aralığında termal büzülme deneyleri gerçekleştirilmiş. PP ayırıcı ~ 100°C'de kıvrılmaya başlamış, sıcaklık 200°C'ye kadar çıktıkça alanı %70'in üzerinde azalmış ve ~ 225°C'de tamamen yanmış. OH-BNNS/ANF ayırıcısının yapısal bütünlüğü tüm sıcaklıklarda boyutsal bütünlüğünü ve yapısal kararlılığını iyi bir şekilde korunabilmektedir ve bu da mükemmel termal direnci gösterir. Bu mükemmel termal kararlılık, pil güvenliğini artırmak için son derece önemlidir [20]. Yang vd., melamin-borik asit (MBA) supramoleküler hidrojellerden türetilen yeni bir alev geciktirici BN aerogel türü üretilip, daha sonra bakteri selülozu (BC) ile birleştirilerek kompozit bir BN/BC aerogel oluşturmuşlar ve bunun LİP için ayırıcı özelliklerini incelemişler. BN/BC kompozit aerogelinin etilen karbonat/dietil karbonatta (hacim oranı 1:1) LiPF₆ (1,0 M) elektrolitiyle ıslatılarak temas açısı ölçülmüş ve BN/BC aerogelinin olağanüstü ıslatılabilirliğe sahip olduğunu tespit edilmiş. BN/BC kompozit aerogel ateş alma durumunda yangını giderdikten sonra hızla kendi kendine sönebildiği, kompozit aerogeldeki BN liflerinin mükemmel alev geciktiriciliği, daha fazla tutuşma riskini de önleyebildiği ifade edilmiştir [65]. Lei vd., güvenlik ikilemini çözmek için kusurlu hBN anot üretmişler. Ayırıcı cam fiber (Whatman, GF/B) kullanarak LİP özelliklerini incelemişler. Kriyoöğütme yoluyla üretilen kusurların geri dönüşümlü LiF oluşumunu katalize ettiğini ve hBN üzerinde psödokapasitif tip Li-iyon depolamayı mümkün kıldığını rapor etmişler. Ayırıcı ile bir bilgi verilmemiştir [66].

Yapılan literatür incelenmesinde, çok farklı polimer ve cam fiber ayırıcılar, karmaşık ve pahalı yüzey hazırlama yöntemleri kullanılarak hBN kaplanıp ayırıcıların özelliklerinin incelendiği çalışmalar vardır. Bu çalışmada farklı özelliklere sahip ayırıcılar (Celgard 3501, cam fiber Gelon ve Whatman GF/D cam fiber) karmaşık ve pahalı hazırlama teknikleri kullanmaksızın hazırlanan çözeltilerle nano hBN kaplanarak polimer ve cam fiber ayırıcıların özelliklerine etkileri ilk kez bu düzeyde analiz edilmiştir. Hazırlanan çözeltiler, ayırıcıların yalnızca bir yüzeyine uygulanarak, bu kaplamanın performans etkisi değerlendirilmiştir. Kaplanmış ve kaplanmamış ayırıcılara yönelik faz analizi XRD ve FTIR yöntemleriyle gerçekleştirilmiş; ayrıca katlanma direnci, temas açısı ölçümleri, sıcaklık karşısındaki tepkileri, mikroyapısal özellikleri, kalınlık ve kütle değişimleri incelenmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda, her iki ayırıcı tipi kullanılarak lityum iyon piller hazırlanacak ve bu hücrelerin elektrokimyasal performansları analiz edilecektir.

2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

2.1. Malzemeler (Materials)

Nano hekzagonal Bor Nitrür (hBN), D50:120 nm, (BORTEK Bor Teknoloji ve Mekatronik A.Ş.), surfaktant olarak sodyum dodesil sülfat (SDS, ALDRİCH), çözücü olarak su, izopropil alkol (IPA), ve dimetilformamid (DMF, CARLO ERBA), bağlayıcı olarak poliviniliden florür (PVDF, ALDRİCH), elektrolit olarak doğrusal formül LiPF₆ olarak bilinen lityum hekzaflorofosfat çözeltisi (ALDRİCH) 1,0 M LiPF₆, EC/DMC=50/50 (1,0 M LiPF₆ EC/DMC) ve ayırıcı olarak Celgard 3501, Gelon Cam fiber ve Whatman GF/D kullanılmıştır, özellikleri Tablo 1'dedir.

Tablo 1. Ticari ayırıcıların özellikleri (Properties of commercial separators)

Ayırıcı	Kalınlık (μm)	Gözenekler %
Celgard 3501	25	55
Gelon Cam fiber	290	90
Whatman GF/D	670	80-85

Tablo 2. Kaplama çözeltilerin hazırlanma koşulları ve kodları (Preparation conditions and codes for coating solutions)

Kod	Nano hBN (g)	IPA (cc)	PVDF (g)	DMF (cc)
B-1P	0,20	2,00	0,01	1,00
B-2P	0,20	2,00	0,02	1,00
B-3P	0,20	2,00	0,04	1,00
B-4P	0,20	2,00	0,06	1,00
B-5P	0,20	2,00	0,08	1,00
B-6P	0,20	2,00	0,10	1,00

2.2. Yöntemler (Methods)

2.2.1. hBN Hazırlanması (Preparation of hBN)

Nano hBN eksfoliasyon işlemi yapmak için hBN: SDS 2:1 oranla hazırlanmıştır. 100 ml çözücü surfaktant ile 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırdıktan sonra nano hBN ilave edilerek 48 saat karıştırılmıştır. hBN eksfoliasyonu işlemi yapılarak elde edilen çözeltiye santrifüj işlemi 7500 rpm 20dk ile az tabakalı nano hBN elde edilmiştir.

2.2.2. Kaplama Çözelti Hazırlanması (Coating Solution Preparation)

Farklı oranlardaki PVDF çözeltileri, DMF içerisinde 60 °C sıcaklıkta 15 dakika boyunca manyetik karıştırma ile hazırlanmıştır. Santrifüj ile elde edilen 0,2 g nano hBN, 2 cc izopropil alkol içinde dağıtılarak homojen bir süspansiyon elde edilmiştir. Elde edilen PVDF çözeltileri, nano hBN süspansiyonu ile birleştirilerek 1 saat boyunca mekanik karıştırma uygulanmış ve böylece kaplama çözeltileri hazırlanmıştır. Kaplama çözeltilerinin hazırlanma koşulları ve ilgili numune kodları Tablo 2'de sunulmaktadır.

2.2.3. Ayırıcıların Kaplanması (Coating of Separators)

Celgard 3501, Gelon cam fiber ve Whatman GF/D ayırıcılar 16 mm çapında kesilerek, ayırıcıların tek yüzüne hazırlanan kaplama çözeltileri fırça ile sürülerek kaplama işlemi yapılmıştır. Fırça yöntemi, düşük viskoziteli çözeltiler için yüzeye kontrollü kaplama imkânı sağlaması ve düşük maliyetli bir yöntem olduğunu tercih edilmiştir. Tekrarlanabilirliği sağlamak amacıyla kaplama işlemi aynı koşullar altında her bir ayırıcıya üç kez tekrar edilerek yapılmıştır. Kaplama işleminden sonra kaplanmış ayırıcılar etüve 50°C de 12 saat kurutulmuştur. Kaplanan ayırıcıların kodları Tablo 3'tedir. Deneysel çalışmaların akış şeması Şekil 1'dedir.

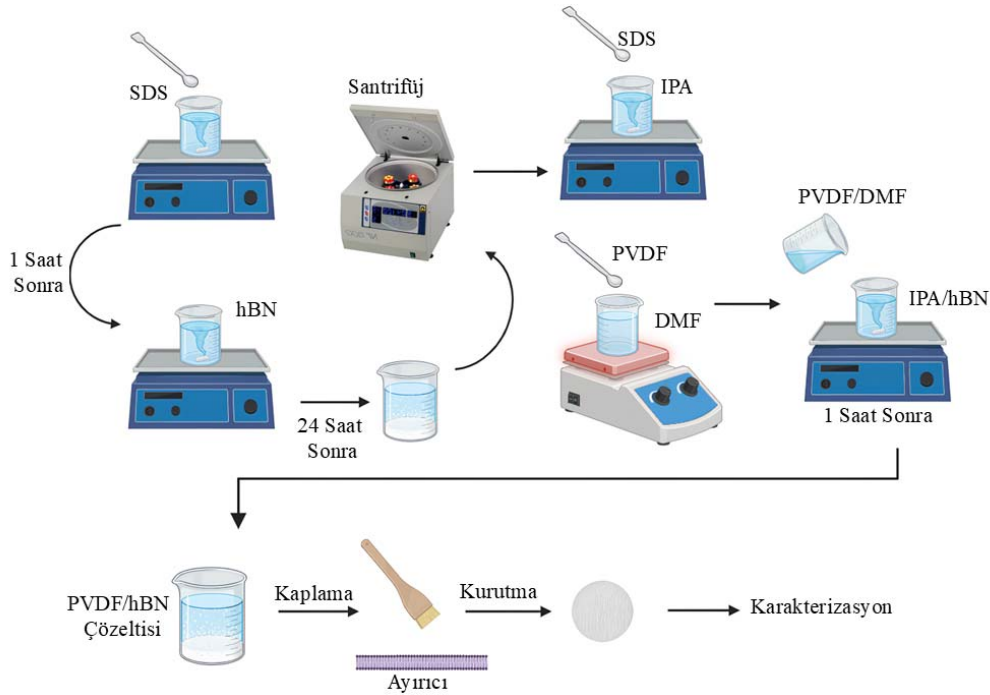
2.2.4. Karakterizasyon (Characterization)

Kaplanmamış ve kaplanmış ayırıcıların faz analizleri (XRD), moleküler analizleri (FTIR), katlanabilirlik davranışı, temas açısı ölçümü, sıcaklığa karşı davranışı, kaplama kalınlığı, ayırıcıların ağırlığı ölçülmüştür ve mikro yapıları incelenmiştir. Numuneler nikel filtreli CuKα radyasyonu kullanılarak 10° ile 70° 2θ dereceleri arasında 2°/dakika tarama hızında, 40 kV ve 15 mA altında analiz edilmiştir. Hazırlanan çözeltilerin FTIR analizi, ATR modunda, 4000–700 cm⁻¹ aralığında, 4 cm⁻¹ çözünürlükle alınmış; her spektrum 32 tek ışın taramasının ortalaması alınmış ve sonuçlar OPUS 8.5 yazılımı kullanılarak incelenmiştir. Kaplama işleminden sonra kurutulmuş ayırıcılar pens yardımıyla iki kenar bir araya getirilerek tutulup bırakıldığında eski hale glip gelmediği ve dökülüp

dökülmediği her bir ayırıcı için üç kez tekrarlanarak kontrol edilmiştir. Temas açısı testi Attension Theta Biolin Scientific cihazı ile ayırıcıların üzerine elektrolit damlatılarak tek bir damlacık deneyi ile belirlenmiştir. Temas açısı ölçümlerinde, 1,0 M LiPF₆ çözeltisi içeren EC/DMC (1:1 hacimsel oran) elektroliti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu elektrolit bileşimi, ticari lityum iyon pillerde yaygın olarak kullanılan bir elektrolittir ve literatürle karşılaştırma yapabilmek için seçilmiştir. 5 μL elektrolit damlası kullanılarak, 10 saniyelik süre sonunda sabitlenen damlacık üzerinden ölçümleri alınmıştır. Ayrıca 5μL elektrolit ve 5μL saf su ayırıcıların üzerine damlatılarak makro görüntülenmiştir. Sıcaklığa karşı davranışın belirlenmesi için 50°C kurtulan ayırıcılar 25°C, 50°C, 75°C, 100°C, 125°C, 150°C ve 200°C'de her bir sıcaklıkta 30 dk bekletilerek ayırıcıların boyutsal değişimi ölçülmüştür. Kalınlık ölçümleri, Mitutoyo 293-821 model dijital mikrometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayırıcıların kütleleri ise OHAUS AV264C analitik terazi ile belirlenmiştir. Etüve kurutulan numuneler, yüzeyde elektron birikimini önlemek amacıyla Agar Sputter Coater cihazı ile 30 saniye boyunca Au-Pd kaplama işlemine tabi tutulmuştur. Numunelerin mikroyapısal karakterizasyonu, 5 kV hızlandırma voltajı ile çalışan ZEISS SUPRA VP50 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

