

양극전착을 통한 그래핀-바나듐 산화물 복합체 제조 및 전기화학적 특성평가

정희영 · 정상문[†]

충북대학교 화학공학과
362-763 충북 청주시 서원구 충대로 1
(2014년 6월 19일 접수, 2014년 8월 22일 수정본 접수, 2014년 8월 24일 채택)

Electrochemical Properties of Graphene-vanadium Oxide Composite Prepared by Electro-deposition for Electrochemical Capacitors

Heeyoung Jeong and Sang Mun Jeong[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1 Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju, Chungbuk 362-763, Korea
(Received 19 June 2014; Received in revised form 22 August 2014; accepted 24 August 2014)

요 약

본 연구에서는 전극 활물질로서 그래핀-바나듐 산화물 복합체를 pH 1.8 조건에서 0.5 M VOSO₄ 수용액을 이용하여 전기화학적 전착을 이용해 합성하였다. 전착공정 후 다공성 바나듐 산화물이 작업전극에 생성된 것을 SEM, XRD, XPS를 통해 확인하였으며 생성된 바나듐 산화물은 V⁵⁺와 V⁴⁺로 존재한다. 그래핀에 전착된 바나듐 산화물의 직경 약 100 nm의 나노로드로 이루어진 망상 구조는 전극과 전해질과의 접촉을 향상시킨다. 4000 초의 전착공정을 거친 그래핀-바나듐 산화물 복합체를 작업전극으로 하여 3전극 셀에서 전기화학적 특성을 평가한 결과 20 mV/s의 주사속도에서 854 mF/cm²의 높은 정전용량을 나타내었고 1000회 충방전 후 초기 용량의 53%가 유지되었다.

Abstract – The nanostructural graphene/vanadium oxide (graphene/V₂O₅) composite with enhanced capacitance was synthesized by the electro-deposition in 0.5 M VOSO₄ solution. The morphology of composites was characterized using scanning electron microscopy (SEM), x-ray diffraction pattern (XRD), and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The oxidation states of the electro-deposited vanadium oxide was found to be V⁵⁺ and V⁴⁺. The morphology of the prepared graphene/V₂O₅ composite exhibits a netlike nano-structure with V₂O₅ nanorods in about 100 nm diameter, which could lead a better contact between electrolyte an electrode. The composite with a deposition time of 4,000 s exhibits the specific capacitance of 854 mF/cm² at a scan rate of 20 mV/s and the capacitance retention of 53% after 1000 CV cycles.

Key words: Electrochemical Capacitors, Vanadium Oxide, Electro-deposition, Graphene

1. 서 론

새로운 에너지 저장 장치에 대한 관심이 증가함에 따라 가격 경쟁력이 우수하고 경량이며 에너지밀도와 출력밀도가 높은 electrochemical capacitor(EC)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1]. EC는 에너지 밀도와 출력밀도 측면에서 기존의 커패시터와 배터리의 사이에 있다고 할 수 있다[1,2]. 기존의 커패시터는 전기이중층 커패시터 또는 유사 커패시터 거동을 하여 높은 출력밀도를 자랑하지만 충분한 에너지 저장 면에서 부족한 점이 있다. 반면 배터리의 경우 이온의 삽입과 탈리 또는 산화환원 반응에 의해 작동되며 높은 에너지 밀도를 갖지만 출력밀도가 낮은 단점이 있다 [3]. 슈퍼 커패시터 또는 울트

라커패시터라고도 불리는 EC는 배터리의 높은 에너지 밀도와 커패시터의 높은 출력밀도의 특성을 지닌다[4].

이러한 EC의 전극물질로는 탄소계, 전도성 고분자계, 금속 산화물계 등이 있고 최근에는 주로 탄소계 물질과 금속 산화물로 이루어진 전극물질에 대한 연구가 대두되고 있다[5-7]. 탄소계 전극은 가역적인 이온의 흡착인 nonfaradaic 반응으로서 전기이중층에 전하가 저장되기 때문에 에너지 밀도가 흡착이 가능한 표면적에 영향을 받는다[1]. 금속 산화물은 전극과 전해질 계면에서의 faradaic 산화환원 반응으로 많은 전하를 생성하여 에너지 밀도가 높고 특히 전이금속 산화물은 전기화학적 가역성 때문에 수계 전해질에 적용이 가능하며, 수용액상에서 높은 비축전용량의 특성을 나타낸다[8]. 최근 EC의 전극 활물질로서 다양한 종류의 금속 산화물(RuO₂, MnO₂, NiO, V₂O₅)이 이용되고 있다[9,10]. RuO₂는 높은 축전량과 출력밀도로 잘 알려져 있다. 하지만 고가의 귀금속 소재는 상용 에너지 저장장치에 적용하기에 제한적이므로 이를 대안 할 물질이 필요하며 바나듐은 산화수가 다양하고 비교적 저렴하며 독성이 낮고 높은 에

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: smjeong@chungbuk.ac.kr

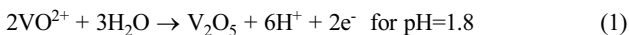
‡이 논문은 공주대학교 박규영 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다. This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

