

다양한 전해액을 적용한 전기이중층 커패시터의 고전압 특성 연구

김정욱 · 최승현 · 김점수*

동아대학교 화학공학과

(2017년 1월 31일 접수 : 2017년 4월 18일 수정 : 2017년 4월 18일 채택)

High Voltage Performance of the Electrical Double Layer Capacitor with Various Electrolytes

Jung Wook Kim, Seung-Hyun Choi, and Jeom-Soo Kim*

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Republic of Korea

(Received January 31, 2017 : Revised April 18, 2017 : Accepted April 18, 2017)

초 록

높은 출력의 장점을 가지는 전기이중층 커패시터 (EDLC: electric double layer capacitors)는 이차 전지와 더불어 차세대 에너지 저장장치로서 각광받고 있으나 낮은 에너지 밀도로 인해 그 사용처가 제한적이다. 본 연구에서는 EDLC의 에너지 밀도 향상 방법 중의 하나인 고전압화 구현 시 적합한 전해액을 연구하기 위해 AN (acetonitrile) 용매에 SBP-BF₄ (spirobipyrrrolidinium tetrafluoroborate), TEA-BF₄ (tetraethylammonium tetrafluoroborate), EMI-BF₄ (1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate)의 세가지 염을 각각 선정하여 다양한 전해액의 조성에 따른 전기화학 특성을 비교 평가하였다. LSV (linear sweep voltammetry) 측정에서 1.5M SBP-BF₄/AN 전해액은 넓은 전위 영역에서 안정함을 보였고, 고전압의 환경 (3.0 V 이상)에서 다른 조합의 전해액들과 비교하여 가장 우수한 전기화학적 성능을 보였다. 또한, 장기적으로 안정적인 성능을 유지하기 위해 리튬이온전지 시스템에서 기능성 첨가제 효과가 입증된 TMSP (tris(trimethylsilyl)phosphite) 첨가제를 적용했을 때 고전압의 환경 (3.3 V)에서 10,000 cycle 후 93%의 높은 용량 유지율을 얻을 수 있었다.

Abstract : Electric double layer capacitors (EDLC: electric double layer capacitors) have drawn attention as an energy storage device for the next generation because of their outstanding power capability and durability. But their usage is somewhat limited due to low energy density over secondary batteries. One of methods to improve the energy of EDLC is expanding the voltage window of cell operation by increasing the charge cut-off voltage. In this study, SBP-BF₄ (spirobipyrrrolidinium tetrafluoroborate), TEA-BF₄ (tetraethylammonium tetrafluoroborate) and EMI-BF₄ (1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate) in AN (acetonitrile) were selected to evaluate the possibility of application at high voltage environment. The LSV (linear sweep voltammetry) measurements showed that the 1.5M SBP-BF₄/AN electrolyte was stable over a wide potential window and showed the best electrochemical performance compared to other combinations of electrolytes at high voltage environments (over 3.0 V). Furthermore, TMSP (tris(trimethylsilyl) phosphite) was applied to 1.5M SBP-BF₄/AN in order to maintain stable performance at high voltage for the long period of time. The electrolyte with TMSP additive showed the capacity retention of 93% after 10,000 cycles at 3.3 V.

Keywords : EDLC, High voltage, Energy, SBP-BF₄, TMSP

*E-mail: JSenergy@dau.ac.kr

1. 서 론

세계적인 문제인 지구 온난화의 원인으로 지목되고 있는 이산화탄소의 배출 감소에 긍정적인 영향을 줄 것으로 기대되는 전기자동차 (xEV)의 성능 향상을 위한 에너지 저장장치에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 다양한 에너지 저장 장치 중 이차전지는 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있으나 출력 밀도가 낮은 반면 커패시터는 뛰어난 출력 밀도와 수명특성을 지니지만 에너지 밀도가 낮은 단점이 있다. 일반 커패시터 보다 에너지가 큰 슈퍼커패시터는 에너지 밀도는 일반 커패시터에 비해 높고, 출력 밀도는 이차전지에 비해 높은 장점을 가진다. 슈퍼커패시터의 한 종류인 전기이중층 커패시터 (EDLC)는 이온의 흡착 및 탈착을 통해 에너지를 저장하는 저장장치로서 고출력 및 장수명 특성을 가지기 때문에 차세대 에너지 저장장치로서 각광받는 에너지 저장장치이지만 에너지 밀도의 한계로 적용 범위에 제한이 되고 있다. 이러한 한계를 극복하기 위해 EDLC의 에너지 밀도를 향상시키는 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻⁴⁾