Bu çalışmada kullanılan Celgard 3501 ayırıcı, Gelon cam fiber ayırıcı ve Whatman GF/D cam fiber ayırıcılar kaplanmadan ve kaplanarak faz analizleri yapılmıştır. Şekil 2, kaplanmamış 3501 ayırıcı ve nano hBN kaplı 3501/B-1P ayırıcının XRD desenlerini göstermektedir. Kaplanmamış 3501 ayırıcı için, polipropilen (PP) karakteristik pikleri gözlenmiştir. PP genellikle α, β ve γ adı verilen ve oluşumu büyük ölçüde malzemenin kristalleşme koşullarına bağlı olan üç farklı kristal fazla karakterize edilir. Monoklinik α kristal yapısı termodinamik olarak en kararlı olanıdır. Özellikle, 14°, 16,8°, 18,5°, 21°, 21,8°, 25,2°, 28,5° ve 42,5°deki pikler, sırasıyla monoklinik kristal fazın (110), (040), (130), (111), (041), (060) kristal düzlemlerinden ve (150), (220) ve (212) kristal düzlemlerinden kaynaklanmaktadır (JCPDS kart no. 66–1214). 19,9° ve 24,2°de iki ek kırınım tepe noktası tespit edilebilir ve bunlar, enjeksiyon kalıplama sırasında olduğu gibi yüksek basınçta ortaya çıkan ortorombik γ fazının (130) ve (206) düzlemlerine atfedilebilir [67]. PP'nin yapısını yansıtan pikler, literatürle uyumlu olup 14°, 17°, 18,8° ve 21,2° sırasıyla (110), (040), (130) ve (131) kristalografik düzlemlerine karşılık gelen piklerdir [68, 69]. 3501 de, 25,5° ve 29,5° de pikler vardır ancak JCPDS veri tabanı ile eşleştirememiştir. 3501 satışa sunulmadan yüzey işleminden geçirildiği belirtilmektedir, dolayısıyla bu pikin satıcının yaptığı yüzey işleminden kaynaklandığı düşünülmektedir. 3501/B-1P'de ise, 3501 'ye ait tüm karakteristik pikler varken, 26° civarında yeni bir pik, literatürle uyumlu olarak hegzagonal bor nitrürün (002) kristal düzlemine ait karakteristik piktir [70].



Şekil 1. Deneysel akış şeması (Experimental flowchart)

Tablo 3. Kaplamasız ve kaplama yapılan numunelerin kodları (Codes for uncoated and coated samples)

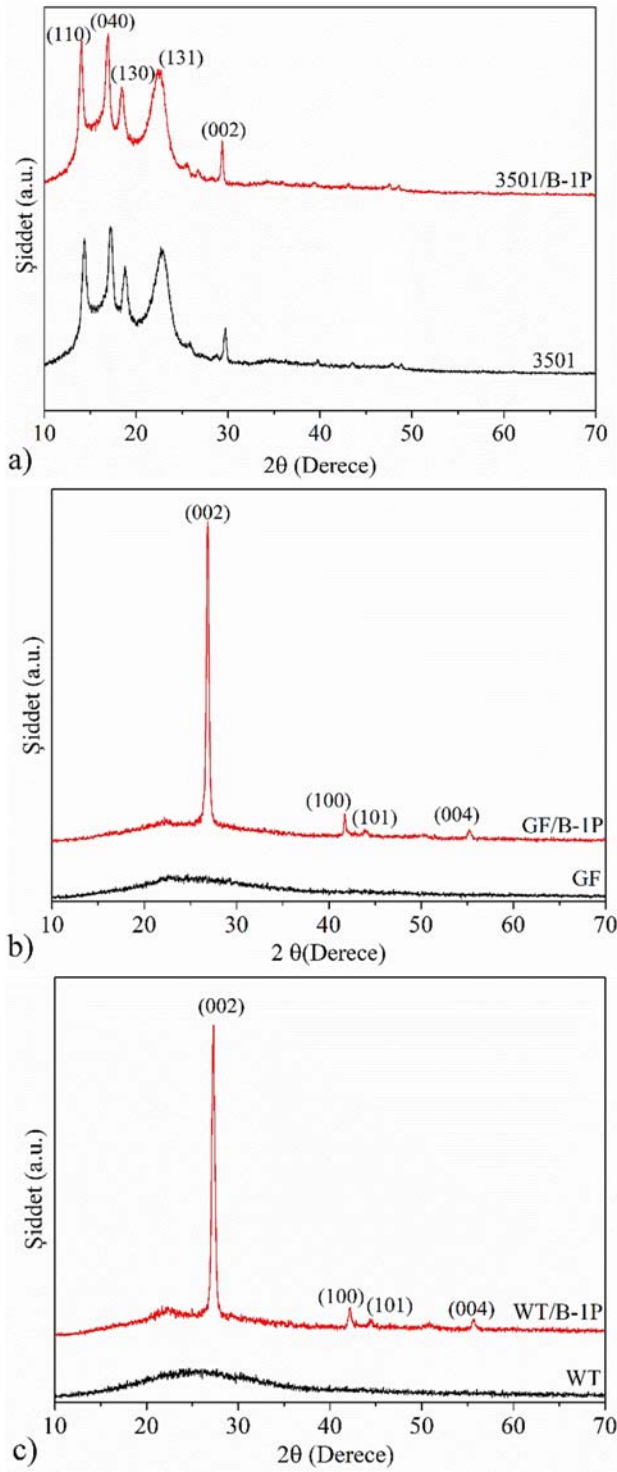
Çözeltilerin kodu	Celgard 3501 ayırıcı kodları	Gelon Cam fiber ayırıcı kodları	Whatman GF/D ayırıcı kodları
kaplamasız	3501	GF	WT
B-1P	3501 / B-1P	GF / B-1P	WT/ B-1P
B-2P	3501 / B-2P	GF / B-2P	WT/ B-2P
B-3P	3501 / B-3P	GF / B-3P	WT/ B-3P
B-4P	3501 / B-4P	GF / B-4P	WT/ B-4P
B-5P	3501 / B-5P	GF / B-5P	WT/ B-5P
B-6P	3501 / B-6P	GF / B-6P	WT/ B-6P

İyi kristalleşmiş hBN'nın (002), (100), (101), (102) ve (004) düzlemlerine ait pikler JCPDS No:034-0421 ile belirtilmektedir [71–74]. Buradaki (002) piki nano hBN kaplamanın gerçekleştiğini doğrulamaktadır. hBN'nin karakteristik (002) pikinin şiddetinin küçüklüğü, uygulanan kaplamanın ince bir tabaka halinde olması ve 3501 ayırıcının yüksek pik şiddetleri nedeniyle, kaplama işleminin 3501 ayırıcının kristal yapısını etkilemediğini göstermektedir. Şekil 2b'te kaplanmamış GF ayırıcı ve nano hBN kaplı GF/B-1P ayırıcının XRD desenleri görülmektedir. Kaplanmamış GF ayırıcının XRD deseni cam fiberin amorf yapıda olduğunu göstermektedir. GF/B-1P numunesinde GF ayırıcının amorf yapısı nedeniyle hBN'e ait pikler belirgin şekilde görülmektedir. GF'nin amorf yapısının korunduğu ve üzerinde iyi kristal yapıda nano hBN kaplamanın gerçekleştirildiğini kanıtlamaktadır. Şekil 2c'te kaplanmamış WT ayırıcı ve nano hBN kaplı WT/B-1P ayırıcının XRD sonucu vardır. Kaplanmamış WT ayırıcı amorf yapıdadır. WT/B-1P numunesinde ise, ayırıcıya ait amorf yapı ve hBN'nin tüm pikleri mevcuttur bu durum nano hBN kaplamanın yapıldığının kanıtıdır.

Şekil 3a'de kaplanmamış 3501 ayırıcı ve nano hBN kaplı 3501/B-1P ayırıcının FTIR spektrumları gösterilmektedir. Kaplanmamış 3501 ayırıcının spektrumunda, PP yapısına ait karakteristik pikler gözlenmektedir. 2956-2837 cm^{-1} bölgesindeki pikler C-H gerilme titreşimlerine, 1456-1375 cm^{-1} aralığındaki pikler ise CH_2 ve CH_3 gruplarının deformasyon titreşimlerine atfedilebilir. 3501/B-1P numunesinde, PP yapısına ek olarak, hBN ve PVDF'ye ait karakteristik pikler gözlenmiştir. 1363 cm^{-1} 'deki güçlü pik düzlem içi

B-N gerilme titreşimini, 767 cm^{-1} 'deki pik ise düzlem dışı B-N bükülme titreşimini göstermektedir [75]. PVDF'ye ait karakteristik pikler ise 883 cm^{-1} 'pik C-F bükülme titreşimi, 1074 cm^{-1} 'pik C-H bükülme titreşimi ve 1188 cm^{-1} 'pik C-F gerilme titreşimine aittir [76]. Spektrumdaki piklerin şiddetleri ve pozisyonları, kaplama işleminin gerçekleştirildiğini ve hem nano hBN hem de PVDF'nin ayırıcı yüzeyine etkin bir şekilde bağlandığını göstermektedir. Bu sonuçlar, XRD analizleriyle de uyumludur. Şekil 3b'da kaplanmamış GF ayırıcı ve nano hBN kaplı GF/B-1P ayırıcının FTIR spektrumları vardır. GF ayırıcının spektrumunda, borosilikat cam fibere ait karakteristik absorpsiyon bantları gözlenmektedir. 1056-1159 cm^{-1} bölgesindeki güçlü pik Si-O-Si gerilme titreşimlerini gösterirken, 3200-3500 cm^{-1} aralığındaki geniş bant yüzey -OH gruplarının varlığını işaret etmektedir. GF/B-1P numunesinde, cam fiber yapısına ek olarak, hBN ve PVDF kaplamadan kaynaklanan yeni pikler gözlenmiştir. 1371 cm^{-1} 'piki hBN'nin düzlem içi B-N gerilme titreşimi, 777 cm^{-1} 'piki hBN'nin düzlem dışı B-N bükülme titreşimi, 883 cm^{-1} 'piki PVDF'nin C-F bükülme titreşimi, 1066.5 cm^{-1} 'piki PVDF'nin C-H bükülme titreşimi, 1184 cm^{-1} 'piki PVDF'nin C-F gerilme titreşimine aittir [77].

