

## NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO ĐIỆN CỰC COMPOZIT CNTs/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA

Nguyễn Thị Hồng Thắm<sup>1,2</sup>, Lê Vũ Tuấn Hùng<sup>2</sup>, Đỗ Hữu Quyết<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Trung tâm nghiên cứu triển khai, khu công nghệ cao Thành phố Hồ Chí Minh

<sup>2</sup>Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh

Đến Tòa soạn 11-9-2015; Chấp nhận đăng 17-02-2016

### Abstract

For highly demand of high performance energy storage market, supercapacitors (also known as electrochemical capacitors or ultra-capacitors), have been studied intensively due to their properties of high power density, long cycle life. The major challenge for most commercial supercapacitors based on double-layer capacitance is the low energy density due to the limitation of electrode materials' surface area. In this study, we developed a nanocomposite electrode having both double-layer and pseudo-capacitance. Vanadium pentoxide was electrochemically prepared onto a buckypaper with a three-dimensional structure on a nanometer scale, so it enhances the electron transfer, shortens the ion diffusion paths and leads to high electrochemical performance. From cyclic voltammetry discharging experiments in an electrolyte (LiCl 5 M), the composite showed a specific capacitance of 243 F/g, about three times higher than commercial double-layer capacitors, demonstrating the superior electrochemical performance and rendering it a promising candidate for supercapacitor application.

**Keywords.** Cyclic voltammetry, supercapacitor, vanadium pentoxide.

### 1. GIỚI THIỆU

Siêu tụ điện có thể xem như một thiết bị dự trữ năng lượng trung gian giữa tụ điện (công suất cao/năng lượng thấp) và pin (công suất thấp/năng lượng cao) [1]. Siêu tụ điện ngày càng nhận được nhiều sự quan tâm trong nhiều lĩnh vực đời sống sản xuất cũng như nghiên cứu khoa học đặc biệt trong lĩnh vực dự trữ năng lượng. Siêu tụ điện có thể chia làm hai loại dựa trên cơ chế hình thành điện dung là cơ chế điện dung lớp kép và cơ chế giả điện dung. Các siêu tụ lớp kép dự trữ năng lượng từ lớp điện kép hình thành trên bề mặt tiếp xúc giữa điện cực và dung dịch điện ly. Các vật liệu dùng chế tạo điện cực cho siêu tụ lớp kép thường là các loại carbon có diện tích bề mặt lớn như carbon hoạt tính, carbon cloth, và carbon dạng aerogel. Siêu tụ giả điện dung hình thành trên cơ chế quá trình xâm nhập của các ion trong chất điện giải vào cấu trúc điện dung lớp kép và chuỗi các phản ứng oxi hóa - khử thuận nghịch xảy ra trên bề mặt các điện cực. Các vật liệu thường sử dụng để chế tạo điện cực siêu tụ giả điện dung là polyme dẫn và oxit kim loại chuyển tiếp [2]. Ngày nay, hầu hết các nghiên cứu về vật liệu chế tạo điện cực siêu tụ giả điện dung đều tập trung vào các loại oxit kim loại chuyển tiếp như RuO<sub>2</sub>, NiO, MnO<sub>2</sub>,... trong đó rutheni oxit được sử dụng rộng rãi