EDLC의 에너지 밀도를 향상시키는 방법으로 에너지 밀도가 높은 새로운 전극 소재의 개발과 셀의 작동 전압범위를 확장시키는 방법이 대표적이다. 전압범위의 확장은 새로운 전극의 개발 없이 기존 전극으로도 구현이 가능하기 때문에 에너지 밀도를 향상시킬 수 있는 좋은 방법이지만, 고전압 환경에서 셀을 작동할 때 전해액의 산화-환원 반응 및 부반응으로 인해서 수명이나 출력 같은 전기화학성능에 악영향을 미친다. 따라서 전압범위 확장을 통해 EDLC의 에너지를 향상시키기 위해서는 고전압 영역에서 안정한 전해액의 개발이 필수적이라 할 수 있다.⁵⁻⁸⁾

본 연구에서는 고전압 영역에서 안정한 EDLC의 신규 전해액을 탐색하기 위해서, propylene carbonate (PC)에 비해 낮은 점도를 가지고 1M TEA-BF₄의 조성에서 4배 높은 이온 전도도를 가지는 AN (acetonitrile)을 용매로 선정하였고⁹⁻¹¹⁾ 염은 TEA-BF₄의 BF₄ (tetrafluoroborate) 음이온을 기준으로¹²⁾ TEA 양이온에 비해 작은 이온반경을 가지는 SBP-BF₄ (spirobipyrrolidinium tetrafluoroborate), EMI-BF₄ (1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate)을 선정하여 각각의 전해액의 조성에 따른 전기화학성능을 비교 평가하였다.¹³⁻¹⁵⁾ 또한, 고전압의 환경에서 예상되는 HF 생성으로 인해 나타나는 부 반응 문제를 개선하기 위해서 TMSP (tris(trimethylsilyl)phosphite)를 전해액 첨가제로 적용하여 3.3 V의 고전압에서 EDLC의 전기화학특성을 비교 하였다.

2. 실험

2.1 전해액의 제조 및 특성평가

수분과 산소가 1ppm 이하로 제어된 Ar (99.999%) glove box에서 AN (Sigma-Adrich, 99.8%)을 용매로 사용하고 SBP-BF₄ (Japan Carlit), TEA-BF₄ (Enchem), EMI-BF₄ (Japan Carlit) 염을 0.5 M ~ 4.0 M 범위에서 각각 농도 별로 적용하여 전해액을 제조하였다. 제조된 전해액을 Viscometry (Anton Paar Co., Model SVM 3000)를 이용하여 점도를 측정하고, Impedance Analyzer (Wonatech Co., Model MP2)를 이용해 임피던스를 측정하여 이온 전도도를 가늠하였다. 전해액의 전기화학적으로 안정한 전위창 확인을 위해서는 Potentiostat (Biologic Science Instruments, Model VSP)을 이용하여 LSV를 측정하였다. LSV 측정을 위해 작업전극 (WE) 및 상대전극 (CE)을 Pt, 기준전극 (RE)을 Ag/Ag⁺ (ALS Co., 012171 RE-7)로 한 3전극 beaker cell을 사용하였다.

2.2 EDLC 전기화학적 특성평가

EDLC의 전기화학적 성능을 평가하기 위해 2032 type coin cell을 조립하여 전기화학 성능을 평가하였다. 전해액 이외의 변수를 제한하기 위해 전극은 YP-50F 활성탄, CMC & SBR 바인더, acetylene black 도전재로 구성된 EDLC 상용 전극을 사용하였으며, 사용된 전극의 조성은 85 : 8 : 7 으로 두께는 156 μm 수준이다. 선정된 전해액을 EDLC의 상한 전압을 2.7 V, 3.0 V, 3.3 V로 변경하며, 상한 전압에 따른 전해액 별 전기화학 특성을 비교 하였다. 일정한 전류 값 (1.5 A·g⁻¹)으로 충전 상한 전압에 따른 수명특성을 평가하기 위해 Cell tester (Maccor Co., Model SERIES 4000)를 활용하여 10,000 회 동안의 용량 변화를 확인하고, 첫번째 충방전 대비 10,000번째 충방전의 용량유지율을 확인하였다. 또한, Potentiostat (Biologic Science Instruments, Model VSP)을 이용하여 율특성을 평가하였다. 충전 상한 전압 별로 전류 값 (0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10, 15, 20 A·g⁻¹) 증가에 따른 저율 대비 고율에서의 용량 차이를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