Kaplama sonrası spektrumda gözlenen piklerin belirginliği ve şiddeti, GF yüzeyinin nano hBN ile kaplandığını göstermektedir. Bu sonuçlar, XRD analizlerinde gözlenen kristal yapı sonuçlarıyla da uyumludur ve kaplama işleminin etkinliğini doğrulamaktadır. Ayrıca, cam fibere ait temel piklerin korunması, kaplama işleminin altlık malzemenin yapısını bozmadan gerçekleştirildiğini göstermektedir. Şekil 3c'de kaplanmamış WT ayırıcı ve nano hBN kaplı WT/B-1P ayırıcının FTIR spektrumları görülmektedir.

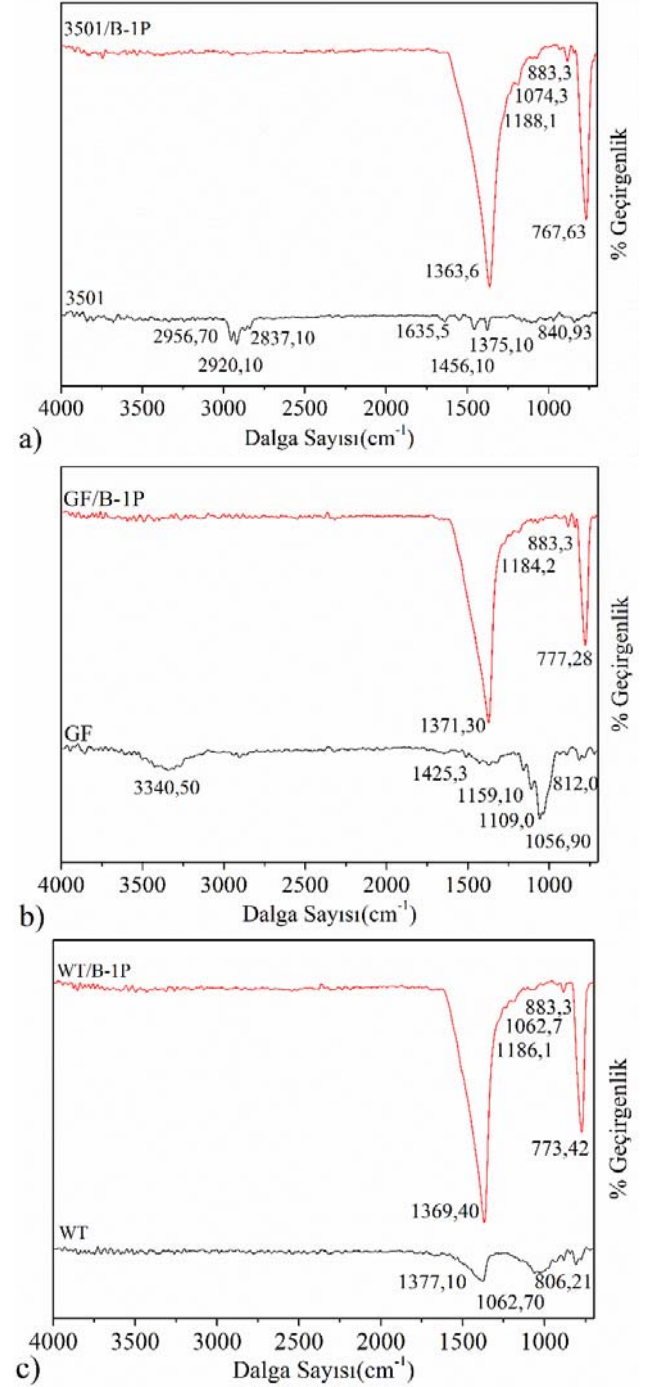


Şekil 2. a) 3501 kaplamasız ve kaplamalı numunelerin XRD analiz sonucu, b) GF kaplamasız ve kaplamalı numunelerin XRD analiz sonucu, c) WT kaplamasız ve kaplamalı numunelerin XRD analiz sonucu

(XRD analysis results of (a) uncoated and coated 3501 samples, (b) uncoated and coated GF samples, (c) uncoated and coated WT samples)

Si-O-Si gerilme titreşimlerine ait pik mevcuttur. GF ve WT cam fiber ayırıcı olmasına rağmen GF ayırıcının bileşimi ile WT ayırıcının bileşiminin farklı olduğu söylenebilir. WT/B-1P numunesinde, cam fiber yapısına ilave olarak, hBN ve PVDF'ye ait pikler belirgin

şekilde gözlenmektedir. 1369 cm^{-1} 'deki güçlü pik hBN'nin düzlem içi B-N gerilme titreşimini ve 773 cm^{-1} 'deki pik hBN'nin düzlem dışı B-N bükülme titreşimini. PVDF pikleri ise 883 cm^{-1} 'de C-F bükülme titreşimini, 1062 cm^{-1} 'de C-H bükülme titreşimini ve 1186 cm^{-1} 'de C-F gerilme titreşimini göstermektedir. WT'ye ait temel piklerin korunması, kaplama işleminin altlık malzemenin yapısını bozmadan gerçekleştirildiğinin ifadesidir.

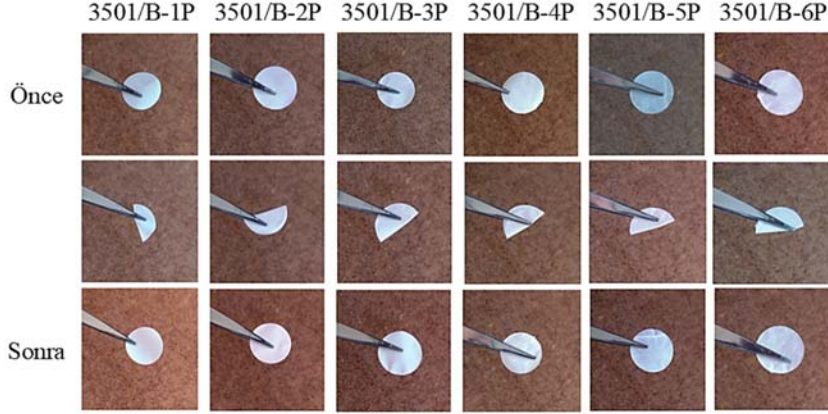


Şekil 3. a) 3501 kaplamasız ve kaplamalı numunelerin FTIR analiz sonucu, b) GF kaplamasız ve kaplamalı numunelerin FTIR analiz sonucu, c) WT kaplamasız ve kaplamalı numunelerin FTIR analiz sonucu

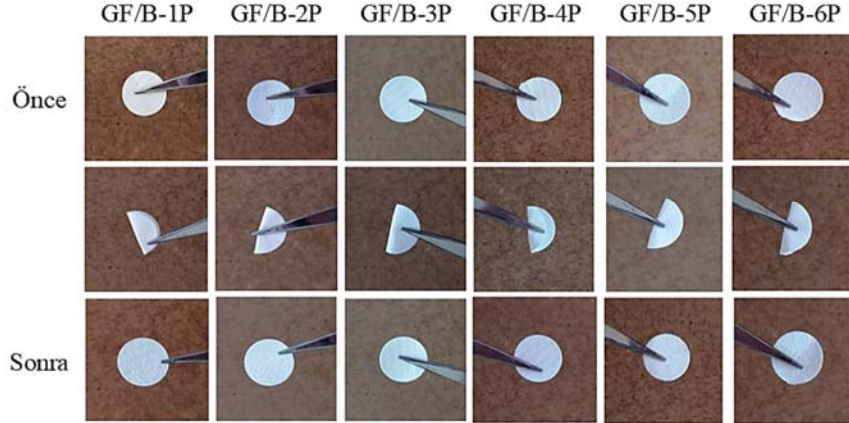
(FTIR analysis results of (a) uncoated and coated 3501 samples, (b) uncoated and coated GF samples, and (c) uncoated and coated WT samples)

Katlanabilir boyutsal kararlılık, pilin çeşitli koşullar altında istikrarlı bir şekilde çalışabilme yeteneğini temsil eder. Pilin geniş bir uygulama alanında güvenilir bir şekilde kullanılabilmesini sağlar. Ayırıcılar, özellikle esnek elektronik cihazlar veya katlanabilir ekran teknolojilerinde kullanılan piller gibi özel uygulamalarda önemli bir rol oynayabilir. Ayırıcıların pilin içinde yerleştirilmesi ve sıvı elektrolit ile doldurulması sırasında kıvrılmamalı veya bükülmemelidir. Kıvrılma veya bükülme durumları, pilin montajı esnasında elektrotların yanlış yönlendirilmesine ve pilin çalışmamasına neden olabilir [14, 25, 78]. 3501 ayırıcı esnek yapıya sahiptir. Nano hBN sabit tutularak farklı miktarlarda PVDF içeren çözeltilerle

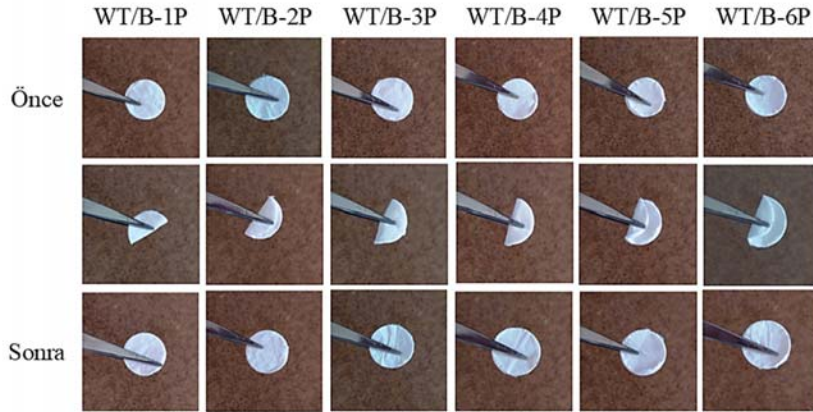
kaplanmış ayırıcılar farklı yerlerden birden çok kez katlama yapıldıktan sonra eski halı geri dönmüştür, yapılan işlemler sonucunda kaplamanın dökülmediği tespit edilmiştir (Şekil 4). Cam fiber (GF) içeren ayırıcılar, polimer bazlı ayırıcılarla karşılaştırıldığında daha düşük esnekliğe sahip olmasına rağmen, katlama işlemleri sonrasında orijinal şekillerine geri dönebildikleri gözlemlenmiştir. GF ayırıcılar, kâğıda benzer yapısal özellikler taşımaktadır. Ayrıca, GF ayırıcıların katlanabilirliği oldukça yüksek olup, kaplanmış yüzeylerinde birçok kez katlama yapılmasına rağmen kaplamada herhangi bir dökülme tespit edilmemiştir (Şekil 5). WT ayırıcı ise lifli yapıya sahip olup, kaplama uygulamasının ardından