너지 밀도를 갖기 때문에 전극활물질로서 연구되어왔다[11]. 전극 활물질의 나노구조는 이온이 확산되는 통로를 확보하고 전해질과의 접촉성을 향상시키기 때문에 높은 출력 조건에서도 빠르게 충방전을 할 수 있게 한다. 바나듐 산화물의 전기화학적 특성을 향상시키기 위한 노력의 일환으로 솔-젤, 수열처리, 역마이크로, 전자방사, 전착 등의 방법을 이용한 나노튜브, 나노로드, 나노와이어 등의 나노 구조의 바나듐 산화물 제작이 연구되었다[12-14]. 하지만 대부분의 경우 고온 또는 초임계 유체상태 등의 까다로운 조건이나 과정이 필요하고, 정교한 장비를 이용한다. 반면 전착법(electro-deposition)은 단순한 공정으로 비교적 낮은 온도와 저렴한 가격으로 넓은 범위에 걸쳐 전극 활물질을 만드는 간단한 방법 중 하나이다. 전압을 가하여 물질을 전극표면에 부착시키는 전착은 주로 금속이나 반도체, 전도성 고분자등의 전도성 물질을 제조할 때 이용된다[15].

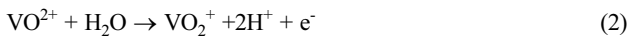
본 연구에서는 0.5 M VOSO₄ 용액에서 전극에 코팅된 그래핀에 바나듐 산화물을 전착시켜 그래핀-바나듐 산화물 복합체를 제조하였고 표면적이 넓고 전도성이 좋은 그래핀과 에너지 밀도가 높은 바나듐 산화물 복합체의 EC 전극으로서의 특성을 연구하였다. 제조된 전극 활물질의 표면 구조를 관찰하기 위해 scanning electron microscopy(SEM)을 이용하였고, 전착된 바나듐 산화물의 화학적 성질을 분석하기 위해 X-ray diffraction pattern(XRD)와 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 이용하였다. 제조된 그래핀-바나듐산화물 복합체의 전기화학 특성을 평가하기 위해 1 M KCl 전해질의 3전극 셀에서 전기화학적 특성을 평가하였다.

2. 실험

작업전극은 그래핀, 아세틸렌 블랙, polyvinylidene fluoride(PVdF)를 100:15:10 비율로 혼합하여 N-methyl pyrrolidone(NMP)에 분산시킨 후, Ti-폼 집전체(2 cm²)에 도포하여 80 °C 오븐에서 한 시간 건조하였다. 전착에 이용되는 전해질 용액으로서 VOSO₄·nH₂O를 이용하여 0.5 M VOSO₄ 수용액을 만들었고, 이때 pH는 H₂SO₄를 첨가하여 1.8로 조절하였다. 전착공정은 그래핀으로 코팅된 작업전극에 1.0 V vs Ag/AgCl에서 chronoamperometry 방법으로 진행되었고 바나듐 산화물의 전기화학적 생성반응은 다음 화학식과 같다.



H₂SO₄로 pH를 조절한 용액의 VO²⁺는 V₂O₅로 산화되고 전착이 진행됨에 따라 전해질 용액의 pH가 약간 감소하며 낮은 pH에서는 다음과 같은 두 단계의 반응이 일어난다[16].



4000 초의 전착공정 후에 비결정질의 V₂O₅가 작동전극 양쪽 표면에 생성되고 전착 이전보다 약 9 mg(±1 mg) 무게가 증가하였다.

제조된 그래핀-바나듐 산화물의 미세구조를 관찰하기 위해 SEM(Carl Zeiss LEO-1530)을 사용하였다. 결정상 확인을 위해 XRD(SCINTAG XDS200)를 이용하여 분석하였으며, 전착 전후의 전극 활물질의 화학결합 상태를 XPS(XPS VG Science ESCALAB210, Al-Kα X-ray source)를 이용하였고, PeakFit 프로그램을 이용하여 각 피크의 크기를 분석하였다. 제조된 복합체의 전기화학적 특성 평가는 3전극 셀에서 이루어졌으며 1 M KCl 전해질과 Ag/AgCl 기준

전극, Pt-foil 상대전극을 이용하였다. 전극은 증류수에 세척하여 80 °C에서 1시간 건조 후, 1 M KCl에 1시간 동안 담가 놓은 후 전기화학적 특성평가를 수행하였다. 전착시간에 따른 용량과 산화환원 거동, 충방전 후의 성능유지 정도를 알아보기 위해 -0.2~0.7 V vs Ag/AgCl 전위범위에서 cyclic voltammetry(CV) 실험을 하였고 전극의 커패시터 거동을 확인하기 위해 0.01 Hz~50 kHz 주파수 범위에서 electrochemical impedance spectroscopy(EIS) 실험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

전착 공정으로 얻어진 그래핀-바나듐 산화물 복합체의 XRD 패턴을 Fig. 1에 나타내었다. 그래핀이 코팅된 전극의 패턴에서는 26.5°에서 강한 그래파이트 특성피크가 나타났고 이외에 43.5°, 44.5° 그리고 55°에서 약한 피크가 있으며, Ti-폼의 회절 피크가 35°, 38.4°, 40.2°, 53°에서 나타났다. 그래핀에 바나듐 산화물을 4000초 동안 전착시킨 전극의 패턴에서 전착된 바나듐 산화물은 결정성이 낮고 전착된 양이 상대적으로 적기 때문에 그래핀과 Ti-폼에 비해 작은 피크가 나