고전압의 영역에서 안정한 신규 전해액으로 AN을 용매로 염 농도 0.5 M ~ 4.0 M 범위에서 SBP-BF₄, TEA-BF₄, EMI-BF₄ 각각의 염에 따른 전해액의 점도와 이온 전도도를 측정한 결과를 Fig. 1(a)에 나타내었다. 전해액의 종류와 무관하게 염의 농도가 증

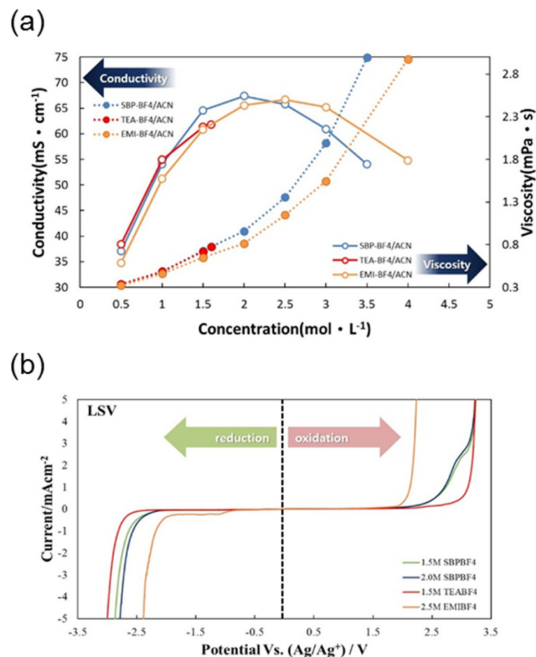


Fig. 1. The ion-conductivity and viscosity (a) and LSV (linear sweep voltammetry) (b) of electrolytes with various compositions.

가함에 따라 점도가 선형적으로 점차 증가 했으며, 각각의 전해액은 특정 농도에서 이온 전도도의 최고 값을 나타냈다. 이온 전도도는 염의 농도가 증가함에 따라 초기에는 급격히 증가 하지만 적정 농도 이상에서는 오히려 감소하는 현상을 나타냈다. 이 결과를 바탕으로, 점도와 이온 전도도를 고려한 가장 적절한 농도의 전해액을 선정하였다. TEA-BF₄ 염의 경우 상온 기준 1.7 M 이상 해리되지 않았으며 1.6 M 에서 가장 높은 이온 전도도를 보였으나, 상온보다 낮은 온도에서의 염이 석출되는 현상이 발생하여 1.5 M TEA-BF₄ 조성을 선정하였다. SBP-BF₄와 EMI-BF₄는 가장 높은 이온 전도도에 해당하는 농도로 2.0 M SBP-BF₄ 조성 및 2.5 M EMI-BF₄ 조성을 각각 선정하였고, SBP-BF₄ 염에 대해선 낮은 점도에서 비교적 높은 이온 전도도를 나타내는 1.5 M SBP-BF₄를 추가로 선정하였다. 총 4가지 조성으로 이루어진 1.5 M SBP-BF₄, 2.0 M SBP-BF₄, 1.5 M TEA-BF₄, 2.5 M EMI-BF₄로 선정한 전해액에 대해 전기화학적으로 안정한 전위 창 범위를 알아보기 위해서 LSV를 측정하였다. (Fig. 1(b)) 산화 및 환원에 따른 전압범위는 염의 종류에 따라 크게 차이가 있었으며, 1.5 M TEA-BF₄ 전해액이 -2.48 ~ 2.36 V (V vs. Ag/Ag⁺)의 가장 넓은 전위창을 나타냈고 2.5 M EMI-BF₄ 전해

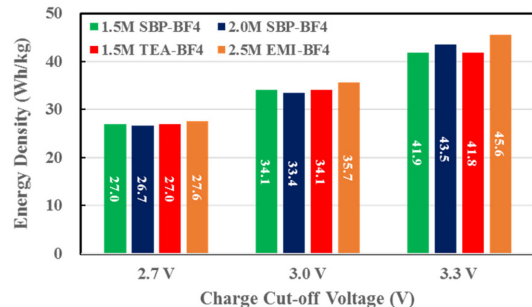


Fig. 2. The initial discharge energy density of selected electrolytes under the different upper charge voltage limits: 1.5 M SBP-BF₄ (green), 2.0 M SBP-BF₄ (dark blue), 1.5 M TEA-BF₄ (red), 2.5 M EMI-BF₄ (orange). The applied current density was 100 mA · g⁻¹.