nhất do các đặc tính điện dung riêng cao (khoảng 1358F/g) do phản ứng oxi hóa khử giữa ion Ru và ion H trong dung dịch điện ly [3]. Tuy nhiên vì khoảng điện thế làm việc chỉ khoảng 1V, điện cực làm từ rutheni có năng lượng riêng (Wh/kg) thấp [4]. Ngoài ra rutheni còn là một kim loại rất hiếm (chiếm một phần tỷ khối lượng vỏ trái đất) và giá thành cực đắt (khoảng 14000\$/kg) [2]. Những năm gần đây, vanadi oxit (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) được nhiều sự quan tâm ở lĩnh vực chế tạo điện cực siêu tụ giả điện dung hoạt động trong môi trường chất điện ly lỏng hay chất điện ly hữu cơ. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> có giá thành thấp (12\$/kg) và có trữ lượng lớn. Quan trọng hơn, kim loại vanadi có nhiều trạng thái oxi hóa (từ 2 đến 5) và có khối lượng phân tử nhỏ hơn so với rutheni, điều này giúp V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> có thể dự trữ nhiều điện tích hơn RuO<sub>2</sub> đồng thời V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cũng là vật liệu có tương tác tốt với ion Li<sup>+</sup> thường có trong dung dịch điện ly của các siêu tụ điện. So với các oxit kim loại chuyển tiếp khác V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> là môi trường dẫn hoặc định xứ tốt cho các ion kích thước nhỏ như H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>,... khi chúng xâm nhập vào cấu trúc vật liệu. Trong họ các vanadi oxit, theo lý thuyết, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> có khả năng tích trữ ion Li<sup>+</sup> lớn nhất, có thể đạt được 3 ion Li<sup>+</sup>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (~ 442 mAh/g).

Trong các dạng thù hình của cacbon, CNTs là vật liệu thu hút nhiều quan tâm của các nhà khoa học với các đặc tính vô cùng đa dạng và tiềm năng ứng

dụng phong phú. CNTs có độ cứng, độ bền siêu việt và có tính truyền nhiệt tốt. Cấu trúc CNTs có thể được thiết kế để thay đổi độ dẫn điện từ mức độ của kim loại đồng đến chất bán dẫn. Quang tính, điện tính (bao gồm điện, điện tử, quang điện tử) của CNTs cho thấy những tính chất mới lạ chưa từng thấy trong các loại vật liệu hữu cơ lẫn vô cơ. Khi sử dụng CNTs làm khung tổng hợp  $V_2O_5$ , CNTs được sử dụng dưới dạng giấy bucky. Giấy bucky là loại vật liệu mới, nổi bật nhờ trọng lượng siêu nhẹ, tính dẫn điện, dẫn nhiệt cao và đặc biệt có diện tích bề mặt cực lớn đặt nhiều kì vọng trong nghiên cứu chế tạo điện cực siêu tụ điện.

Trong nội dung nghiên cứu này chúng tôi tiến hành tổng hợp vật liệu oxit  $V_2O_5$  lên CNTs bằng phương pháp quét thế vòng C-V dung dịch  $VOSO_4$  lên giấy bucky ở các nồng độ khác nhau, từ đó đưa ra nhận xét về các đặc trưng hình thái cũng như tính chất điện hóa, khả năng lưu trữ điện cũng như tối ưu các điều kiện tổng hợp vật liệu.

## 2. THỰC NGHIỆM

**Hóa chất:** Vanadi(IV) oxit sunphat hydrat ( $VOSO_4 \cdot nH_2O$ ) do Sigma-Aldrich sản xuất, nước DI, giấy bucky.

**Thiết bị tổng hợp và đo đạc:** Để nghiên cứu hình thái cấu trúc bề mặt vật liệu, chúng tôi tiến hành khảo sát trên kính hiển vi điện tử truyền qua phát xạ trường (FE-SEM Hitachi S-4800) và thiết bị quét thế vòng EC Epsilon (BASi) để tổng hợp cũng như khảo sát tính chất điện hóa của vật liệu.

**Tổng hợp mẫu:**  $V_2O_5$  được tổng hợp bằng kỹ thuật điện hóa quét thế tuần hoàn Cyclic Voltammetry (CV) trên hệ điện hóa 3 điện cực gồm điện cực làm việc là điện cực Pt dạng sợi; điện cực so sánh Ag/AgCl trong dung dịch KCl bão hòa và điện cực đối Pt dạng xoắn.