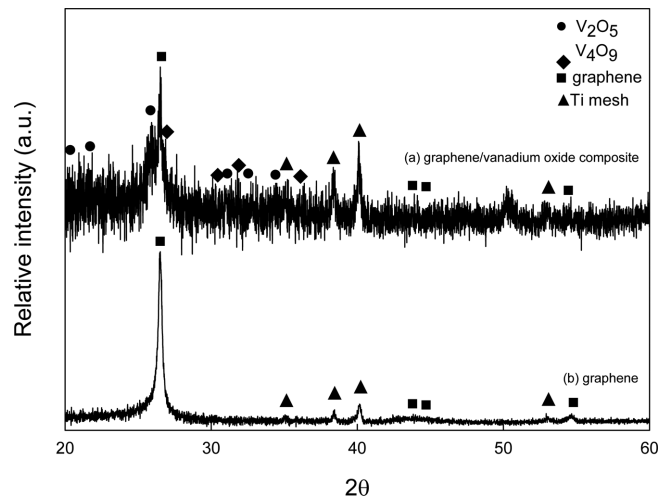


Fig. 1. XRD patterns of (a) graphene and (b) graphene/vanadium oxide composition.

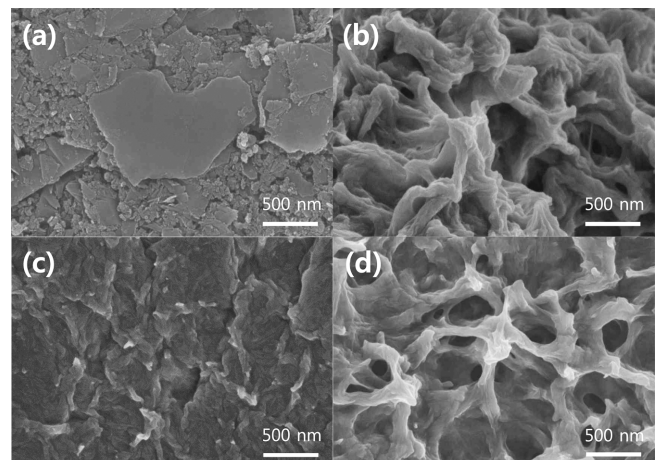


Fig. 2. SEM images of (a) graphene, (b) vanadium oxide on Ti mesh, graphene/vanadium oxide composites with (c) 2000 s and (d) 4000 s of the electrodeposition time.

타난다. 회절 패턴 분석 결과 20.3°, 21.7°, 26°, 31°, 32.3°, 34.4°에서의 피크는 Shcherbinaite 상의 V₂O₅에 의한 피크이고, 26.8°, 30.5°, 31.8°, 35.8°에서의 피크는 V₄O₉에 의한 피크이다.

바나듐 산화물의 전착은 그래핀으로 코팅된 전극의 표면에서 일어난다. 판상 형태의 그래핀은 Fig. 2(a)에서 보여 지는 것처럼 표면이 매끄럽고 전도도가 높아 전극 표면에 바나듐 산화물의 전착을 증진시킨다. 그래핀 코팅을 하지 않은 Ti-폼 전극에 4000초 동안 전착시킨 바나듐 산화물의 형태가 Fig. 2(b)에 나타나 있다. 바나듐 산화물이 약 100 nm 직경의 나노로드가 비교적 조밀하게 형성되었다. 바나듐 산화물 나노로드는 Ti-폼 보다 그래핀에 전착되었을 때 더 성긴 형태를 띤다. Fig. 2(c)와 (d)의 경우 바나듐 산화물 전착시간이

각각 2000초와 4000초의 전극표면이고 초기에는 망상구조를 이루지 못하지만 전착이 진행됨에 따라 바나듐 산화물이 나노 단위의 기공이 있는 망상 구조로 성장하는 것을 확인할 수 있다. 나노단위의 망상구조를 갖는 그래핀-바나듐 산화물 복합체는 전극과 전해질의 계면 접촉을 향상시켜 전하를 저장하는데 영향을 미친다[12]. 따라서 기공이 많은 표면을 갖는 그래핀-바나듐 산화물 복합체가 정전용량 면에서 EC 전극의 적용에 유리할 것으로 예상된다.

Fig. 3은 그래핀 파우더와 4000초 동안 전착을 한 그래핀-바나듐 산화물 복합체 전극의 결합에너지를 나타내는 XPS 결과이다. Fig. 3(a)는 그래핀의 C1s 스펙트럼으로 284.5 eV에서 그래핀의 C-C 결합에 의한 피크가 나타난다. 그래핀은 탄소원자들이 2차원 상에서 육각형의