액이 -0.94 ~ 1.80 V (V vs. Ag/Ag⁺)로 가장 좁은 전위창을 나타냈다.

선정된 전해액 조성 별로 상이한 상한 전압에 따른 전기화학적 성능을 비교평가하기 위해 EDLC 완전지를 구성하여 초기 방전의 에너지밀도를 비교하였다. (Fig. 2) 2.7 V, 3.0 V, 3.3 V로 상한전압이 높아짐에 따라 모든 전해액에서 동일하게 에너지 밀도가 증가하는 경향을 보였으며, 2.5 M EMI-BF₄ 조성이 상한전압 값과 무관하게 가장 높은 에너지 밀도를 가짐을 확인하였다. 이는 EMI의 상대적으로 작은 양이온 반경¹⁴⁾ 및 높은 농도 (2.5 M)로 인해 유사한 전도성을 가지는 SBP (2.0 M)보다 비표면적이 같은 전극에서 더 많은 이온들이 흡·탈착 할 수 있는 환경이 방전용량 증가에 긍정적으로 기여한 것으로 해석된다.¹⁶⁾

선정된 전해액 조성에 대해 각각 2.7 V, 3.0 V, 3.3 V의 충전 상한전압 환경에 따른 수명특성을 알아보기 위해 10,000 회 충방전 동안의 용량 변화를 측정하였다. 2.7 V 상한전압 평가에서는 2.5 M EMI-BF₄가 첫 번째 충방전 기준 25.57 F · g⁻¹, 10,000 번째 충방전 기준 23.44 F · g⁻¹으로 가장 높은 용량 및 92%의 높은 용량 유지율을 보였다. (Fig. 3(a)) 3.0 V 상한 전압 평가는 2.7 V와 유사한 경향을 나타낸 반면에 (Fig. 3(b)) 가장 높은 상한전압인 3.3 V에서는 2.5 M EMI-BF₄ 전해액 적용 셀에서 첫 번째 충방전 기준 28.95 F · g⁻¹으로 가장 높은 용량을 나타내었으나, 10,000 번째 충방전 기준 12.30 F · g⁻¹으로 42%의 가장 낮은 용량 유지율로서 급격한 열화가 관찰 되었다 (Fig. 3(c)). 3.3 V 고전압 충전환경에서 EDLC 셀의 수명특성 측정 시 10,000 번째 충방전 전압거동을 관찰하면, 시작 (충방전 공통) 부분에서 IR에 의한 것으로 추정되는 전압변화 (강하: 방전, 상승: 충전)가 두드러진다 (Fig. 3(c')). 2.5 M EMI-BF₄ 전해액 적용