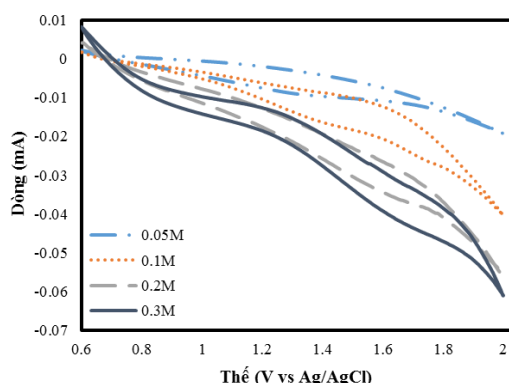
Để tổng hợp composit chúng tôi sử dụng giấy bucky có diện tích  $0,5 \text{ cm} \times 2 \text{ cm} \times 40 \text{ } \mu\text{m}$  khối lượng 0,003-0,004 g. Giấy bucky được tổng hợp tại phòng thí nghiệm công nghệ nano, trung tâm nghiên cứu triển khai, khu công nghệ cao thành phố Hồ Chí Minh bằng phương pháp lọc chân không. Sau đó tiến hành ngâm giấy bucky trong dung dịch  $VOSO_4$ , điều chỉnh pH của dung dịch đến 1,8 bằng dung dịch HCl, khoảng thế phù hợp để tổng hợp vật liệu là từ 0,6V đến 2V.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Đặc trưng C-V quá trình tổng hợp $V_2O_5$ lên giấy bucky

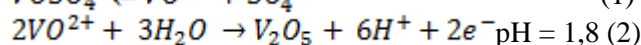
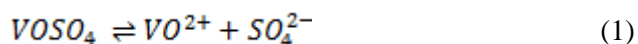
Hình 1 cho thấy đường cong C-V khi tổng hợp

$V_2O_5$  lên giấy bucky ở tốc độ quét 20mV/s, qua đó tương ứng với pic rộng trong khoảng thế từ 0,8 đến 1,3V tương ứng với sự oxi hóa từ Vanadi (IV) sang vanadi (V), đó là cặp oxi hóa - khử  $V^{4+}/V^{5+}$  [5].



Hình 1: Đường cong C-V khi tổng hợp  $V_2O_5$  lên giấy bucky ở các nồng độ dung dịch  $VOSO_4$  khác nhau, thế quét từ 0,6 đến 2,0 V (Ag/AgCl), tốc độ quét 20 mV/s

$V_2O_5$  được tổng hợp từ gốc  $VO^{2+}$  trong dung dịch  $VOSO_4$  theo phương trình hóa học sau (pH 1,8):



Giữa các nồng độ  $VOSO_4$  khác nhau, đường đặc trưng C-V có hình dạng tương đương tuy nhiên cường độ dòng khác nhau, do ion  $VO^{2+}$  tỷ lệ thuận với nồng độ  $VOSO_4$  trong dung dịch. Ngoài ra, trong quá trình tổng hợp, cường độ pic của các đường CV vòng đầu có xu hướng cao hơn các vòng sau là do đối với các vòng quét đầu  $VO^{2+}$  dễ dàng lắng đọng trên bề mặt các sợi CNT trong giấy bucky bằng sự oxi hóa ngược lại, hiệu suất oxi hóa giảm khi quét các vòng sau do độ dẫn điện cực giảm do lượng  $V_2O_5$  lắng đọng trên giấy bucky ngày càng tăng, lượng ion  $VO^{2+}$  trong dung dịch giảm dần, vì thế giá trị cường độ dòng giảm theo.