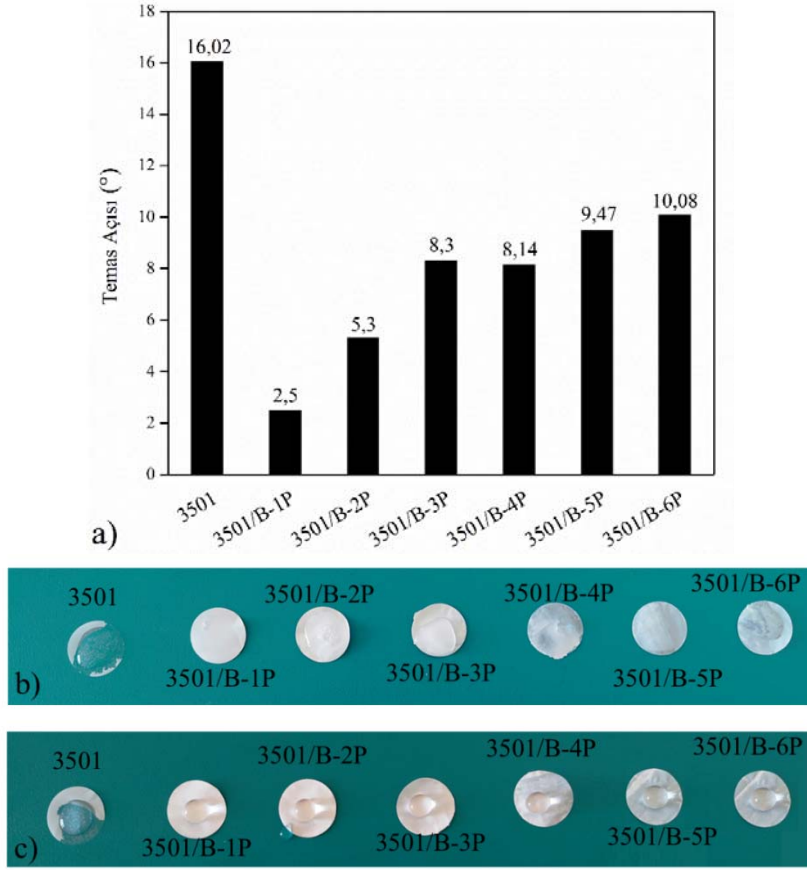
Şekil 4. 3501/B-xP ayırıcıların kaplanabilirlik görüntüleri (Coating applicability images of 3501/B-xP separators)



Şekil 5. GF/B-xP ayırıcıların kaplanabilirlik görüntüleri (Coating applicability images of GF/B-xP separators)



Şekil 6. WT/B-xP ayırıcıların kaplanabilirlik görüntüleri (Coating applicability images of WT/B-xP separators)



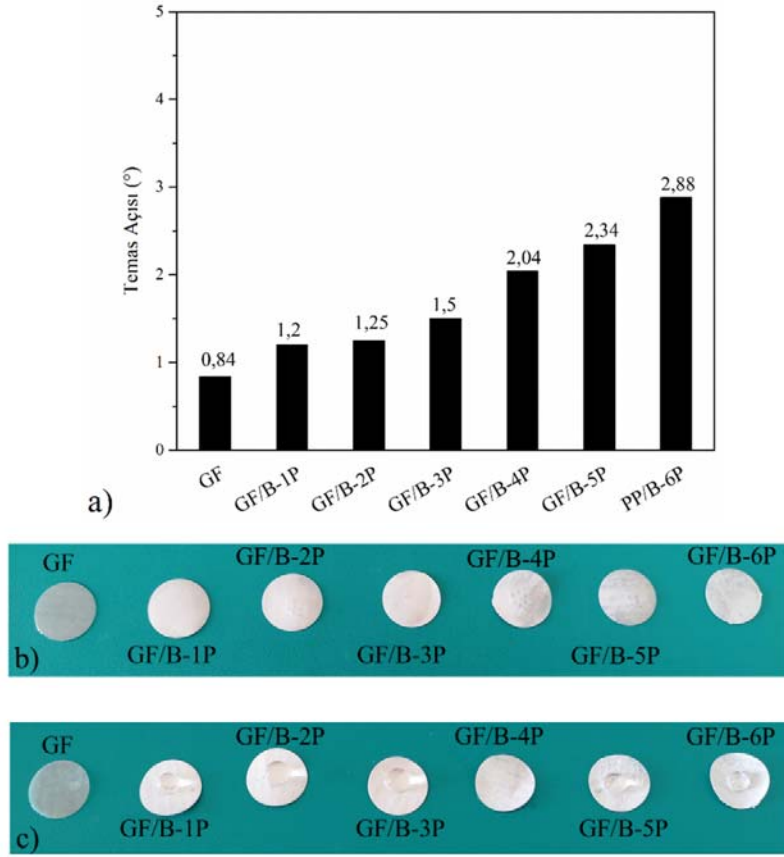
Şekil 7. 3501 kaplamasız ve kaplamalı ayırıcıların a) temas açısı ölçüm sonucu, b) elektrolit ile damlatma görüntüsü, c) su ile damlatma görüntüsü
(Uncoated and coated 3501 separators: (a) contact angle measurement results, (b) droplet images with electrolyte, (c) droplet images with water)

kıvrılma ve katlama sırasında kaplamada herhangi bir dökülme veya hasar gözlenmemiştir (Şekil 6). Bununla birlikte, GF ve WT cam fiber ayırıcıların katlanabilirliği konusunda literatürde yeterli bilgi bulunmamaktadır.

Ayırıcının elektrolit tarafından ıslanma özelliği, pil performansını önemli ölçüde etkileyen kritik bir parametredir. Bu ıslanabilirlik, ayırıcıda kullanılan malzemenin türü, gözeneklilik, gözenek büyüklüğü ve yüzey kıvrımlılığı gibi faktörlere bağlı olarak değişkenlik göstermektedir [79–81]. Bu çalışmada, ayırıcıların ıslanabilirlik performansı 1 M LiPF₆ içeren EC/DMC (50:50) elektrolit çözeltisi ile değerlendirilmiştir. EC/DMC yerine örneğin EC/DEC, EC/EMC, FEC gibi farklı katkı elektrolit çözeltileri ile de ıslanabilirlik performansları belirlenebilmektedir. Literatürde gösterildiği üzere, farklı çözücü sistemleri yüzey enerjisi, viskozite ve polarite açısından büyük değişiklikler gösterdiğinden, aynı ayırıcı farklı elektrolit ile farklı temas açıları verebilmektedir bu da elektrolitin viskozitesine bağlıdır. Numunelerin ıslanma davranışı, yüzeye 5 µL lityum iyon pillerde elektrolit çözeltisi olarak kullanılan formülü LiPF₆ olarak bilinen lityum hekzaflorofosfat çözeltisi damlatılarak ölçülmüştür. 3501 ayırıcı elektrolit ve organik çözücülerini karşı zayıf afinite göstermektedir. Yüzeyin nano hBN ile kaplanması sonucunda temas açısı küçülmüş ve elektrolit tarafından tam ıslatılmıştır (Şekil 7'a). 3501 ve 3501/B-xP ayırıcılarla karşılaştırıldığında, 3501 ıslatma açısı 16,02° ölçülürken kaplama yapılmış 3501/B-xP numunelerinin ıslatma açısı 2,5°-10,08° arasında değişmektedir. PVDF oranının artırılmasıyla temas açılarında artış

tespit edilmiştir. Şekil 7'b elektrolit çözeltisi ve Şekil 7c su damlatarak makro ıslanabilirlik durumu görülmektedir. Kaplama çözeltisindeki PVDF miktarı arttıkça damlacıkların şekli ve yayılması değişiklik göstermiştir, bu kaplama çözeltisindeki PVDF miktarının elektrolit çözeltisinin ıslanabilirlik derecesindeki farklılıkları ortaya koymaktadır. 1 M bis(triflorometan)sülfonamid lityum (LiTFSI) (1,3-dioksolan (DOL) ve 1,2-dimetoksietan (DME) = 1:1 v/v) ile %1 ağırlıkça LiNO₃ içeren elektrolit çözeltisi kullanan Chen vd. [60] 1 sn sonra ıslatma açıları PP, PP-BN ve PP-BNNS ayırıcılarda sırasıyla 31,1°, 26,1° ve 23,3°, 6sn sonra ise sırasıyla 27,1°, 4,3° ve 3,1° olarak bulunmuşlar. 1M LiPF₆ (içinde DMC: PC=1:1 v/v) elektrolit çözeltisi kullanan Liu vd. [61] PI'e hBN kaplayarak temas açısını ölçmüş, PI ayırıcının temas açısı 27,4° iken PI/hBN ayırıcısının temas açısı 7,2°'dir. 1,0 M LiPF₆ (içinde EC/DEC (1/1 v/v)) elektrolit kullanan Moraes vd. [13] hBN/PVDF kompozit ayırıcılar, kuru faz ters çevirme yöntemi ile hazırlanmış hBN kompozit ayırıcı ile poliolefin bazlı 2325 ayırıcının temas açıları ölçülmüş ve 1 saniye sonra sırasıyla 12° ve 47°, 20 saniye sonunda ise 0° ve 46° olarak raporlanmıştır.

Garg vd. [64] tarafından gerçekleştirilen çalışmada ise, 1 M NaPF₆ ve %2 FEC içeren PC elektroliti kullanılarak yapılan ıslatma açısı analizinde, PP ayırıcı için ilk damlatma sonrası temas açısı 66° iken, hBN kaplı ayırıcıda bu değer 36° olarak ölçülmüştür. 45 saniye sonunda ise sırasıyla 38° ve 14° açılar bildirilmiştir. Bu sonuçlar, kullanılan elektrolit türü farklı olsa dahi, hBN kaplı ayırıcıların temas açılarının polimer ayırıcılarına kıyasla her zaman daha düşük olduğunu göstermektedir.



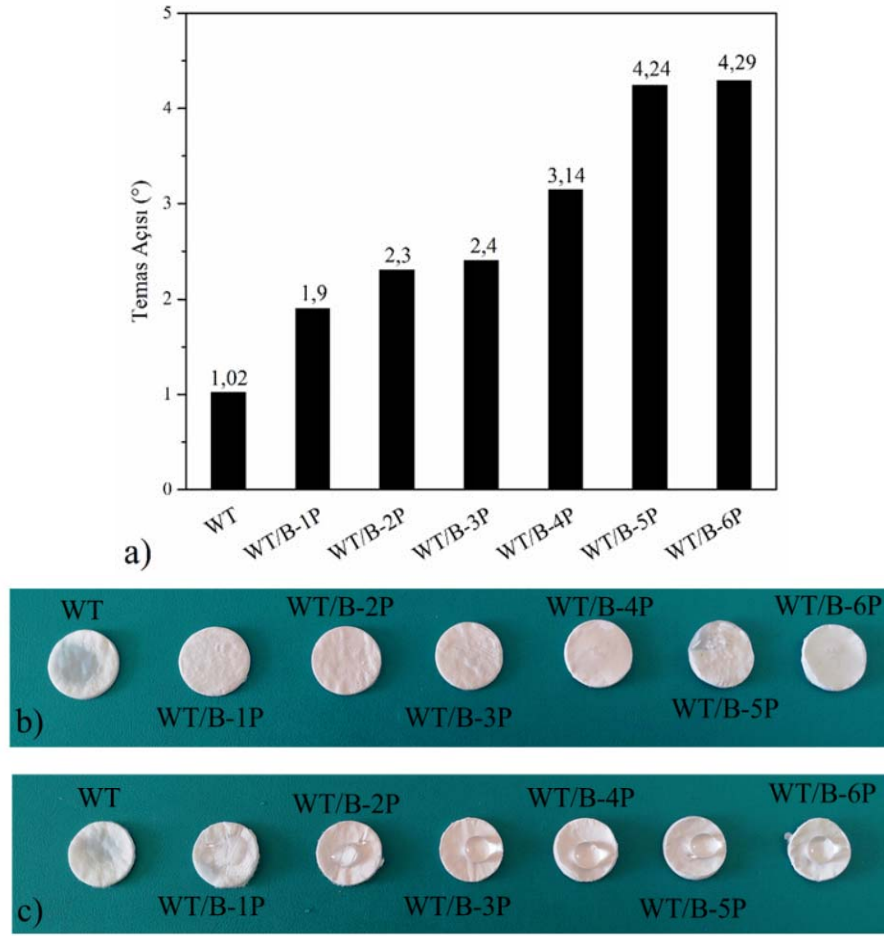
Şekil 8. GF kaplamasız ve kaplamalı ayırıcıların a) temas açısı ölçüm sonucu, b) elektrolit ile damlatma görüntüsü, c) su ile damlatma görüntüsü

