

# 磁控溅射制备 MoON 薄膜电极及其电化学储能性质

万志鑫, 余 威, 张敏轩, 徐 格, 冒爱琴

(安徽工业大学材料科学与工程学院, 先进金属材料绿色制造与表面技术教育部重点实验室, 马鞍山 243002)

**摘要** 采用磁控溅射法制备了具有梯度氧含量的 MoON 薄膜材料, 研究了制备过程中  $N_2/O_2$  分压对 MoON 薄膜微观结构、晶型、化学键合、导电性以及电化学储能性质的影响. 结果表明, 在优化氧含量下, 当  $Ar/N_2/O_2$  的流量(sccm)比为 240:50:10 时, MoON 薄膜电极材料展现出最优的电化学储能性质, 在 1 mol/L  $Na_2SO_4$  溶液中, 其面积比电容从纯 MoN 薄膜电极的 134 mF/cm<sup>2</sup> 提升至 211 mF/cm<sup>2</sup>, 增加了 57.5%, 而且具有优异的循环稳定性, 在充放电 10000 次之后电容量没有衰减.

**关键词** MoON 薄膜; 磁控溅射; 薄膜电极; 电化学储能性质

中图分类号 O646 文献标志码 A doi: 10.7503/cjeu20250220

## Magnetron-Sputtered MoON Thin Film Electrode for High-performance Electrochemical Energy Storage

WAN Zhixin\*, YU Wei, ZHANG Minxuan, XU Ge, MAO Aiqin\*

(Key Laboratory of Green Fabrication and Surface Technology of Advanced Metal Materials, Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002, China)

**Abstract** MoON thin films with gradient oxygen content were prepared by magnetron sputtering. The effects of  $N_2/O_2$  partial pressures during the preparation process on the microstructure, crystallinity, chemical bonding, electrical conductivity and electrochemical energy storage performance of MoON thin film electrodes were studied. The results reveal that when the flow rate (sccm) ratio of  $Ar/N_2/O_2$  is 240:50:10, the MoON thin-film electrode exhibits the optimal energy storage performance. In a 1 mol/L  $Na_2SO_4$  solution, its capacitance per unit area increases from 134 mF/cm<sup>2</sup> (pure MoN thin-film electrode) to 211 mF/cm<sup>2</sup>, with an increase of 57.5%. Moreover, it has excellent cycle stability with no capacitance retention decay after 10000 charge and discharge cycles.

**Keywords** MoON film; Magnetron sputtering; Thin film electrode; Electrochemical energy storage property

随着可再生能源及电动汽车产业的快速发展, 高效、快速储能器件的需求急剧增长, 催生了能够弥合传统电池与电容器性能鸿沟的超级电容器<sup>[1,2]</sup>. 凭借自身高功率密度、毫秒级充放电速率、宽温域适应性及超长循环寿命等核心优势, 超级电容器成为储能领域的热点研究对象<sup>[3,4]</sup>. 过渡金属氮化物 (Transition metal nitrides, TMNs, 如 TiN, VN, MoN) 具有类金属级高电导率、优异化学稳定性与潜在高比电容特性, 能克服传统金属化合物导电性不足的问题, 且可规避导电聚合物能量/功率密度低的缺陷, 是极具应用潜力的高性能电极材料的类别之一<sup>[5-9]</sup>.

收稿日期: 2025-08-04. 网络首发日期: 2025-10-17.

联系人简介: 万志鑫, 女, 博士, 讲师, 主要从事功能薄膜材料与器件方面的研究. E-mail: wanzhx@ahut.edu.cn

冒爱琴, 女, 博士, 副教授, 主要从事高熵材料的制备及在能量储存中应用方面的研究. E-mail: maoaiqinmaq@163.com

基金项目: 安徽省高校科研项目(批准号: RZ2400002951)资助.

Supported by the Natural Science Research Project of Anhui Provincial Educational Committee, China(No.RZ2400002951).