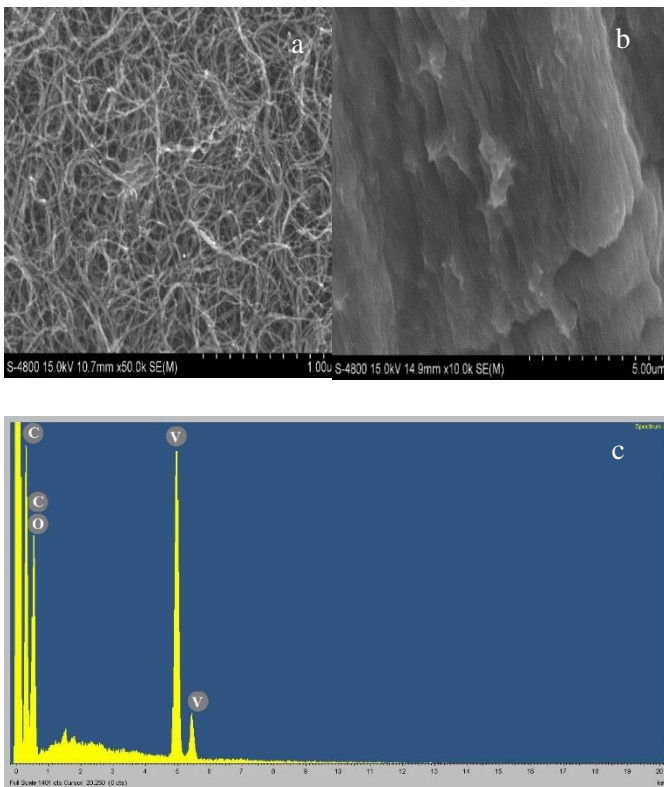
### 3.2. Kết quả nghiên cứu composit hai thành phần CNTs/ $V_2O_5$ qua kính hiển vi điện tử quét (SEM)

Khi nồng độ mol dung dịch  $VOSO_4$  tăng từ 0,05 M đến 0,3 M thì khối lượng giấy bucky có xu hướng tăng, do nồng độ dung dịch cao tương ứng với nồng độ  $VOSO_4$  cao,  $V_2O_5$  dễ dàng tổng hợp lên giấy bucky.

Hình 2 cho thấy ảnh SEM của CNTs/ $V_2O_5$ . Qua hình 2a ảnh mặt cắt giấy bucky có bề dày khoảng 40  $\mu\text{m}$ , các sợi CNT tương đối đồng đều, giữa các sợi

vẫn còn nhiều khoảng trống là điều kiện tốt để tổng hợp  $V_2O_5$ . Hình 2b là hình giầy bucky sau khi đã tổng hợp bằng dung dịch  $VOSO_4$  nồng độ 0,3 M.

Qua ảnh SEM chúng tôi nhận thấy hình thái bề mặt sợi CNT có sự thay đổi,  $V_2O_5$  bao phủ kín không còn thấy rõ các sợi CNT. Ngoài ra thông qua phổ EDS chúng tôi nhận thấy sự có mặt của các nguyên tố V, O, C; chứng tỏ  $V_2O_5$  đã bám trên bề mặt sợi CNT. Tuy phủ kín nhưng vẫn đảm bảo cấu trúc xốp của vật liệu, nhờ vậy diện tích bề mặt vật liệu tăng mà khả năng dịch chuyển điện tích của điện cực cũng cải thiện.

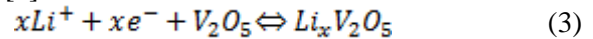


Hình 2: Ảnh SEM của giầy bucky (a) giầy bucky được tổng hợp  $V_2O_5$  (b), Ảnh EDS mẫu bucky được tổng hợp  $V_2O_5$  (c)

### Đặc trưng C-V của composit CNTs/ $V_2O_5$

Để nghiên cứu tính chất điện hóa của giầy bucky có mặt  $V_2O_5$  chúng tôi sử dụng phương pháp quét thế vòng C-V trong dung dịch điện giải là LiCl nồng độ 5 M [6]. Vật liệu được áp thế thay đổi tuyến tính theo chiều từ âm (-0,8 V) sang dương (+0,8 V) và ngược lại, với các tốc độ quét thế lần lượt từ 2-50 mV/s. Qua đó, chúng tôi nhận thấy hình dạng các đường C-V tương tự nhau, có sự thay đổi cường độ dòng giữa các tốc độ quét khác nhau, thay đổi theo thứ tự tăng dần tương ứng với độ tăng khối lượng  $V_2O_5$ .