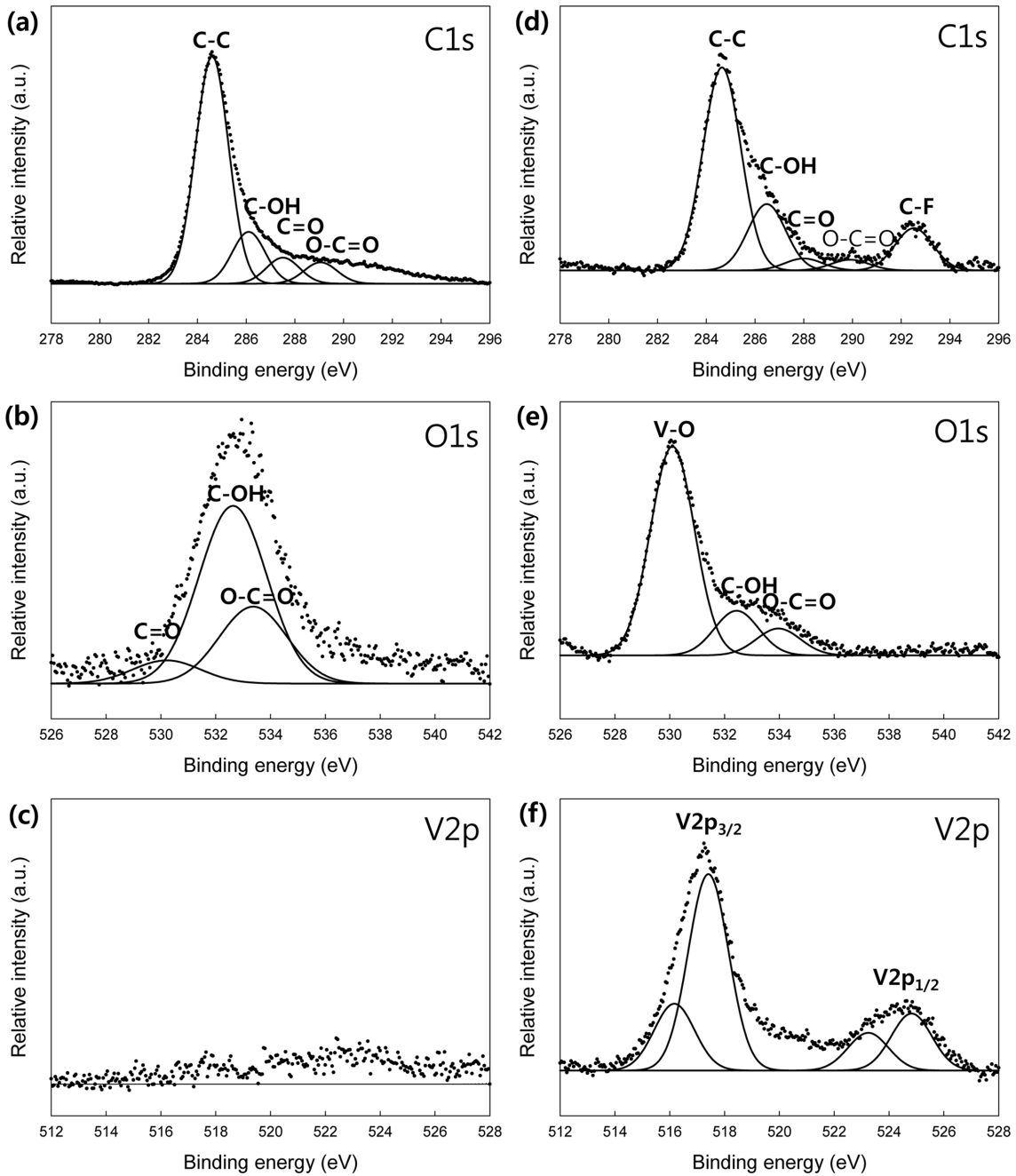


Fig. 3. (a) C 1s, (b) O 1s and (c) V 2p XPS spectra of graphene. (d) C 1s, (e) O 1s and (f) V 2p XPS spectra of graphene oxide/vanadium oxide composite.

배열을 이루는 구조이므로 주로 C-C 결합으로 이루어졌고 이외에 반응이 일어날 수 있는 약간의 기능이 존재하여 C-O, C=O, O-C=O 결합이 286 eV, 287.5 eV, 289 eV에서 나타나며 비율은 C-C 결합이 1일때 각각 0.23, 0.11, 0.09이다[17]. 그래핀의 O1s 스펙트럼에서는 530 eV, 532 eV, 533.3 eV에서 C=O, C-O, O-C=O 결합을 나타내는 피크가 관찰되었다[18]. 전착 공정 후 C1s 스펙트럼인 Fig. 3(d)에서 바인더에 의한 C-F(290.5 eV) 피크가 나타나고 C=O, O-C=O 결합은 바나듐 산화물이 전착되는 과정에서 그래핀 표면의 산소기능기가 이용되어 비율이 낮아졌다[12]. 전극표면에 바나듐 산화물이 생성된 것을 Fig. 3(e)에서 확인할 수 있다. 전착 공정 후의 O1s 스펙트럼에서 530 eV에서의 피크가 눈에 띄게 증가함을 볼 수 있는데 이는 V-O 결합의 피크가 C=O 결합과 인접하게 위치하기 때문이다[19]. 바나듐은 +2, +3, +4, +5가의 다양한 산화수를 가지며 앞서 XRD 결과와 같이 V2p 스펙트럼인 Fig. 3(f)에 V⁵⁺와 V⁴⁺ 피크를 확인할 수 있다[20]. V2p_{1/2}와 V2p_{3/2}에 해당하는 V⁵⁺의 피크는 524.7 eV와 517.4 eV이며 V⁴⁺는 523.2 eV와 516.3 eV이다[12,20]. V⁵⁺와 V⁴⁺가 각각 72%와 28%의 비율로 존재하는 것을 확인하였다.