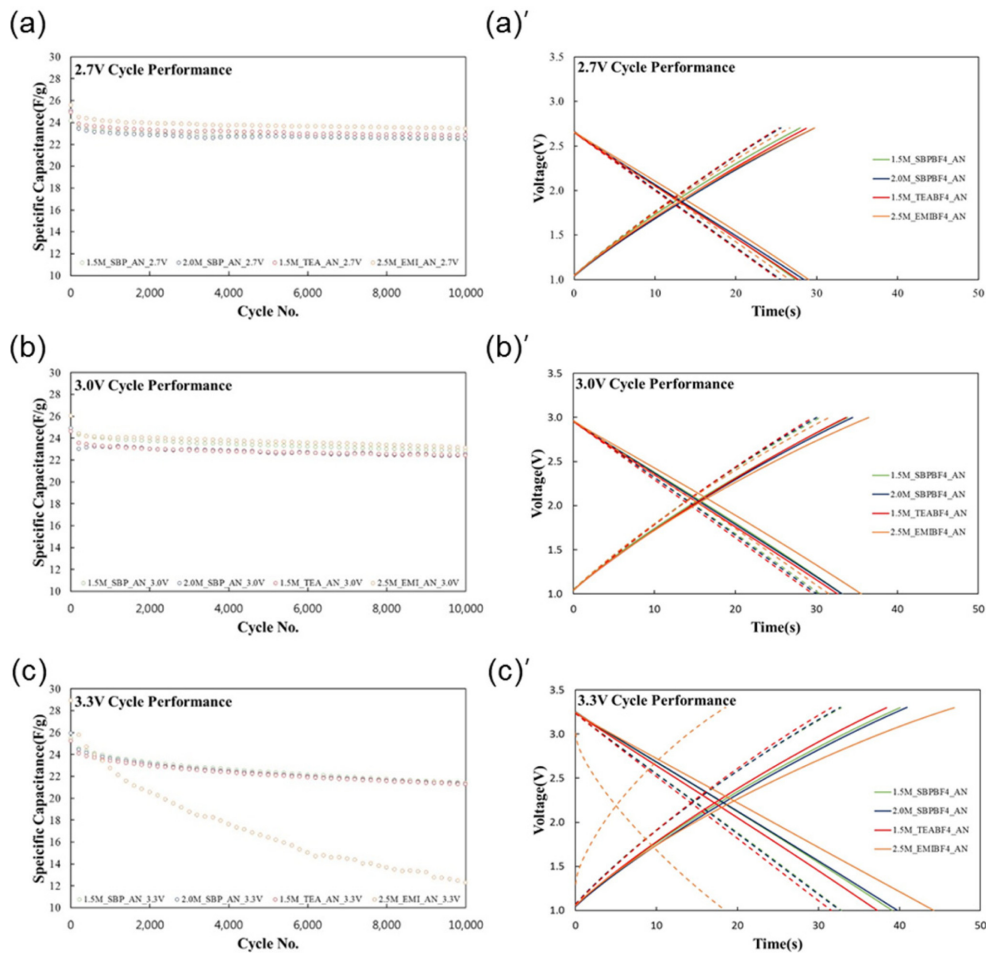


Fig. 3. The cycle performance of selected electrolytes under the different upper charge voltage limits: (a)2.7 V, (b)3.0 V (c)3.3 V, ' indicates corresponding voltage profiles (Initial; solid-line and 10,000th; dash-line). The applied current density was $1.5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$.

셀의 급격한 열화의 원인으로는 LSV 결과에서 확인된 전기화학적으로 안정한 전위창이 상대적으로 좁은 것이 원인으로 보인다. 전해액이 안정하지 못한 고전압 영역에서 지속적인 충방전이 반복되는 과정 중 전해액 분해산물이 전극 표면에 피막을 형성하게 되고 이로 인해 전극의 저항이 증가한 것으로 추정할 수 있다.¹⁷⁾

전해액 종류에 따른 출력특성 비교를 위해 충전 상한전압 별로 다양한 전류 ($0.1, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10, 15, 20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$)를 각각 인가하여 셀의 율특성을 평가하였다. 2.5M EMI-BF₄가 상한전압에 관계없이 앞서 진행한 다른 전기화학 평가결과처럼 가장 높은 용량을 나타냈다 (Fig. 4). 2.7 V 상한전압에서는 모든 전해액의 거동이 유사했으며, 2.5M EMI-BF₄ 또

한 주어진 전류 값 전체에 대해 특이한 경향을 보이지 않았다. (Fig. 4(a)) 하지만 상한전압이 3.0 V와 3.3 V로 증가됨에 따라 다른 조성과 달리 전류밀도에 따른 2.5M EMI-BF₄의 용량 감소 현상이 두드러지게 나타났고, 그 외 전해액은 서로 유사한 경향을 보였다. (Fig. 4(b), 4(c))

이와 같은 결과들을 토대로 상한전압에 따른 전해액 조성 별 전기화학 성능을 비교해 보면 2.5M EMI-BF₄ 조성의 전해액의 경우 2.7 V에서는 용량, 수명, 및 율특성에서 가장 우수한 전기화학 성능을 보이지만, 충전 상한전압이 증가하는 환경으로 갈수록 열화현상이 심해졌다. 이러한 원인으로는 전해액 분해를 포함하여 미세기공 내 이온 삼입으로 인한 활물질 기공파괴,^{18,19)} AN 용매의 분해²⁰⁾ 등 여러가지 이유가