Phản ứng trên điện cực làm việc mô tả quá trình pha tạp và giải pha tạp của  $Li^+$  được biểu diễn như sau [7]:

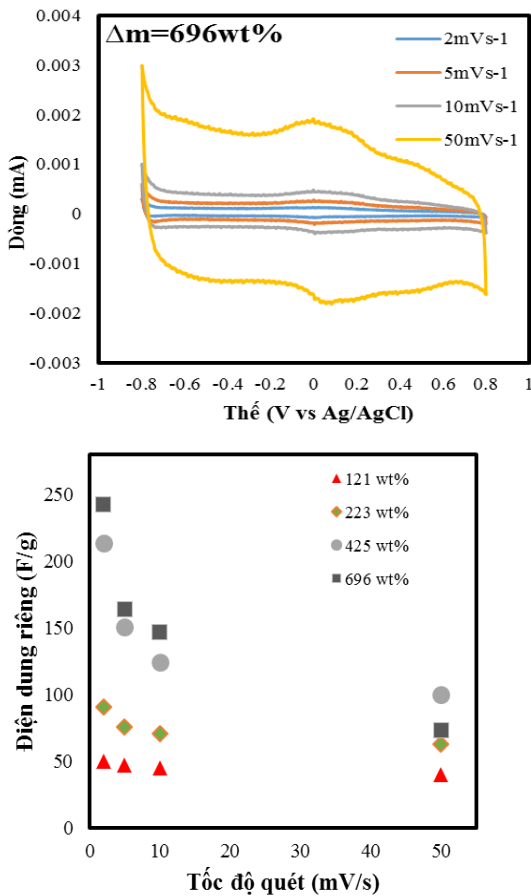


Khi ion  $Li^+$  pha tạp vào màng vanadi oxit, cấu trúc Li-V-O sẽ được hình thành. Thông thường, cấu trúc Li-V-O có sự thay đổi đa dạng tùy thuộc vào trạng thái oxi hóa của vanadi và tỉ lệ nguyên tố Li, V và O. Trong đó, pha  $Li_xV_2O_5$  sẽ có mật độ năng lượng cao nhất do thế oxi hóa của vanadi lớn nhất (từ 2-3,4 V).

Các phản ứng oxi hóa khử là phản ứng thuận nghịch và ít làm thay đổi cấu trúc tinh thể. Quá trình xâm nhập và thoát ra của ion khỏi lớp  $V_2O_5$  là quá trình thuận nghịch nhưng không hoàn toàn đối xứng, do sự hình thành lớp lưỡng cực điện trên mặt phân giới giữa dung dịch chất điện phân và màng, trong quá trình pha tạp liti, theo giản đồ C-V của  $V_2O_5$  trong hình 3a, sau khi đạt cực tiểu ở khoảng 0,1 V, mật độ dòng pha tạp không trở về 0 ngay mà có xu hướng tăng thêm chứng tỏ có một quá trình pha tạp liti mới bắt đầu. Điều này được giải thích là do quá trình pha tạp liti của  $V_2O_5$  diễn ra theo từng giai đoạn, tương ứng với các quá trình chuyển pha  $\alpha \rightarrow \epsilon \rightarrow \delta \rightarrow \gamma$ . Các quá trình này chồng chập lên nhau, tạo nên dạng giản đồ như hình 3a. Dạng giản đồ C-V này thường được các tác giả trên thế giới quan sát thấy với các màng vô định hình (ở đây, màng  $V_2O_5$  tạo ở nhiệt độ phòng có cấu trúc tinh thể tương đối thấp). Nguyên nhân được giải thích là do cấu trúc vô định hình tạo ra nhiều khuyết tật có thể chứa liti (nên mật độ dòng pha tạp – giải pha tạp cao) đồng thời cũng ngăn cản quá trình pha tạp – giải pha tạp (nên phản ứng xảy ra chậm và theo nhiều giai đoạn). Dựa vào giản đồ C-V của các màng được quét ở các tốc độ khác nhau cho thấy, khi tăng tốc độ quét thì xuất hiện sự dịch đỉnh phổ. Tốc độ quét thế lớn làm cho thời gian đo quá nhanh, dẫn đến màng không kịp tham gia phản ứng. Sự thay đổi tốc độ quét thế làm ảnh hưởng đáng kể đến các quá trình oxi hóa khử xảy ra trên điện cực làm việc. Khi tăng tốc độ quét, các đỉnh ứng với quá trình khử và oxi hóa đều dịch chuyển về phía thế phân cực lớn hơn. Dễ nhận thấy rằng, do các ion  $Li^+$  có kích cỡ và khối lượng lớn hơn đáng kể so với điện tử nên độ linh động của chúng không cao. Vì thế, sự thay đổi thế nhanh làm cho quá trình pha tạp và giải pha tạp của các ion  $Li^+$  không đáp ứng kịp. Do đó, cả quá trình oxi hóa và khử đều bị trễ dần khi tăng tốc độ quét. Một điểm cần quan tâm nữa khi tăng tốc độ quét thế, đó là sự gia tăng của cường độ dòng đáp ứng.