(Uncoated and coated GF separators: (a) contact angle measurement results, (b) electrolyte droplet images, (c) water droplet images)

Şekil 8 ve Şekil 9'da sırasıyla GF ve WT ayırıcıların elektrolit ile suya karşı ıslatma davranışları ve temas açıları sunulmaktadır. GF ayırıcı için temas açısı 0.84° , WT ayırıcı için ise 1.02° olarak ölçülmüştür. Cam fiber ayırıcıların, polipropilen bazlı ayırıcılarla kıyaslandığında elektrolit tarafından çok daha iyi ıslanabilirlik gösterdiği tespit edilmiştir. GF ayırıcının üstün sıvı elektrolit ıslanabilirliği, bağlı mikro gözenek yapısı ve borosilikat lifli yapısından kaynaklanmaktadır. Kirchhöfer vd. çalışmasında da cam fiber ayırıcıların poliolefin ayırıcılara göre daha düşük temas açılarında sahip olduğu raporlanmıştır [82]. Ancak, GF ve WT ayırıcılar nano hBN kaplama uygulandığında temas açıları artış gözlenmektedir. Bunun nedeni, kaplama çözeltisinde bağlayıcı olarak kullanılan PVDF'nin genellikle hidrofobik bir floropolimer olması ve miktarının artmasıyla temas açısının yükselmesidir. Şekil 8b ve 9b'de görüldüğü üzere, elektrolit damlası ayırıcı yüzeyini tamamen kaplamakta olup, bu durum temas açısı ölçüm sonuçları ile uyumludur. Ayrıca, elektroğrılmış P(VDF-HFP) liflerinin suya karşı temas açısı değerleri 151.7° ile 158.6° arasında değiştiği belirtilmiştir [83]. Kaplanmamış GF ve WT ayırıcı yüzeylerinde su hızlıca yayılırken, nano hBN kaplı GF ve WT ayırıcı yüzeylerinde su damla formunda kalmıştır (Şekil 8c ve Şekil 9c).

Termal kararlılık, lityum iyon pillerde kullanılan ayırıcılar için hayati öneme sahip bir parametredir. Artan sıcaklıkla birlikte ayırıcının ısı büzülmesi, hücre içerisinde ciddi sorunlara yol açabilir. Belirli bir sıcaklık eşiğinde ayırıcılar önemli ölçüde büzülür veya erirse, kısa devreler meydana gelerek termal kaçak ve potansiyel patlama riski

ortaya çıkar. LİP'lerde ayırıcının ısı büzülmesinin, 100°C /saat hızında %5'in altında olması gerekmektedir [78,84]. Şekil 10a'da, 3501 model ayırıcının 150°C 'de belirgin geometrik deformasyona uğradığı, 200°C 'de ise şiddetli büzülme ve renk değişimi gösterdiği gözlemlenmiştir; bu davranış ticari polipropilen (PP) ayırıcılar ile benzerlik taşımaktadır. Polimer bazlı ayırıcıların termal dayanıklılık sınırları genel olarak bu aralıktadır. Nano hBN içeren kaplamalar ise 3501/B-xP ayırıcıların termal kararlılığını artırmıştır. Bu iyileşmenin, özellikle düşük sıcaklıklarda deformasyonu azaltarak pil performansını olumlu etkilemesi beklenmektedir. Kaplama bileşimindeki nano hBN ve PVDF, yüksek ısı kararlılığına sahip malzemeler olup, kaplamanın ayırıcının yüksek sıcaklıklardaki yapısal bütünlüğünü korumasına katkı sağlamaktadır [85]. PVDF'nin sıcaklık değişimlerine karşı dayanıklılığı ve hBN'nin yüksek termal iletkenlik özellikleri sayesinde, ısının homojen dağılımı desteklenerek termal büzülme etkileri azaltılabilmektedir [86]. 3501/B-xP kodlu ayırıcılar, yüksek sıcaklıklarda üstün termal kararlılık sergilemiş olup, bu özellikleri nedeniyle elektrokimyasal cihazlar için uygun bir ayırıcı olarak değerlendirilebilir. Chen vd. [59], PP ayırıcısına BNSS kaplama uygulamış ve bir plakayı 80°C 'de 1 dakika ısıtarak termal kararlılık testleri gerçekleştirmiştir. Test sonuçlarına göre, PP ayırıcı 44.1°C yüzey sıcaklığında tam kıvrılma yaşarken, PP-BNNS kaplı ayırıcı 58.6°C 'de sağlamlığını korumuştur. Liu ve ekibi [60] ise, PI ayırıcı üzerine hBN kaplamış ve bunu PP ayırıcı ile karşılaştırmıştır. PP ayırıcı 120°C 'de belirgin geometrik deformasyon göstermiş, 160°C ve 200°C 'de şiddetli büzülme yaşamış ve 240°C 'de tamamen erimeye uğramıştır. Buna karşılık, PI/hBN ayırıcı 120°C ile 280°C



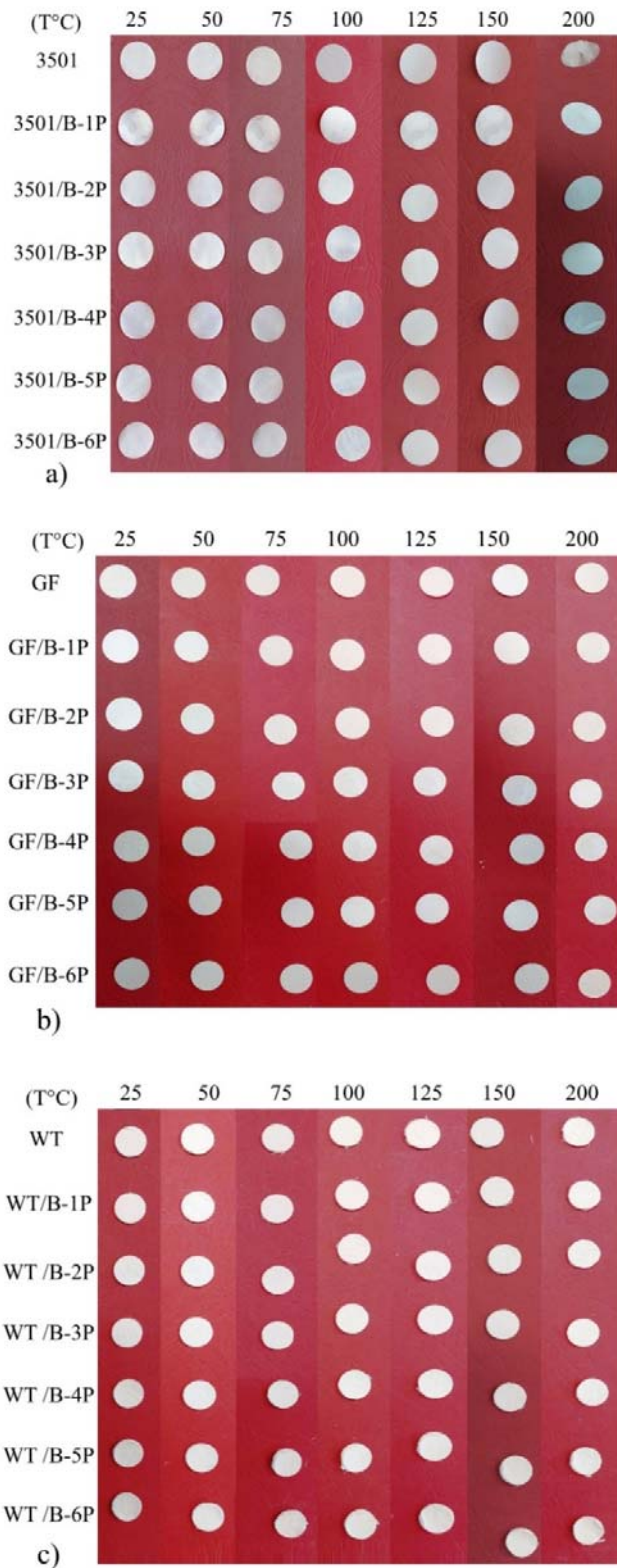
Şekil 9. WT kaplamasız ve kaplamalı ayırıcıların a) temas açısı ölçüm sonucu b) elektrolit ile damlatma görüntüsü c) su ile damlatma görüntüsü

(Uncoated and coated WT separators: (a) contact angle measurement results, (b) electrolyte droplet images, and (c) water droplet images)

arasında 0,5 saat boyunca ihmal edilebilir düzeyde deformasyonla yüksek termal kararlılık sergilemiştir. Moraes vd. [13] çalışmalarında, hBN içeren kompozit ayırıcı 130 °C'ye kadar mükemmel termal dayanıklılık gösterirken, ticari PE ayırıcıda artan sıcaklıkla yapısal bütünlükte bozulmalar gözlemlenmiştir. Hersam ve ekibi [62] tarafından yapılan araştırmada ise, Celgard 2325 ve hBN filmlerinin termal özellikleri incelenmiş, 150 °C'de 10 dakika süren ısıtma sonrası hBN filmlerinde herhangi bir değişiklik gözlemlenmezken, Celgard 2325'te belirgin morfolojik değişiklikler ve büzülme meydana geldiği raporlanmıştır. Ayrıca, GF, WT ve kaplanmış ayırıcıların 200 °C'ye kadar yanma, büzülme, kıvrılma veya boyutsal değişim göstermediği (Şekil 10b ve 10c) belirtilmiştir. Cam fiber ve kaplanmış ayırıcıların boyutsal stabilitesi, özellikle yüksek şarj/deşarj hızları veya yüksek sıcaklıklarda çalışma koşullarında pil güvenliği açısından kritik olan amorf seramik yapının içsel termal direncine bağlanmaktadır [87–89].

Ayırıcıların morfolojisine ilişkin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 11-13'te sunulmaktadır. Kaplanmış numunelerde yüzeylerin homojen olduğu, ancak gözenek yapısında belirgin farklılıklar gözlemlendiği tespit edilmiştir. Kaplama çözeltisinde yer alan PVDF, yüzeyde düzensiz ve engembeli bir yapı oluşmasına yol açmıştır. Bağlayıcı olarak kullanılan PVDF oranının artmasıyla birlikte gözenekler daha belirginleşmiş ve boyutları büyümüştür. 3501/B-xP kaplamalı ayırıcılarda ise iki farklı yüzey yapısı meydana gelmiştir.