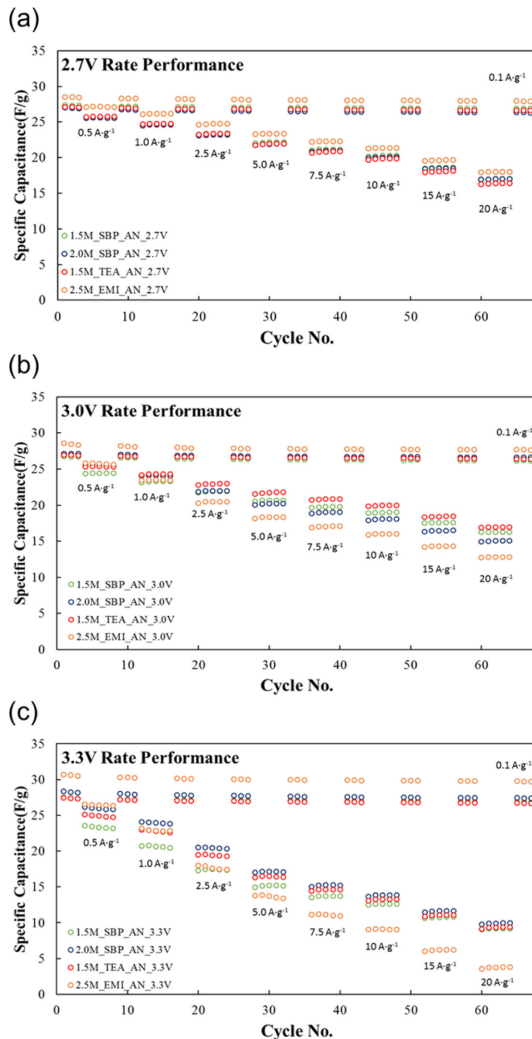


Fig. 4. Rate performance of selected electrolytes under the different upper charge voltage limits: (a) 2.7 V, (b) 3.0 V (c) 3.3 V.

있을 수 있다. 이와 비교해서 1.5M SBP-BF₄ 조성의 전해액은 3.0 V 충전 환경에서도 용량, 수명, 및 율특성 결과를 고려할 때 가장 우수한 전기화학적 성능을 나타냈지만, 본 연구의 최고 충전 전압인 3.3 V 고전압 환경에서 일부 열화되는 현상을 관찰할 수 있다. (Fig. 3(a)) 1.5M SBP-BF₄ 조성의 전해액을 적용한 EDLC는 2.7 V 상한전압 조건의 수명 (10,000 회) 평가 시 93%의 용량 유지율을 보인 반면 3.3 V에서는 84%로 용량 유지율이 9% 이상 감소하는 결과를 보인다(Fig. 3(c)).

따라서, 본 연구에서는 리튬이온전지에 고전압 첨가

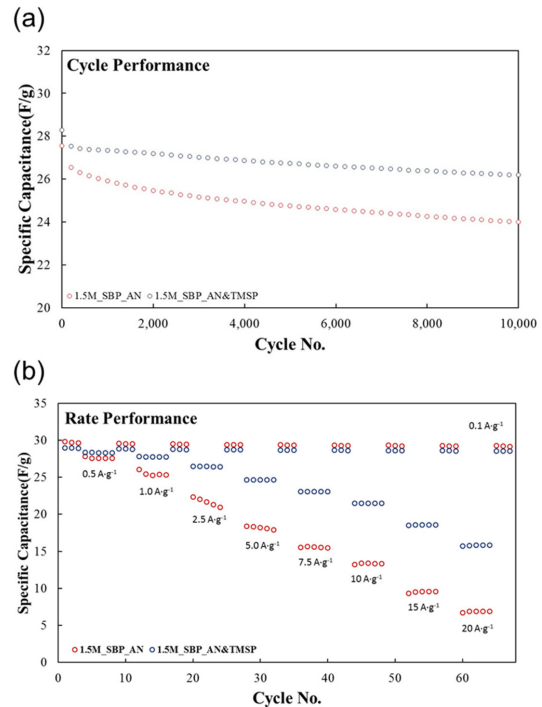


Fig. 5. Comparison of cycle performance (current density = 1.5 A·g⁻¹) (a) and rate performance (b) under the condition of 3.3 V charge cut-off with and without the TMSP additive.