Theo đó khi tốc độ quét tăng từ 2 đến 50 mV/s, điện dung riêng composit có xu hướng giảm, điện xung riêng có xu hướng tăng khi khối lượng  $V_2O_5$  tổng hợp được tăng (hình 3b và 4). Mẫu tăng 696 %

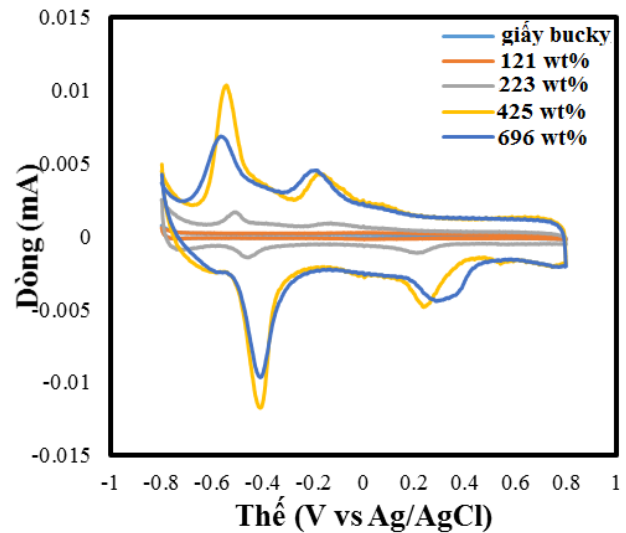
khối lượng có điện dung riêng cao nhất (243 F/g) ở tốc độ quét 2 mV/s.



Hình 3: Đường cong C-V của compozit CNT/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> trong dung dịch LiCl 5 M ở các mẫu có độ tăng khối lượng 696 % (a) và mối quan hệ giữa điện dung riêng và tốc độ quét các mẫu compozit (b)

Mẫu tăng 121 % khối lượng có điện dung riêng thấp nhất (40 F/g) ở tốc độ quét 50 mV/s tuy vậy vẫn cao hơn gấp đôi giấy bucky (20 F/g). Sự có mặt của V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> trong cấu trúc mạng CNTs của giấy bucky đã làm thay đổi điện dung của vật liệu. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bao phủ trên bề mặt các sợi CNTs làm tăng diện tích bề mặt vật liệu, ngoài ra, các ion Li<sup>+</sup> trong dung dịch điện giải vẫn có khả năng xâm nhập vào bên trong lớp V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> làm gia tăng khả năng tích trữ ion của vật liệu dẫn đến điện dung compozit tăng. Kết quả này tương đương với nghiên cứu của một số tác giả nước ngoài như nhóm tác giả Young Hee Lee [5] đã tổng hợp thành công compozit V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> trên giấy sợi carbon và điện dung riêng của vật liệu đạt 215 F/g ở tốc độ quét 2 mV/s hoặc như nhóm tác giả Duck J. Yang và cộng sự đã tổng hợp thành công V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dạng sợi lên sợi graphene với điện dung riêng khoảng 218 F/g [8]. Như vậy sự kết hợp của giấy bucky với diện tích bề mặt lớn và là vật liệu bền vững để tổng hợp V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - oxit kim loại chuyển tiếp có thể dự trữ nhiều điện