Fig. 4는 전착시간에 따른 전극의 CV 곡선과 이로부터 계산된 정전용량이다. 1 M KCl 수용액을 전해질로 하는 3전극 셀에서 -0.2~0.7 V vs Ag/AgCl의 전위범위에서 주사속도 20 mV/s로 CV를 측정

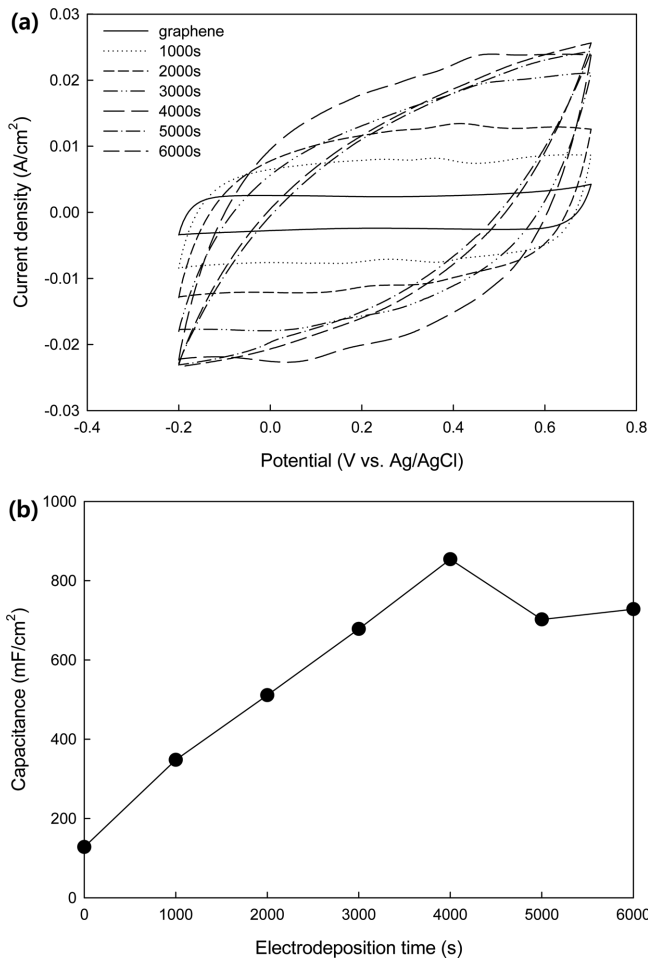


Fig. 4. (a) CV curves of graphene and graphene/vanadium oxide composite with a variation of the deposition time, (b) Effect of the electrodeposition time on the specific capacitance in 1 M KCl at 20 mV/s scan rate.

하였다. 전착 전의 그래핀은 사각형 모양에 가까운 순환전위전류 곡선으로 전기이중층 커패시터 거동을 보이고 있다. 전착이 진행됨에 따라 CV 곡선의 형태는 사각형을 벗어나며 이에 따라 바나듐 산화물이 전착된 전극은 전기이중층 커패시터 거동뿐만 아니라 전류밀도가 증가한 구간에서 faradaic 산화환원반응에 의한 유사 커패시터 거동 또한 보인다. SEM 사진에서 확인하였듯이 전착이 진행됨에 따라 바나듐 산화물이 망상구조를 형성하여 전극과 전해질 계면의 접촉을 향상시켜 전착시간 4000초까지 정전용량이 증가하였다. 전착된 양이 과도해지면 전착된 바나듐 산화물이 용해되거나 입자 크기가 증가하고 덩어리를 형성하면서 전극으로부터 탈리되는 현상이 나타나며, 또한 전극저항이 증가하게 되어 정전용량이 감소하게 된다[16]. 이에 따라 전착이 4000초 이상 지속되면 용량 감소가 야기되었다. CV 곡선에서 얻은 전하량(Q)으로 다음 식과 같이 정전용량을 구한다.

$$C = \frac{1}{2\Delta VA} \int_{initial}^{final} \frac{|j|}{dV/dt} = \frac{Q}{\Delta VA} \quad (4)$$

$V_{initial/final}$ 는 CV 곡선의 시작/종료 전위, $|j|$ 는 주어진 전위에서의 순간 전류, A는 전극의 면적, dV/dt 는 주사속도, ΔV 는 측정 전위범위를 의미한다. 전착시간 2000초와 4000초, 6000초일 때 정전용량은 각각 511 mF/cm², 854 mF/cm², 728 mF/cm²로 전착시간이 4000초가 될 때까지 전착된 바나듐 산화물에 의한 유사 커패시터 거동이 증가하여 정전용량이 증가한다. 전극과 전해질의 접촉계면에서 이온이 내부의 바나듐 산화물까지 도달하지 않아 반응에 참여하는 산화물이 증가 할수록 정전용량은 감소한다. 그래핀에 전착된 바나듐 산화물의 다공성 구조는 이온이동을 용이하게 하여 이온확산 저항을 감소시켜 전극의 성능을 향상시킨다.