제로 적용하여 그 효과가 보고된 바 있는 TMSP를 1.5M SBP-BF₄ 전해액에 첨가하여 EDLC 셀의 고전압 전기화학 성능을 개선하고자 하였다.^{21,22} TMSP는 고전압 환경에서 활성탄의 미세기공 내의 수분이 탈착되어 음이온인 BF₄⁻와 반응하여 HF가 형성될 시 활성탄 미세구조를 파괴하여서 셀의 열화현상을 가속화시킬 수 있는데, 이때 HF를 제거하는 기능이 있는 것으로 알려져 있다.^{23,24} Fig. 5(a)는 1.5M SBP-BF₄ 전해액에 TMSP를 0.5 wt.% 첨가하여 3.3 V에서의 수명특성을 비교한 결과이다. TMSP가 첨가된 전해액은 첫 번째 방전용량 28.27 F·g⁻¹, 10,000 번째 방전용량 26.18 F·g⁻¹을 보여 용량 유지율이 93% 수준에 이른다. 하지만 TMSP가 첨가되지 않은 전해액은 첫 번째 방전용량이 27.54 F·g⁻¹, 10,000 번째 방전 용량 23.98 F·g⁻¹으로 용량 유지율이 TMSP 첨가한 경우보다 약 6% 정도 낮은 87%로 나타났다. 율특성에서도 고전압 (3.3 V) 충방전 진행에 따른 열화현상이 영향을 주어 서인지 TMSP를 첨가한 전해액이 첨가하지 않은 경우보다 20 A·g⁻¹에서 31%이상 높은 용량 유지율을 나타내었다(Fig. 5(b)).

4. 결 론

본 연구에서는 다양한 전해액 조성에 대해 고전압 환경에서 EDLC 셀 성능과 TMSP 첨가제의 효과를 확인 하였다. 용매를 AN으로 고정하고 대표적인 염 3 가지 종류 (SBP-BF₄, TEA-BF₄, EMI-BF₄)로 구성된 전해액의 이온전도도와 점도를 측정하여 염 종류 및 농도에 대한 전해액의 물성을 비교하였다. 물성을 고려하여 선정된 1.5 M SBP-BF₄, 2.0 M SBP-BF₄, 1.5 M TEA-BF₄, 2.5 M EMI-BF₄의 전기화학 특성을 비교한 결과 2.7 V 충전 상한전압에서는 2.5 M EMI-BF₄ 전해액이 가장 우수한 결과를, 충전상한을 3.3 V로 증가시키면 1.5 M SBP-BF₄ 전해액이 가장 우수한 성능을 보였다. 고전압에서 EDLC 셀 특성의 추가적인 성능개선을 위해 1.5 M SBP-BF₄ 전해액에 TMSP 첨가제를 적용하여 3.3 V 충전환경에서 10,000 회 수명 평가 후 용량 유지율은 93%, 율특성 (20 A·g⁻¹)은 54%로 각각 향상되는 결과를 얻었다.

감사의 글

이 논문은 2014년 교육부와 한국연구재단의 지역혁신창의인력양성사업의 지원(NRF-2014H1C1A1073093)으로 수행된 연구와 산업통상자원부 및 한국산업기술평가관리원의 차세대이차전지핵심기술개발 및 기술지원사업(10042575) 수행의 결과물 임.