tích cũng là vật liệu có tương tác tốt với ion Li<sup>+</sup> tạo nên compozit vừa có tính dẫn điện cao vừa có tính mềm dẻo phù hợp ứng dụng trong siêu tụ điện. Đối với các mẫu compozit có độ tăng khối lượng khác nhau đặc trưng C-V có hình dạng tương tự nhau, bên cạnh đó còn cho thấy những đỉnh oxy hóa khử đặc trưng cho tính chất giả điện dung của điện cực khi mà các ion trong chất điện ly xâm nhập vào trong điện cực (hình 4) [9].



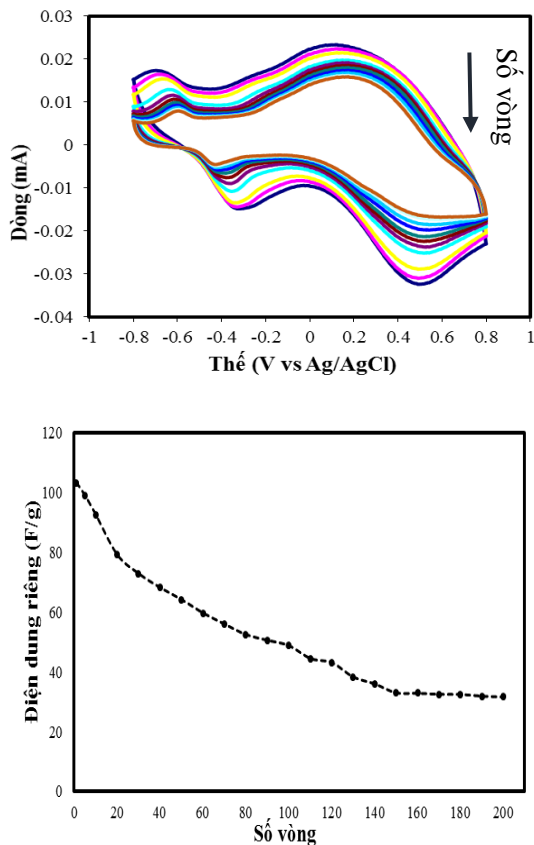
Hình 4: Đường cong CV của compozit ở các hàm lượng V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> khác nhau ở cùng tốc độ quét 2 mV/s

Ngoài ra chúng tôi còn tiến hành khảo sát tuổi thọ của compozit. Hình 5a cho thấy quá trình khảo sát trên mẫu có điện dung riêng tốt nhất, độ tăng khối lượng là 696 %. Điện dung riêng có xu hướng giảm dần đến vòng quét thứ 200 có giá trị khoảng 32 F/g. Kể từ vòng quét thứ 100 dung dịch chất điện ly từ không màu chuyển sang màu vàng đặc trưng cho V<sup>5+</sup> do khi quét nhiều lần dưới tốc độ cao V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tổng hợp trên các sợi CNT theo từng mảng khi bị các ion trong chất điện giải tương tác nhiều lần làm phá vỡ cấu trúc vật liệu, làm tan V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> trong dung dịch điện giải gây ra dung dịch có màu vàng [7]. Vì lượng V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> trong dung dịch thất thoát, cấu trúc vật liệu thay đổi dẫn đến điện dung giảm mạnh, giá trị giảm khoảng 3 lần.