용량이 가장 우수한 것으로 나타난 전착시간 4000초의 그래핀-바나듐 산화물 전극을 주사속도를 변화시켜 측정한 CV 곡선을 Fig. 5에 나타냈다. 주사속도에 따른 CV 곡선은 바나듐 산화물 안에서의 K⁺ 이온의 확산속도에 영향을 받는다[21]. 전류밀도가 높으면 나노 단위의 구조사이에서 K⁺ 이온의 삽입, 탈리와 같은 faradaic 반응에 의해 용량이 발현되고 이에 따라 측정된 전위범위 내에서 뚜렷한 산화환원 피크가 나타나지 않았다. CV 곡선은 낮은 주사속도인 5 mV/s에서 가장 사각형에 가까운 형태를 보이고, 이는 전위범위에서 일정한 속도로 충방전이 가능함을 나타낸다[22]. 5 mV/s에서 그래핀-바나듐

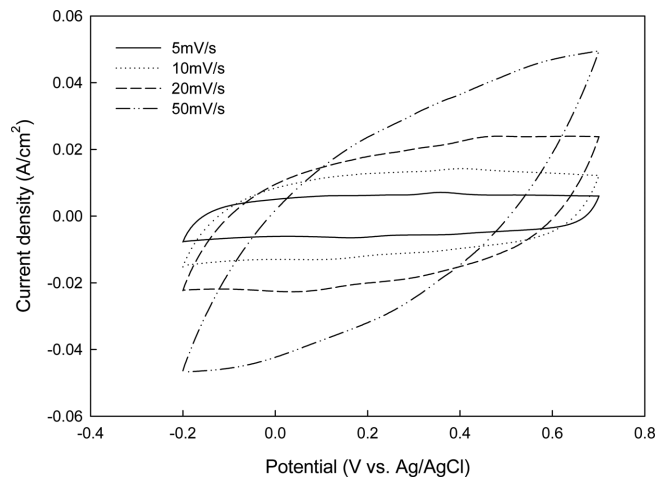


Fig. 5. CV curves of the graphene/vanadium oxide composite with a variation of scan rate in 1 M KCl.

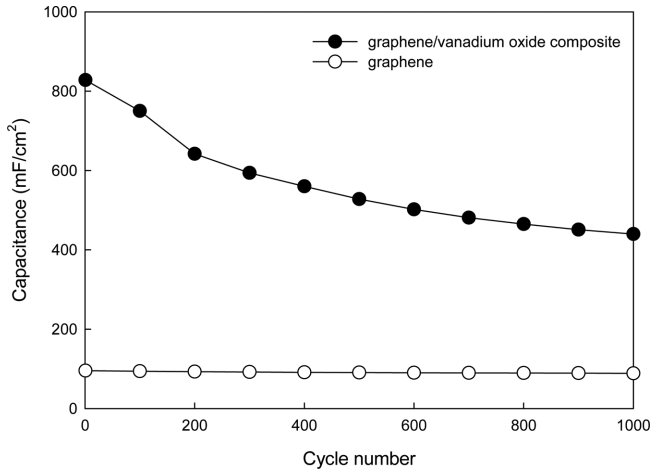


Fig. 6. Cycling performance of graphene and graphene/vanadium oxide composite in 1 M KCl at 20 mV/s scan rate.

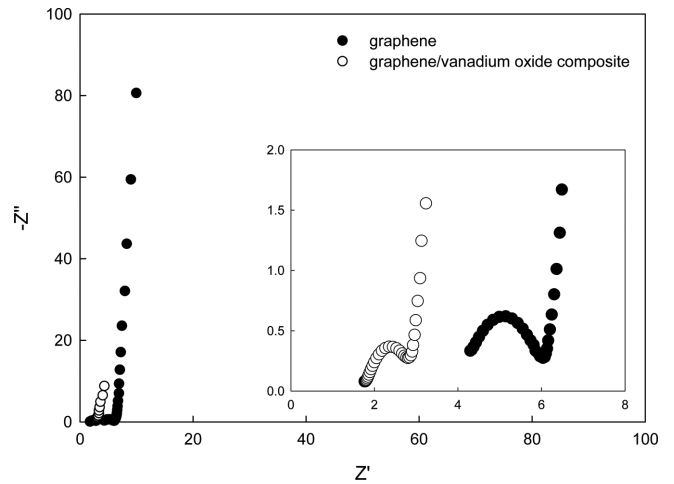


Fig. 7. AC impedance plot in frequency range of 0.01 Hz-50 kHz for graphene and graphene/vanadium oxide composite in 1 M KCl.

산화물 복합체 전극의 용량은 1099 mF/cm²이고 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s에서 각각 1076 mF/cm², 854 mF/cm², 705 mF/cm²이다. 주사 속도가 높으면 K⁺ 이온의 확산에 제한을 받아 겉 표면의 활물질만이 전하저장에 이용된다. 반면 낮은 주사속도에서는 전하 저장에 참여하는 활성 표면이 증가하여 주사속도에 따라 용량의 차이가 생긴다.