3501/B-1P, 3501/B-2P ve 3501/B-3P yüzeyleri gözenek boyutları küçüktür. Kaplama çözeltisinde artan PVDF miktarıyla 3501/B-4P, 3501/B-5P ve 3501/B-6P numunelerde diğerlerine göre büyük gözenekler görünmektedir (Şekil 11), bunun PVDF'nin karakterinden kaynaklandığı söylenebilir. Cam fiber ayırıcılar daha çok gözeneklere sahip, ağ yapısı oluşturan, rastgele düzenlenmiş liflerden oluşmaktadır (Şekil 12 ve Şekil 13). Kaplanmış GF numunelerde belirgin cam fiber yapıları gözlemlenmemiş olup, yüzeylerin homojen şekilde kaplandığı belirlenmiştir. Gözenek boyutlarında kayda değer bir değişim saptanmamıştır. WT/B-1P numunesinde belirgin lif yapıları mevcutken, diğer numunelerde lifli yapılar görünmemektedir. WT/B-2P, WT/B-3P, WT/B-4P ve WT/B-5P numuneleri benzer yüzey özellikleri sergilemektedir. Buna karşın, WT/B-6P numunesi, bağlayıcı polimer olan PVDF miktarının artması nedeniyle diğerlerinden farklı bir yüzey morfolojisine sahiptir. Ayırıcının kalınlığı, güvenlik ve elektrokimyasal performanslar açısından önemli bir rol oynar. Pilin montaj işlemi sırasında basıncı taşıması ve Li dendrit oluşumuna karşı minimum kalınlığa sahip olmalıdır. Lityum iyon hücre performansı için çoğu polimer mikro gözenekli ayırıcının kalınlığı 50 µm'nin oldukça altındadır. Polipropilen ayırıcılar için ≤25 µm ve cam fiber ise 260≤ kalınlık LİP'ler için ideal ayırıcı kalınlık olarak kabul edilmekle birlikte mekanik bütünlük ve penetrasyon ile ilgili güvenlik endişesi dikkate alınmaktadır [22, 90–92]. Ayırıcılara kaplama yapıldıkça ağırlıkları ve kalınlıkları artmaktadır.



Şekil 10. a) 3501 kaplamasız ve kaplamalı b) GF kaplamasız ve kaplamalı, c) WT kaplamasız ve kaplamalı ayırıcıların 25, 50, 75, 100, 125, 150 ve 200°C'deki termal kararlılık sonuçları

(Thermal stability results of (a) uncoated and coated 3501 separators, (b) uncoated and coated GF separators, and (c) uncoated and coated WT separators at 25, 50, 75, 100, 125, 150, and 200°C)

Kaplama çözeltisindeki nano hBN miktarı sabit olduğundan kaplanmış ayırıcıların ağırlıklarındaki ve kalınlıklarındaki artış PVDF miktarından kaynaklanmaktadır. Şekil 14a'de 3501 ağırlığı 2,7 g, kaplanmışlarda 3501/B-1P 4,1g iken 3501/B-6P 5,9 g'dır. 3501 ayırıcının kalınlığı 25 µm ve 3501/B-xP ayırıcıların ortalama kalınlığı 26-29 µm arasında değişmektedir. Şekil 14b'te kaplanmamış GF ağırlığı 18,5g iken kaplanmış olan ayırıcılarda çok az bir artış olmaktadır ve GF/B-6P'nin ağırlığı 23,2g'dır. Kaplanmamış GF ayırıcının kalınlığı 290µm, GF/B-1P numunelerin kalınlığı 295µm ve GF/B-6P kalınlığı 317µm'dir. Şekil 14c'de kaplanmamış WT ayırıcının ağırlığı 27,8 g, WT /B-1P ayırıcı ağırlığı 31,3g ve WT/B6P'nin ağırlığı 34 g'dır. Kaplanmamış WT ayırıcının kalınlığı 670µm, WT /B-1P ayırıcının kalınlığı 674 µm ve WT/B-6P'nin kalınlığı 693 µm'dir.

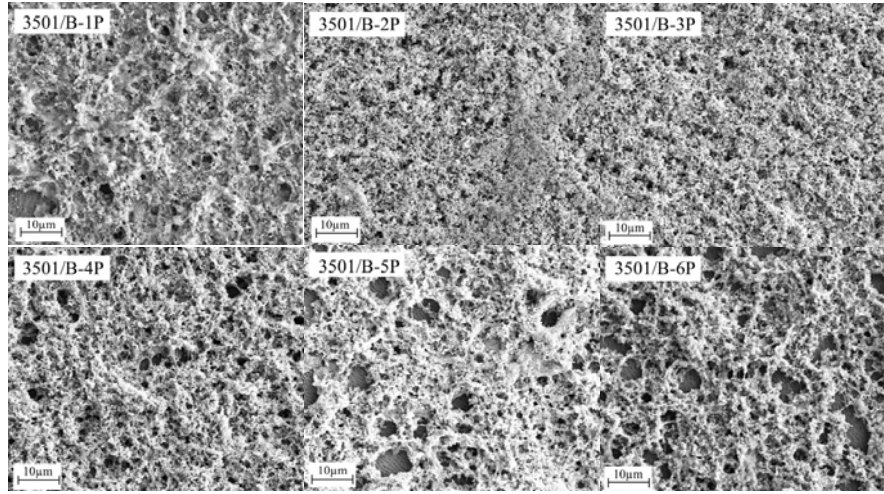
Bu çalışmada geliştirilen nano hBN kaplamaların, ayırıcıların sıcaklık stabilitesi ve ıslanabilirlik gibi yüzey özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu parametreler lityum iyon pillerde termal kaçak riskinin azaltılması ve elektrolit temasının iyileştirilmesi açısından kritik öneme sahiptir [93]. Ancak, sadece fiziksel özellikler üzerinden ayırıcı performansını değerlendirmek tek başına yeterli değildir. Lityum iyon pil uygulamalarında, ayırıcıların elektrokimyasal stabilize, iyon iletkenliğine katkısı ve hücre içi şarj-deşarj davranışı üzerindeki etkileri de büyük önem taşımaktadır. Daha sonra elde edilen sonuçlardan faydalanılarak kaplanmış ve kaplanmamış ayırıcılar ile Li iyon pil hazırlanarak elektrokimyasal analizler yapılacaktır.

4. Sonuçlar (Conclusions)

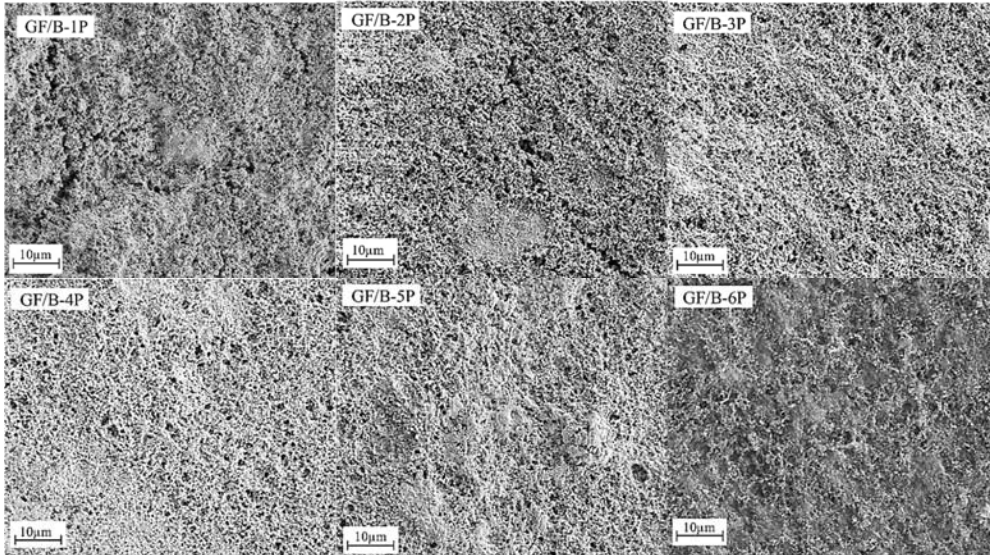
Bu çalışmada, farklı türde ayırıcıların nano hBN ve farklı oranlarda PVDF içeren çözeltiyle kaplanması sonucu elde edilen ayırıcıların ıslanabilirlik, termal kararlılık, katlanabilirlik ve yüzey morfolojileri karşılaştırılarak değerlendirilmiştir. XRD ve FTIR analizleri, nano hBN 'nin ayırıcı yüzeyine kaplandığını göstermiştir. Özellikle 3501 ayırıcıda kaplama sonrası temas açısında %84'e varan azalma ölçülmüştür, bu durum ıslanabilirlikte ciddi iyileşmeyi göstermektedir. Cam fiber ayırıcılarda (GF, WT) temas açısı çok düşük seviyede başlasa da kaplama sonrası PVDF'nin hidrofobik etkisiyle kısmi olarak artmıştır.

Termal kararlılık açısından, kaplanmamış 3501 ayırıcı 150 °C'de deformasyona uğrarken, özellikle 3501/B-3P ve 3501/B-4P kaplamaları 200 °C'ye kadar boyutsal bütünlüğünü korumuştur. Nano hBN kaplama çözeltisindeki PVDF oranı arttıkça gözenek boyutlarında büyüme ve yüzey pürüzlülüğünde artış gözlenmiş, bu da yüksek oranlarda PVDF kullanımının sınırlanması gerektiğini ortaya koymuştur. SEM analizleri de morfolojik değişimleri doğrulamıştır. Sayısal değerlendirme sonucunda, 3501/B-3P kaplaması, temas açısı (yaklaşık 4.8°), kalınlık artışı (28 µm), termal deformasyon eşiği (>200 °C), kaplama homojenliği ve kaplama sonrası yapısal bütünlüğü açısından en iyi performansı göstermiştir. GF ve WT ayırıcılar ise yüksek termal kararlılığa sahip olduğundan kaplama sonrası bu özellik korunmuş, ancak ıslanabilirlikte küçük değişiklikler gözlenmiştir.

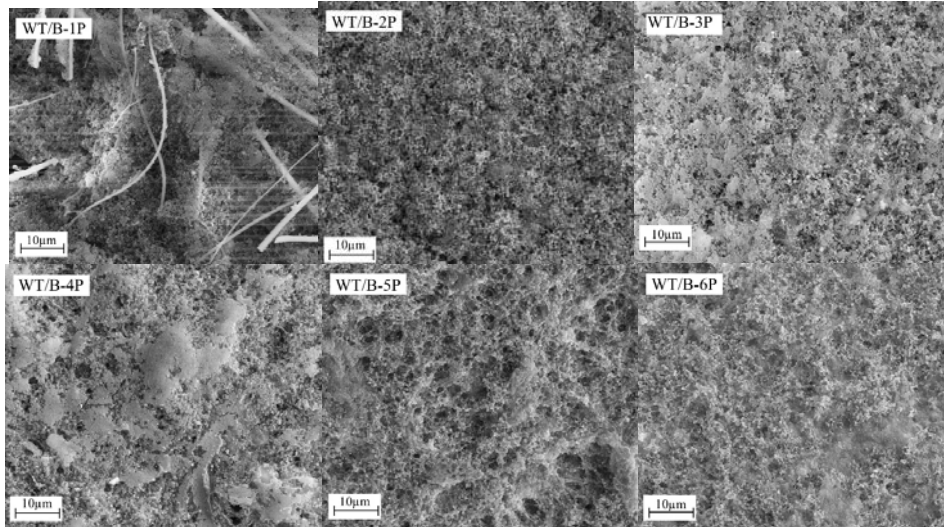
Sonuç olarak, bu çalışma hem polimer hem cam fiber esaslı ayırıcılar için nano hBN kaplamanın aynı kaplama yöntemiyle sistematik bir değerlendirme sunması açısından literatürdeki ilk çalışmalardan biridir. Nano hBN kaplamanın özellikle polimer bazlı ayırıcılarda ciddi performans iyileşmesi sağladığı, cam fiber ayırıcılarda ise mevcut duruma katkı yaptığı gösterilmiştir. Nano hBN kaplamanın lityum iyon pil ayırıcılarda ilk olarak kullanılmış olmasına rağmen deney sonuçlarına göre lityum iyon pil güvenliğini artırabileceği öngörülmektedir.