早期研究揭示了TMNs作为电极材料的潜力。如,1998年,Liu等<sup>[10]</sup>首次报道了采用化学气相沉积(CVD)法制备的Mo<sub>2</sub>N和MoN薄膜电极材料,研究显示,γ-Mo<sub>2</sub>N在1 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>电解液中的比电容可达172 F/g,其数量级与贵金属RuO<sub>2</sub>相当,展现出该类材料在替代金属氧化物方面可能的应用前景。然而,后续研究认识到,MoN类材料的实际应用面临一个主要挑战:其较窄的电化学稳定窗口(可逆电容行为电位窗口仅约0.6 V),远低于RuO<sub>2</sub>(约1.2 V),导致由其组装的超级电容器器件的能量密度偏低,限制了其在高能量密度超级电容器中的发展。为了全面提升TMNs的综合电化学性能,研究者从材料体系与制备工艺等多方面进行了探索。在提升比电容方面,Shah等<sup>[11]</sup>通过不同前驱体[MoCl<sub>5</sub>或Mo(NMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]与氨反应合成了立方γ-Mo<sub>2</sub>N和六方δ<sub>1</sub>-MoN。其中,通过热解氯亚胺前驱体并经500 °C退火得到的δ<sub>1</sub>-MoN,其在0.5 mol/L K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>电解液、2 mV/s扫描速率下,比电容可达275 F/g。但在高扫描速率下电容衰减显著,表明其速率性能有待改进。为了克服单一材料的局限,Wen等<sup>[12]</sup>采用水热/氨化两步法成功制备了MoN/氮掺杂石墨烯片复合材料。该材料在有机电解液[1 mol/L LiPF<sub>6</sub>/碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二乙酯(DEC)]中比电容高达422 F/g(电流密度0.05 A/g),且循环900次后容量保持率仍超80%,展现了复合策略的有效性。此外,工艺参数对TMNs薄膜的结构与性能具有决定性影响。Chen等<sup>[13]</sup>系统研究了沉积温度、氮分压及时间对CVD法制备γ-Mo<sub>2</sub>N薄膜性能的调控作用。研究发现,在优化条件下(氮浓度占比35%,沉积温度400 °C,沉积时间1 h)可获得组织致密且具有(111)择优取向的薄膜,其体积比电容高达722 F/cm<sup>3</sup>,凸显了微观结构调控对实现高体积能量密度的关键作用。

为了突破TMNs电极材料的性能瓶颈,可通过组分设计(如异质元素掺杂)、结构调控(如纳米化)、复合策略(如构建纳米复合材料)及工艺优化等方法实现多维度协同创新<sup>[6,14,15]</sup>。其中,在组分设计方面,引入氧(O)、磷(P)、硼(B)等异质元素可精准调控材料电子结构与表面化学环境,并且通过优化能带结构增强电导率,诱导晶格畸变扩大离子扩散通道<sup>[16-20]</sup>。其中,氧掺杂具有多重增效机制:通过形成混合价态以增加电化学活性位点,提升材料亲水性加速电解质界面传输<sup>[21,22]</sup>。通过部分替代晶格N形成稳定M—O—N(M:金属)键合,显著强化结构稳定性。在制备工艺方面,磁控溅射技术因其独特优势成为发展无黏结剂电极的关键路径,通过调控反应气体(N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar)比例可实现不同梯度O浓度与化学态精确控制。此外,磁控溅射技术所制备的薄膜材料兼具致密均匀性、低内应力及强膜基结合力,可有效提升电极材料的循环稳定性。更重要的是,可直接在集流体(Si/金属箔)上沉积,避免导电添加剂的使用,最大限度提升体积能量密度<sup>[23-26]</sup>。

基于此,本文采用磁控溅射技术制备具有梯度O含量的MoON薄膜,实现了成分可控、高附着力的薄膜材料的制备,并且通过对O含量的梯度调控优化电子导电性与表面反应动力学;研究了溅射气体分压比对薄膜组分、微观结构、晶型演变、导电特性及电化学储能性质的调控规律,为开发高效稳定薄膜电容器电极材料提供了新思路。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