Fig. 6은 그래핀과 그래핀-바나듐 산화물 복합체 전극의 수명 특성을 조사하기 위해 1 M KCl 수용액에서 20 mV/s의 주사속도로 측정된 CV 곡선으로 계산한 정전용량을 나타낸 것이다. 그래핀은 1000회 충방전 후에 초기 용량 95.6 mF/cm²의 93%에 해당하는 88.9 mF/cm²이 유지되는 우수한 수명특성을 가진다. 그래핀은 전기 이중층 커패시터 거동을 하여 높은 용량 유지율을 보이며 전도도가 높아 바나듐 산화물의 전착이 잘 이루어지므로 전극의 성능에 큰 영향을 미친다. 그래핀-바나듐 산화물 복합체의 경우 100회 충방전 후에 초기용량의 91%를 유지하지만 1000회 충방전 후 초기용량의 53%만 유지되어 440 mF/cm²의 정전용량이 계산되었다. 이는 전극 표면에 전착된 바나듐 산화물이 K⁺ 이온의 이동에 의해 손상되어 유사 커패시터 거동이 변하기 때문이다[23].

Fig. 7은 주파수 범위 0.01 Hz-50 kHz 내에서 그래핀 코팅 전극과 그래핀-바나듐 산화물 복합체 전극을 측정된 Nyquist 플롯을 나타내고 있다. 두 플롯 모두 고주파영역에서 하나의 반원을 갖고, 저주파영역에서 가파른 직선을 갖는다. 고주파영역에서 반원의 Z축 절편은 전해액 저항(R_s)을 나타낸다. 그래핀은 표면에 작용기가 적기 때문에 수계 전해질에서 접촉 저항이 크지만 바나듐 산화물이 전착된 후 전해액 저항이 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 고주파영역에서 반원의 지름은 전극과 전해질 계면에서의 전하이동 저항(R_{CT})을 나타내며 전착 공정 이후에 감소한 것을 확인할 수 있다. 전착된 바나듐 산화물의 나노 구조는 넓은 표면적으로 K⁺ 이온의 확산을 돕기 때문에 전극 반응 속도를 증진시킨다[12]. 따라서 그래핀-바나듐 산화물 복합체 전극의 전하이동 저항이 매우 낮아서 전극/계면 사용성이 우수하게 유지됨을 알 수 있다. 저주파수영역에서 Warburg 임피던스에 해당하는 직선형 스펙트럼으로 전해질에서의 이온 확산 거동을 확인할 수 있다. Fig. 7의 우측 하단에 확대된 그래프에서 나타나듯 전착 후의 전극은 더 가파른 기울기가 나타나며 더 우수한 전기적 특성을 보이는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 표면적이 넓고 전도성이 좋은 그래핀에 Chronoamperometry 방법으로 0.5 M VOSO₄ 수용액에서 나노 단위의 망상구조를 갖는 바나듐 산화물을 전착하여 그래핀-바나듐 산화물 복합체를 제조하였다. 전착 시간은 전착된 바나듐 산화물의 표면 형상과 결정성에 중요한 요인으로 작용했다. 나노 단위의 표면 형상은 SEM 이미지를 통해 확인했고, XPS와 XRD를 통해서 전착 조건에 따른 전극 표면의 특성 변화를 분석했다. 그래핀-바나듐 산화물 복합체의 전기화학적 특성평가 결과 854 mF/cm² (20 mV/s)의 용량을 나타내었고 1000회 충방전 후에도 440 mF/cm²의 정전용량을 유지했다. 그래핀 표면에 바나듐 산화물의 전착이 진행되면서 바나듐 산화물의 망상구조가 성장하였고 정전용량이 증가하였다. 과도한 바나듐 산화물의 전착은 입자 크기가 증가하고 전착된 바나듐 산화물이 전극으로부터 탈리되거나 산화물의 전착에 따른 저항이 증가하여 정전용량이 감소하게 된다. 이에 따라 바나듐 산화물의 구조적 특성 및 전착량이 전기화학적 특성의 중요한 요인으로 보인다.

감 사

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다(No. 2012R1A2A2A02046367). 이 논문은 2014학년도 충북대학교 연구년제 지원에 의하여 연구되었습니다.

References

- Choi, B. G., Huh, Y. S. and Hong, W. H., "Electrochemical Characterization of Porous Graphene Film for Supercapacitor Electrode," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(4), 754-757(2012).
- Reddy, R. N. and Reddy, R. G., "Porous Structured Vanadium Oxide Electrode Material for Electrochemical Capacitors," *J. Power Sources*, **156**(2), 700-704(2006).
- Ghosh, A., Ra, E. J., Jin, M., Jeong, H., Kim, T. H., Biswas, C. and Lee, Y. H., "High Pseudocapacitance from Ultrathin V₂O₅ Films