#### 4. KẾT LUẬN

Bài báo đã trình bày kết quả thực nghiệm về tổng hợp vật liệu V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> trực tiếp lên giấy bucky được bằng phương pháp điện hóa. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> có khả năng bám dính tốt, phủ đều lên bề mặt các sợi CNTs, với điều kiện nồng độ VOSO<sub>4</sub> 0,3 M các sợi CNTs được phủ tốt nhất, tạo nên cấu trúc có mật độ vật liệu phân bố đồng đều trên toàn bộ giấy bucky. Tuy phủ kín nhưng vẫn đảm bảo cấu trúc xốp của vật liệu, nhờ

vậy diện tích bề mặt vật liệu tăng mà khả năng dịch chuyển điện tích của điện cực cũng cải thiện làm tăng khả năng dự trữ điện của điện cực điện dung riêng đạt 243F/g.



Hình 5: Đặc trưng C-V của composite CNTs/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (a) và đồ thị thể hiện giá trị điện dung riêng của composite trong dung dịch LiCl 5 M tốc độ quét 50 mV/s qua 200 lần quét (b)

**Lời cảm ơn.** Công trình nghiên cứu được tài trợ bởi Sở Khoa Học Công Nghệ Thành Phố Hồ Chí Minh theo hợp đồng số 222/2014/HĐ-SKH-CN và Trung tâm nghiên cứu triển khai – Khu công nghệ cao Thành phố Hồ Chí Minh.

Liên hệ: **Đỗ Hữu Quyết**

Trung tâm Nghiên cứu triển khai, khu công nghệ cao Thành phố Hồ Chí Minh  
Lô I3, đường N2, Khu Công nghệ cao, phường Tân Phú, Quận 9,  
Thành phố Hồ Chí Minh  
E-mail: quyet.dohuu@shtplabs.org; Điện thoại: (08) 37360889.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. B. E. Conway. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications* (2013).
2. I. -H. Kim, J. -H. Kim, B. -W. Cho, Y. -H. Lee, and K. -B. Kim. *Synthesis and Electrochemical Characterization of Vanadium Oxide on Carbon Nanotube Film Substrate for Pseudocapacitor Applications*, *J. Electrochem. Soc.*, **153(6)**, A989 (2006).
3. G. Wang, X. Lu, Y. Ling, T. Zhai, H. Wang, Y. Tong, and Y. Li. *LiCl/PVA gel electrolyte stabilizes vanadium oxide nanowire electrodes for pseudocapacitors.*, *ACS Nano*, **6(11)**, 10296-302, (2012).
4. I. -H. Kim, J. -H. Kim, B. -W. Cho, and K. -B. Kim. *Pseudocapacitive Properties of Electrochemically Prepared Vanadium Oxide on Carbon Nanotube Film Substrate*, *J. Electrochem. Soc.*, **153(8)**, A1451, (2006).
5. A. Ghosh, E. J. Ra, M. Jin, H. K. Jeong, T. H. Kim, C. Biswas, and Y. H. Lee. *High pseudocapacitance from ultrathin V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films electrodeposited on self-standing carbon-nanofiber paper*, *Adv. Funct. Mater.*, **21(13)**, 2541-2547 (2011).
6. A. Manuscript. *Electro-Codeposition of Vanadium Oxide-Polyaniline Composite Nanowire Electrodes for High Energy Density Supercapacitors*, **1**, 10882-10888, 2014.
7. Y. Wang and G. Cao. *Synthesis and enhanced intercalation properties of nanostructured vanadium oxides*, *Chemistry of Materials*, **18(12)**, 2787-2804 (2006).
8. A. Choudhury, J. S. Bonso, M. Wunch, K. S. Yang, J. P. Ferraris, and D. J. Yang. *In-situ synthesis of vanadium pentoxide nanofibre/exfoliated graphene nanohybrid and its supercapacitor applications*, *J. Power Sources*, **287**, 283-290 (2015).
9. J. Bao, X. Zhang, L. Bai, W. Bai, M. Zhou, J. Xie, M. Guan, J. Zhou, and Y. Xie. *All-solid-state flexible thin-film supercapacitors with high electrochemical performance based on a two-dimensional V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O/graphene composite*, *J. Mater. Chem. A*, **2(28)**, 10876 (2014).