참고문헌

1. J. R. Miller and A. F. Burke, 'Electrochemical Capacitors: Challenges and Opportunities for Real-World Applications' *J. Electrochem. Soc.*, 17, 53 (2008).
2. P. Sharma and T. S. Bhatti, 'A review on electrochemical double-layer capacitors' *Energ. Convers. Manage.* 51, 2901 (2010).
3. M. Winter and R. J. Brodd, 'What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?' *Chem. Rev.* 104, 4245 (2004).
4. R. Kötz and M. Carlen, 'Principles and applications of electrochemical capacitors' *Electrochim. Acta.* 45, 2483 (2000).
5. F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, and E. Frackowiak, 'Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors.' *Adv. Mater.* 26, 2219 (2014).
6. C. Yang, J. Kim, W. Cho, B. Cho and B. Rim, 'Electrochemical Characteristics of EDLC with various Organic Electrolytes' *J. Korean Electrochem. Soc.* 4, 113 (2001).
7. S. Kim, G. Hwang, J. Kim and C. Ryu, 'Electrochemical Characteristics of Supercapacitor Using Ionic Liquid Electrolyte' *J. Korean Electrochem. Soc.* 14, 201 (2011).
8. K. Naoi, and P. Simon, 'New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors' *J. Electrochem. Soc.* 17, 34 (2008).
9. Z. Zhang, Y. Lai, J. Li and Y. Liu, 'Electrochemical behavior of wound supercapacitors with propylene carbonate and acetonitrile based nonaqueous electrolytes' *J. Cent. South Univ. T.* 16, 247 (2009).
10. M. Arulepp, L. Permann, J. Leis, A. Perkson, K. Rumma, A. Jänes and E. Lust, 'Influence of the solvent properties on the characteristics of a double layer capacitor' *J. Power Sources.* 133, 320 (2004).
11. M. Ue, 'Mobility and Ionic Association of Lithium and Quaternary Ammonium Salts in Propylene Carbonate and γ -Butyrolactone' *J. Electrochem. Soc.* 141, 3336 (1994).
12. C. Yang, Y. Kim, M. Endo, H. Kanoh, M. Yudasaka, S. Iijima and K. Kaneko, 'Nanowindow-Regulated Specific Capacitance of Supercapacitor Electrodes of Single-Wall Carbon Nanohorns' *J. Am. Chem. Soc.* 129, 20 (2007).
13. K. Chiba, T. Ueda, Y. Yamaguchi, Y. Oki, F. Saiki and K. Naoi, 'Electrolyte Systems for High Withstand Voltage and Durability II. Alkylated Cyclic Carbonates for Electric Double-Layer Capacitors' *J. Electrochem. Soc.* 158, A1320 (2011).
14. J. F. Jover, R. Lugo, H. Toulhoat, P. Simon and T. De Bruin, 'Screening Methodology for the Efficient Pairing of Ionic Liquids and Carbonaceous Electrodes Applied to Electric Energy Storage' *J. Phys. Chem. C.* 118, 864 (2014).
15. X. Yu, D. Ruan, C. Wu, J. Wang and Z. Shi, 'Spiro-(1,1')-bipyrrrolidinium tetrafluoroborate salt as high voltage electrolyte for electric double layer capacitors' *J. Power Sources.* 265, 309 (2014).
16. Y. Lauw, M. D. Horne, T. Rodopoulos, A. Nelson, and F. A. M. Leermakers, 'Electrical Double-Layer Capacitance in Room Temperature Ionic Liquids: Ion-Size and Specific Adsorption Effects' *J. Phys. Chem. B* 114, 11149 (2010).
17. A.M. Bittner, M. Zhu, Y. Yang, H.F. Waibel, M. Konuma, U. Starke, C.J. Weber, 'Ageing of electrochemical double layer capacitors' *J. Power Sources.* 203, 262 (2012).
18. M. Hahn, O. Barbieri, F.P. Campana, R. Kötz, R. Gally, 'Carbon based double layer capacitors with aprotic electrolyte solutions: the possible role of intercalation/insertion processes' *Appl. Phys. A* 82, 633 (2006).
19. P.W. Ruch, M. Hahn, F. Rosciano, M. Holzapfel, H. Kaiser, W. Scheifele, B. Schmitt, P. Novak, R. Kotz, A. Wokaun, 'In situ X-ray diffraction of the intercalation of (C₂H₅)₄N⁺ and BF₄⁻ into graphite from acetonitrile and propylene carbonate based supercapacitor electrolytes' *Electrochim. Acta* 53, 1074 (2007).
20. P.W. Ruch, D. Cericola, A. Foelske-Schmitz, R. Kotz, A. Wokaun, 'Aging of electrochemical double layer capacitors with acetonitrile-based electrolyte at elevated voltages' *Electrochim. Acta* 55, 4412 (2010).

21. C. Hu, W. Qu, R. Rajagopalan, C. Randall, 'Factors influencing high voltage performance of coconut char derived carbon based electrical double layer capacitor made using acetonitrile and propylene carbonate based electrolytes' *J. Power Sources*. 272, 90 (2014).
22. G. Yan, X. Li, Z. Wang, H. Guo and C. Wang, 'Tris(trimethylsilyl)phosphate: A film-forming additive for high voltage cathode material in lithium-ion batteries' *J. Power Sources*. 248, 1306 (2014).
23. S. Ishimoto, Y. Asakawa, M. Shinya and K. Naoi, 'Degradation Responses of Activated-Carbon-Based EDLCs for Higher Voltage Operation and Their Factors' *J. Electrochem. Soc.* 156, A563 (2009).
24. S. F. Lux, J. Chevalier, I. T. Lucas and R. Kostecki, 'HF Formation in LiPF₆-Based Organic Carbonate Electrolytes' *ECS Electrochem. Lett.* 2, A121 (2013).