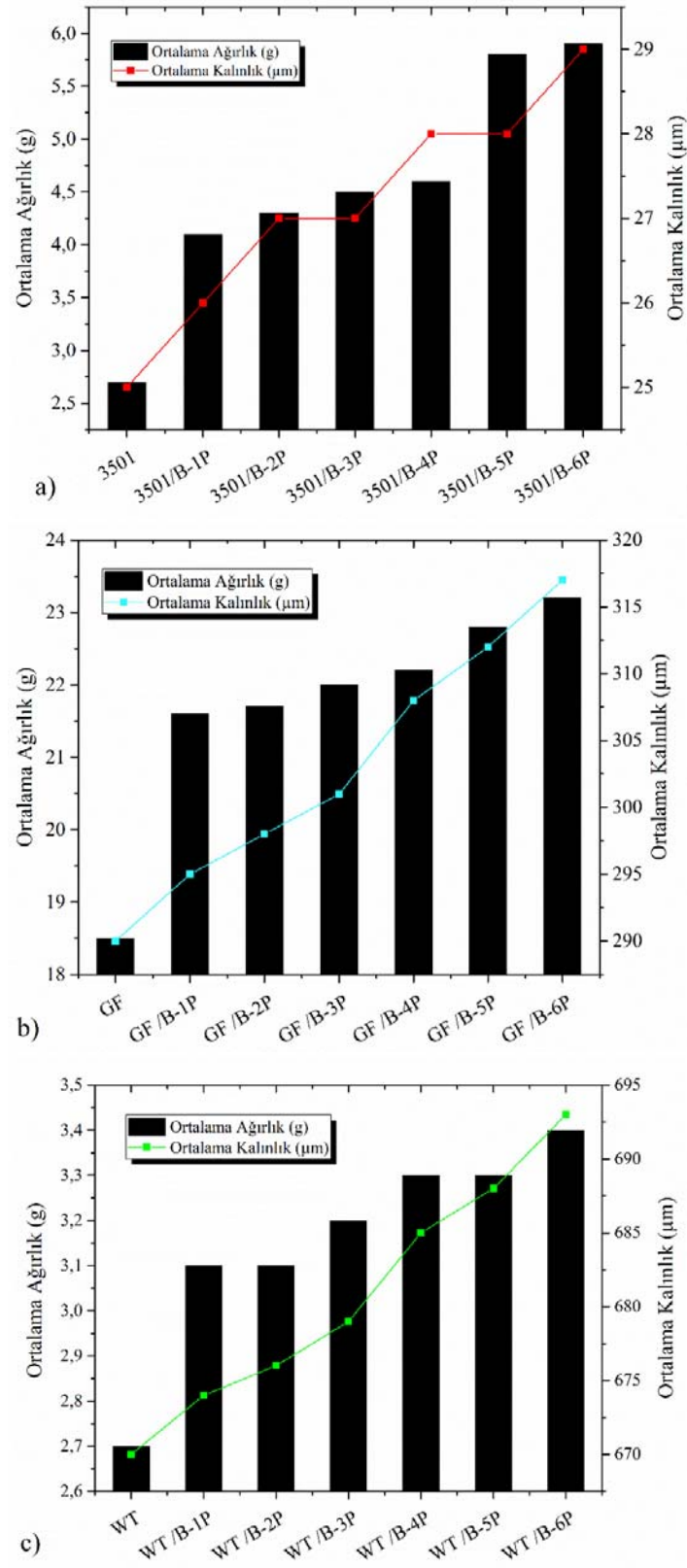
Şekil 11. 3501 kaplamasız ve kaplamalı numunelerin SEM görüntüleri (SEM images of uncoated and coated 3501 samples)



Şekil 12. GF kaplamasız ve kaplamalı numunelerin SEM görüntüleri (SEM images of uncoated and coated GF samples)



Şekil 13. WT kaplamasız ve kaplamalı numunelerin SEM görüntüleri (SEM images of uncoated and coated WT samples)



Şekil 14. Kaplamasız ve kaplamalı numuneler için ağırlık ve kalınlık değişimlerinin karşılaştırılması: (a) 3501, (b) GF ve (c) WT
(Comparison of weight and thickness variations for uncoated and coated samples: (a) 3501, (b) GF, and (c) WT)

Nano hBN kaplanmış ayırıcılar kullanılarak hazırlanacak lityum iyon pillerin elektrokimyasal deneylerinin yapılmasıyla pil performanları belirlenmiş olacaktır.

Teşekkür (Acknowledgement)

Yazarlar, TÜBİTAK 2244 Sanayi Doktora Programı proje No 119C079 ve BAP proje No 23DRP228 ile bu çalışmasının yapılmasına destekleri için teşekkür ederler. Seramik Araştırma Merkezine analizler için ve BORTEK Bor Teknolojileri ve Mekatronik San. Tic. A.Ş. destekleri için teşekkür ederler.

Kaynaklar (References)

1. Ji D., Kim J., Trend of developing aqueous liquid and gel electrolytes for sustainable, safe, and high-performance Li-ion batteries, *Nano-Micro Lett.*, 16 (1), 1-18, 2024.
2. Khramenkova A.V., Fadeev S.S., Novikov V.P., Binder-free hybrid materials based on carbon fibers modified with metal oxides as anode materials for lithium-ion batteries, *Appl. Phys. A.*, 130 (3), 2024.
3. Yılmaz, H., Aras, M., Study of the effect of calendaring parameters on physical and electrochemical properties in lithium-ion battery electrodes, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 39 (3), 1427-1438, 2024.
4. Pampal E.S., Stojanovska E., Simon B., Kilic A., A review of nanofibrous structures in lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 300, 199-215, 2015.
5. Scrosati B., Garche J., Lithium batteries: Status, prospects and future, *J. Power Sources*, 195 (9), 2419-2430, 2010.
6. Rahman M.M., Manzoor A., Deng J., High temperature and high rate lithium-ion batteries with boron nitride nanotubes coated polypropylene separators, *Energy Storage Mater.*, 19, 352-359, 2019.
7. Polat D., Keleş Ö., Lityum İyon Pil Teknolojisi, TMMOB Metal. Müh. Odası, 42-48, 2012.
8. Elmusa B., Ay N., Lityum iyon pilleri ayırıcılarında hegzagonal bor nitrür kullanımı ve gelişmeler, *J. Boron*, 7 (1), 440-452, 2022.
9. Waqas M., Ali S., Lv W., High-performance PE-BN/PVDF-HFP bilayer separator for lithium-ion batteries, *Adv. Mater. Interfaces*, 1801330, 1-10, 2019.
10. Waqas M., Ali S., Feng C., A robust bi-layer separator with Lewis acid-base interaction for high-rate capacity lithium-ion batteries, *Compos. Part B Eng.*, 177, 107448, 2019.
11. Slavova M., Slavov I., Terziev V., Application of zeolite and comparable porous materials for enhancing the performance of different types of secondary batteries: A review article, *J. Energy Storage*, 98, 112949, 2024.
12. Zhang S.S., A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 162, 1379-1394, 2006.
13. De Moraes A.C.M., Hyun W.J., Luu N.S., Phase-inversion polymer composite separators based on hexagonal boron nitride nanosheets for high-temperature lithium-ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12 (7), 8107-8114, 2020.
14. Feng Y., Interface engineering of quasi-solid poly (vinylidene fluoride) separators for next-generation lithium ion batteries, *Coord. Chem. Rev.*, 518, 216104, 2024.
15. Liang T., Evolution from passive to active components in lithium metal and lithium-ion batteries separators, *Mater. Today Energy*, 45, 101684, 2024.
16. Yuan M., Liu K., Rational design on separators and liquid electrolytes for safer lithium-ion batteries, *J. Energy Chem.*, 43, 58-70, 2020.
17. Li P., Fast thermal responsive separators toward long life and safe lithium metal batteries, *Energy Storage Mater.*, 17 (4), 2746-2754, 2024.
18. Chen A., New flexible separators for modification of high-performance lithium-sulfur batteries, *J. Alloys Compd.*, 1005, 176146, 2024.
19. Song C., Chen Z., Duan C., Polydopamine-boron nitride nanosheet composites with core-shell structures modified PMIA separator for enhanced performance of high-power lithium-ion batteries, *J. Energy Storage*, 98, 113020, 2024.
20. Zhai R., Bioinspired OH-BNNS/aramid fiber separator with high mechanical and temperature-tolerant properties for lithium metal batteries, *J. Alloys Compd.*, 992, 174600, 2024.
21. Prosini P.P., Villano P., Carewska M., A novel intrinsically porous separator for self-standing lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 48 (3), 227-233, 2002.
22. Zhu J., Understanding glass fiber membrane used as a novel separator for lithium-sulfur batteries, *J. Memb. Sci.*, 504, 89-96, 2016.
23. Djian D., Alloin F., Martinet S., Lithium-ion batteries with high charge rate capacity Influence of the porous separator, *J. Power Sources*, 172 (1), 416-421, 2007.
24. Lee H., Alcoutlabi M., Watson J.V., Zhang X., Polyvinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene and polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene nanofiber-coated polypropylene microporous battery separator membranes, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, 51 (5), 349-357, 2013.
25. Li S.L., Ai X.P., Yang H.X., Cao Y.L., A polytriphenylamine-modified separator with reversible overcharge protection for 3.6 V-class lithium-ion battery, *J. Power Sources*, 189 (1), 771-774, 2009.
26. Alcoutlabi M., Lee H., Watson J.V., Zhang X., Preparation and properties of nanofiber-coated composite membranes as battery separators via electrospinning, *J. Mater. Sci.*, 48 (6), 2690-2700, 2013.
27. Kim J.Y., Lee Y., Lim D.Y., Plasma-modified polyethylene membrane as a separator for lithium-ion polymer battery, *Electrochim. Acta*, 54 (14), 3714-3719, 2009.
28. Kim K.J., Kim Y.H., Song J.H., Effect of gamma ray irradiation on thermal and electrochemical properties of polyethylene separator for Li ion batteries, *J. Power Sources*, 195 (18), 6075-6080, 2010.
29. Ryou M.H., Lee Y.M., Park J.K., Choi J.W., Mussel-inspired polydopamine-treated polyethylene separators for high-power Li-ion batteries, *Adv. Mater.*, 23 (27), 3066-3070, 2011.
30. Wu M.S., Chiang P.C.J., Lin J.C., Jan Y.S., Correlation between electrochemical characteristics and thermal stability of advanced lithium-ion batteries in abuse tests short-circuit tests, *Electrochim. Acta*, 49 (11), 1803-1812, 2004.
31. Love C.T., Thermomechanical analysis and durability of commercial micro-porous polymer Li-ion battery separators, *J. Power Sources*, 196 (5), 2905-2912, 2011.
32. Arora P., Zhang Z., Battery Separators, *Chem. Rev.*, 104 (10), 4419-4462, 2004.
33. Kim D.W., Electrochemical characterization of poly(ethylene-co-methyl acrylate)-based gel polymer electrolytes for lithium-ion polymer batteries, *J. Power Sources*, 87 (1), 78-83, 2000.
34. Takemura D., A powder particle size effect on ceramic powder based separator for lithium rechargeable battery, *J. Power Sources*, 146 (1-2), 779-783, 2005.
35. Yu Z., Wang X., Bian H., Enhancement of the heat conduction performance of boron nitride/cellulosic fibre insulating composites, *PLoS One*, 13 (7), 1-10, 2018.
36. Yang C.M., Kim H.S., Na B.K., Gel-type polymer electrolytes with different types of ceramic fillers and lithium salts for lithium-ion polymer batteries, *J. Power Sources*, 156 (2), 574-580, 2006.
37. Batyrgali N., Yerkinbekova Y., Tolganbek N., Recent advances on modification of separator for Li/S batteries, *ACS Appl. Energy Mater.*, 6 (2), 588-604, 2023.
38. Park J.H., Close-packed SiO₂/poly(methyl methacrylate) binary nanoparticles-coated polyethylene separators for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 195 (24), 8306-8310, 2010.
39. Jeong H.S., Lee S.Y., Closely packed SiO₂ nanoparticles/poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) layers-coated polyethylene separators for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 196 (16), 6716-6722, 2011.
40. Jeong H.S., Kim D.W., Jeong Y.U., Lee S.Y., Effect of phase inversion on microporous structure development of Al₂O₃/poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)-based ceramic composite separators for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 195 (18), 6116-6121, 2010.
41. Kim K.M., Park N.G., Ryu K.S., Chang S.H., Characteristics of PVDF-HFP/TiO₂ composite membrane electrolytes prepared by phase inversion and conventional casting methods, *Electrochim. Acta*, 51 (26), 5636-5644, 2006.
42. Miao R., PVDF-HFP-based porous polymer electrolyte membranes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 184 (2), 420-426, 2008.