- Electrodeposited on Self Standing Carbon Nanofiber Paper," *Adv. Funct. Mater.*, **21**(13), 2541-2547(2011).
- Fang, W., "Synthesis and Electrochemical Characterization of Vanadium Oxide/Carbon Nanotube Composites for Supercapacitors," *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**(30), 11552-11555 (2008).
 - Toupin, M., Bélanger, D., Hill, I. R. and Quinn, D., "Performance of Experimental Carbon Blacks in Aqueous Supercapacitors," *J. Power Sources*, **140**(1), 203-210(2005).
 - Frackowiak, E., Khomenko, V., Jurewicz, K., Lota, K. and Beguin, F., "Supercapacitors Based on Conducting Polymers/Nanotubes Composites," *J. Power Sources*, **153**(2), 413-418(2006).
 - Kim, Y. I., Yoon, J. K., Kwon, J. S. and Ko, J. M., "Supercapacitive Properties of a Hybrid Capacitor Consisting of Co-Mn Oxide Cathode and Activated Carbon Anode," *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**(4), 440-443(2010).
 - Galizzioli, D., Tantarini, F. and Trasatti, S., "Ruthenium Dioxide: A New Electrode Material. I. Behaviour in Acid Solutions of Inert Electrolytes," *J. Appl. Electrochem.*, **4**(1), 57-67(1974).
 - Cheng, Q., Tang, J., Ma, J., Zhang, H., Shinya, N. and Qin, L., "Graphene and Nanostructured MnO₂ Composite Electrodes for Supercapacitors," *Carbon*, **49**(9), 2917-2925(2011).
 - Bonso, J. S., Rahy, A., Perera, S. D., Nour, N., Seitz, O., Chabal, Y. J., Balkus, K. J., Ferraris, J. P. and Yang, D. J., "Exfoliated Graphite Nanoplatelets-V₂O₅ Nanotube Composite Electrodes for Supercapacitors," *J. Power Sources*, **203**, 227-232(2012).
 - Zhou, X., Cui, C., Wu, G., Yang, H., Wu, J., Wang, J. and Gao, G., "A Novel and Facile Way to Synthesize Vanadium Pentoxide Nanospikes as Cathode Materials for High Performance Lithium Ion Batteries," *J. Power Sources*, **238**, 95-102(2013).
 - Zhou, X., Wu, G., Gao, G., Cui, C., Yang, H., Shen, J., Zhou, B. and Zhang, Z., "The Synthesis, Characterization and Electrochemical Properties of Multi-wall Carbon Nanotube-induced Vanadium Oxide Nanosheet Composite as a Novel Cathode Material for Lithium Ion Batteries," *Electrochim. Acta*, **74**, 32-38(2012).
 - Pan, A., Zhang, J., Nie, Z., Cao, G., Arey, B. W., Li, G., Liang, S. and Liu, J., "Facile Synthesized Nanorod Structured Vanadium Pentoxide for High-rate Lithium Batteries," *J. Mater. Chem.*, **20**(41), 9193-9199(2010).
 - Mai, L., Xu, L., Han, C., Xu, X., Luo, Y., Zhao, S. and Zhao, Y., "Electrospun Ultralong Hierarchical Vanadium Oxide Nanowires with High Performance for Lithium Ion Batteries," *Nano letters*, **10**(11), 4750-4755(2010).
 - Kong, L., Liu, M., Lang, J., Liu, M., Luo, Y. and Kang, L., "Porous Cobalt Hydroxide Film Electrodeposited on Nickel Foam with Excellent Electrochemical Capacitive Behavior," *Journal of Solid State Electrochemistry*, **15**(3), 571-577(2011).
 - Potiron, E., Le Gal La Salle, A., Verbaere, A., Piffard, Y. and Guyomard, D., "Electrochemically Synthesized Vanadium Oxides as Lithium Insertion Hosts," *Electrochim. Acta*, **45**(1), 197-214(1999).
 - Jeong, K. H. and Jeong, S. M., "Enhanced Capacitance of Unexfoliated Graphite Oxide by Coupled Electro-deoxidation/functionalization in An Alkali Solution," *Electrochim. Acta*, **108**, 801-807 (2013).
 - Meier, R. J. and Pijpers, A., "Oxygen-induced Next-nearest Neighbour Effects on the C1s-levels in Polymer XPS-spectra," *Theoretica. Chimica. Acta.*, **75**(4), 261-270(1989).
 - Choi, J., "The Surface Properties of Vanadium Compounds by X-ray Photoelectron Spectroscopy," *Appl. Surf. Sci.*, **148**(1), 64-72 (1999).
 - Silversmit, G., Depla, D., Poelman, H., Marin, G. B. and De Gryse, R., "Determination of the V2p XPS Binding Energies for Different Vanadium Oxidation States (V₅ to V₀)," *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **135**(2), 167-175(2004).
 - Toupin, M., Brousse, T. and Bélanger, D., "Influence of Microstructure on the Charge Storage Properties of Chemically Synthesized Manganese Dioxide," *Chem. Mater.*, **14**(9), 3946-3952(2002).
 - Lao, Z. J., Konstantinov, K., Tournaire, Y., Ng, S. H., Wang, G. and Liu, H. K., "Synthesis of Vanadium Pentoxide Powders with Enhanced Surface-area for Electrochemical Capacitors," *J. Power Sources*, **162**(2), 1451-1454(2006).
 - Li, J., Chang, K. and Hu, C., "A Novel Vanadium Oxide Deposit for the Cathode of Asymmetric Lithium-ion Supercapacitors," *Electrochem. Commun.*, **12**(12), 1800-1803(2010).