43. Xiang Y., Advanced separators for lithium-ion and lithium-sulfur batteries: A review of recent progress, *ChemSusChem*, 9 (21), 3023-3039, 2016.
44. Luiso S., Fedkiw P., Lithium-ion battery separators: Recent developments and state of art, *Curr. Opin. Electrochem.*, 20, 99-107, 2020.
45. Zhi M., Review of prevention and mitigation technologies for thermal runaway in lithium-ion batteries, *Aerosp. Traffic Saf.*, 1 (1), 55-72, 2024.
46. Yang Q.J., Reasonable suppression of polysulfides/polyselenides shuttle based on MXene in Na-SeS₂ batteries, *Rare Met.*, 42 (5), 1594-1602, 2023.
47. Zhou H., Cellulose filter papers derived separator featuring effective ion transferring channels for sodium-ion batteries, *J. Power Sources*, 558, 232649, 2023.
48. Ponnada S., Kiai M.S., Gorle D.B., Application of facile graphene oxide binders with nanocomposites for efficient separator performance in lithium sulfur batteries, *Energy Fuels*, 35 (15), 12619-12627, 2021.
49. Ashraf M.A., Aligned bilayer of single-walled carbon nanotubes suppresses the polysulfide shuttle in Li-S batteries, *ACS Appl. Energy Mater.*, 5 (12), 15649-15655, 2022.
50. Zhi C., Bando Y., Tang C., Large-scale fabrication of boron nitride nanosheets and their utilization in polymeric composites with improved thermal and mechanical properties, *Adv. Mater.*, 21 (28), 2889-2893, 2009.
51. Zheng Z., Cox M.C., Li B., Surface modification of hexagonal boron nitride nanomaterials: A review, *J. Mater. Sci.*, 53 (1), 66-99, 2018.
52. Sharma V., Kagdada H.L., Jha P.K., Thermal transport properties of boron nitride based materials: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 120, 109622, 2020.
53. Li C., Bando Y., Zhi C., Huang Y., Golberg D., Thickness-Dependent Bending Modulus of Hexagonal Boron Nitride Nanosheets, *Nanotechnology*, 20 (38), 385707, 2009.
54. Mateti S., Sultana I., Chen Y., Kota M., Rahman M.M., Boron Nitride-Based Nanomaterials: Synthesis and Application in Rechargeable Batteries, *Batteries*, 9 (7), 344, 2023.
55. Dover Flexo Electronics, Inc., Battery manufacturing tension control, <https://dfe.com/applications/battery-manufacturing-tension-control/>, 2021.
56. Linden D., Reddy T., Handbook of Batteries, 3rd ed., McGraw-Hill Professional, ISBN 0071359788, 2002.
57. Malzeme Bilimi ve Mühendislik Sitesi, Tesla bataryalarının bileşenleri ve sağladığı faydalar [Components and Benefits of Tesla Batteries], <https://malzemebilimi.net/tesla-bataryalarinin-bilesenleri-ve-sagladigi-faydalar.html>, 2021.
58. Zhang S.S., Jow T.R., Amine K., Henriksen G.L., LiPF₆-EC-EMC electrolyte for Li-ion battery, *J. Power Sources*, 107 (1), 18-23, 2002.
59. Hong J., Thermodynamically and physically stable dendrite-free Li interface with layered boron nitride separators, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 9 (11), 4185-4193, 2021.
60. Chen Y., Kang Q., Jiang P., Huang X., Rapid, high-efficient and scalable exfoliation of high-quality boron nitride nanosheets and their application in lithium-sulfur batteries, *Nano Res.*, 14 (7), 2424-2431, 2021.
61. Liu J., et al., Hexagonal Boron Nitride-Coated Polyimide Ion Track Etched Separator with Enhanced Thermal Conductivity and High-Temperature Stability for Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Energy Mater.*, 5 (7), 8639-8649, 2022.
62. Shi J., Yao Y., Xue L., Li K., Ning J., Jiang F., Huang F., Application of magnetron sputtering to deposit a multicomponent separator with polysulfide chemisorption and electrode stabilization for high-performance lithium-sulfur batteries, *Surf. Coat. Technol.*, 405, 126580, 2021.
63. de Moraes A.C.M., Hyun W.J., Seo J.W.T., Downing J.R., Lim J.M., Hersam M.C., Ion-conductive, viscosity-tunable hexagonal boron nitride nanosheet inks, *Adv. Funct. Mater.*, 29 (39), 1902245, 2019.
64. Garg S., Singh A.K., Parmar A.S., Hexagonal boron nitride decorated polypropylene separator for dendritic free sodium deposition and stripping, *J. Electrochem. Soc.*, 170 (12), 120513, 2023.
65. Yang Y., et al., Ultrafast self-assembly of supramolecular hydrogels toward novel flame-retardant separator for safe lithium ion battery, *J. Colloid Interface Sci.*, 649, 591-600, 2023.
66. Lei Y., et al., Defect-driven ion storage on hexagonal boron nitride for fire-safe and high-performance lithium-ion batteries, *Chem. Eng. J.*, 498, 155347, 2024.
67. Sergi C., Sarasini F., Tirillò J., Santulli C., Influence of reprocessing cycles on the morphological, thermal and mechanical properties of flax/basalt hybrid polypropylene composites, *Sustain. Mater. Technol.*, 36, e00648, 2023.
68. Wang S., Ajji A., Guo S., Xiong C., Preparation of microporous polypropylene/titanium dioxide composite membranes with enhanced electrolyte uptake capability via melt extruding and stretching, *Polymers*, 9 (3), 110, 2017.
69. Kaland H., Fagerli F.H., Hadler-Jacobsen J., Zhao-Karger Z., Fichtner M., Wiik K., Wagner N.P., Performance study of MXene/carbon nanotube composites for current collector- and binder-free Mg-S batteries, *ChemSusChem*, 14 (8), 1864-1873, 2021.
70. Arslan K., Murathan A. M., Murathan H. B., Effect of reaction time on synthesis of boron nitride microtube (BNMT), *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (3), 977-986, 2017.
71. Maestre C., Li Y., Garnier V., Steyer P., Roux S., Plaud A., Loiseau A., et al., From the synthesis of hBN crystals to their use as nanosheets in van der Waals heterostructures, *2D Mater.*, 9 (3), 035008, 2022.
72. Yuan S., Toury B., Journet C., Brioude A., Synthesis of hexagonal boron nitride graphene-like few layers, *Nanoscale*, 6 (14), 7838-7841, 2014.
73. Matović B., Synthesis and characterization of nanocrystalline hexagonal boron nitride powders: XRD and luminescence properties, *Ceram. Int.*, 42 (15), 16655-16658, 2016.
74. Chen X., Growth of hexagonal boron nitride films on silicon substrates by low-pressure chemical vapor deposition, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 32 (3), 3713-3719, 2021.
75. Zhang B., High-efficient liquid exfoliation of boron nitride nanosheets using aqueous solution of alkanolamine, *Nanoscale Res. Lett.*, 12 (1), 1-6, 2017.
76. Mohamadi S., Preparation and Characterization of PVDF/PMMA/Graphene Polymer Blend Nanocomposites by Using ATR-FTIR Technique, *Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology*, 1, 213-232, 2012.
77. Ali S., Highly efficient PVDF-HFP/colloidal alumina composite separator for high-temperature lithium-ion batteries, *Adv. Mater. Interfaces*, 5 (5), 1701147, 2018.
78. Waqas M., Ali S., Feng C., Recent development in separators for high-temperature lithium-ion batteries, *Small*, 15, 1901689, 2019.
79. Sundaram N.T.K., Subramania A., Microstructure of PVdF-co-HFP based electrolyte prepared by preferential polymer dissolution process, *J. Membr. Sci.*, 289 (1-2), 1-6, 2007.
80. Dhar Y., Han Y., Current developments in biofilm treatments: Wound and implant infections, *Eng. Regen.*, 1, 64-75, 2020.
81. Yin X., Thermal conductive 2D boron nitride for high-performance all-solid-state lithium-sulfur batteries, *Adv. Sci.*, 7 (19), 1-7, 2020.
82. Kirchhöfer M., Von Zamory J., Paillard E., Passerini S., Separators for li-ion and li-metal battery including ionic liquid based electrolytes based on the TFSI- and FSI- anions, *Int. J. Mol. Sci.*, 15 (8), 14868-14890, 2014.
83. Yuennan J., Nawae S., Tohluebaji N., Preparation of superhydrophobic surface on P(VDF-HFP) fibers by electrospinning technique, *J. Phys. Conf. Ser.*, 1719 (1), 2021.
84. Baldwin R.S., Guzik M., Skierski M., Properties and Performance Attributes of Novel Co-Extruded Polyolefin Battery Separator Materials: Mechanical Properties-Part 1, NASA/TM-2011-216979/Part 1, 2011.
85. Wang B., Highly thermally conductive PVDF-based ternary dielectric composites via engineering hybrid filler networks, *Compos. Part B Eng.*, 191, 107978, 2020.
86. Dai X., Research progress on high-temperature resistant polymer separators for lithium-ion batteries, *Energy Storage Mater.*, 51, 638-659, 2022.
87. Wang L., Liu J., Haller S., Wang Y., Xia Y., A scalable hybrid separator for a high performance lithium-sulfur battery, *Chem. Commun.*, 51 (32), 6996-6999, 2015.
88. Zhao Z., Aluminum silicate fiber membrane A costeffective substitute for fiber glass separator in LiO₂ battery, *Mater. Today Energy*, 17, 1-7, 2020.

89. Ma X., High efficient recycling of glass fiber separator for sodium-ion batteries, *Ceram. Int.*, 49 (14), 23598-23604, 2023.
90. Li Y., Glass fiber separator coated by porous carbon nanofiber derived from immiscible PAN/PMMA for high-performance lithium-sulfur batteries, *J. Memb. Sci.*, 552, 31-42, 2018.
91. Ma X., Efficient utilization of glass fiber separator for low-cost sodium-ion batteries, *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 30 (10), 1878-1886, 2023.
92. Hsia T.N., Superdry poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) coating on a lithium anode as a protective layer and separator for a high-performance lithium-oxygen battery, *J. Colloid Interface Sci.*, 626, 524-534, 2022.
93. Kong L., Li Y., Feng W., Strategies to Solve Lithium Battery Thermal Runaway: From Mechanism to Modification, *Electrochemical Energy Reviews*, 4, 4, 2021.