无水乙醇和丙酮,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;钼(Mo)靶和铬(Cr)靶,纯度99.9%,漳州市合琦靶材科技有限公司;硅片(电阻率0.001~0.005 Ω·cm),浙江立晶电子有限公司;氮气(N<sub>2</sub>)、氧气(O<sub>2</sub>)和氩气(Ar),纯度99.999%,南京特种气体有限公司。

BY100型磁控溅射镀膜机,辽宁北宇真空有限公司;FEI Nova 430型扫描电子显微镜(SEM),美国FEI公司;D8 Advance型X射线衍射仪(XRD),德国Bruker公司;Escalab 250 Xi型X射线光电子能谱仪(XPS),美国赛默飞世尔科技有限公司;CHI 760E型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司。

### 1.2 实验过程

1.2.1 MoN和MoON薄膜电极的制备 采用磁控溅射镀膜机在导电硅衬底上沉积薄膜电极材料。首先进行衬底预处理,依次进行湿法清洗(丙酮、无水乙醇及去离子水各超声10 min),并用压缩氮气吹干,随后转移至沉积腔室中,进行Ar等离子体刻蚀(气压1 Pa,偏压-800 V,时间10 min),以去除表面污染

物。在沉积过程中,使用高纯 $N_2$ 和 $O_2$ 作为反应气体, $Ar$ 气作为溅射气体,其流量均以 $sccm(1\text{ sccm}=1\times 10^{-3}\text{ L/min})$ 为单位进行控制和计量。为了增强膜基结合力,采用 $Cr$ 靶在衬底上沉积 $300\sim 400\text{ nm}$ 厚的 $CrN$ 过渡层,随后采用 $Mo$ 靶进行 $MoN$ 或 $MoON$ 薄膜的沉积。 $MoN$ 薄膜制备时 $Ar/N_2$ 气体流量比分别为 $60:60, 120:60, 180:60, 240:60, 300:60$ ,对应样品分别记为 $M1, M2, M3, M4$ 和 $M5$ 。 $MoON$ 薄膜制备时分别在 $Ar/N_2/O_2$ 气体流量比为 $240:60:0, 240:55:5, 240:50:10, 240:45:15, 240:40:20$ 下进行沉积,对应样品分别记为 $M4, M6, M7, M8$ 和 $M9$ 。

1.2.2 电化学储能性质测试 采用电化学工作站在室温下进行电化学性能测试,在 $1\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中,分别以 $MoN$ 或 $MoON$ 活性材料为工作电极, $Ag/AgCl$ 为标准电极, $Pt$ 为对电极,进行循环伏安(CV)、恒电流充放电(GCD)和电化学阻抗(EIS)测试。CV扫描速率范围 $10\sim 500\text{ mV/s}$ ,恒电流充放电电流密度为 $0.5\sim 8.0\text{ mA/cm}^2$ ,EIS测试在开路电位下进行,频率范围为 $0.01\text{ Hz}\sim 100\text{ kHz}$ ,面积比电容( $C_a, \text{mF/cm}^2$ )通过下式计算<sup>[27]</sup>:

$$C_a = (I\Delta t)/(S\Delta U) \quad (1)$$

式中: $I(\text{mA})$ 为放电电流; $\Delta t(\text{s})$ 为放电时间; $\Delta U(\text{V})$ 为电压窗口; $S(\text{cm}^2)$ 为工作电极的表面积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $N_2$ 分压对 $MoN$ 薄膜微观结构的影响

表1、图1和图2分别展示了不同 $N_2$ 气分压下制备的 $MoN$ 薄膜的基本参数和表/截面微观结构。由图1可知,所有沉积态 $MoN$ 薄膜表面均匀连续、无大颗粒。随着 $N_2$ 气分压降低( $Ar/N_2$ 比例增大),薄膜表面形貌由团聚颗粒状( $Ar/N_2$ 流量比 $60:60$ )逐渐演变为三棱锥状( $Ar/N_2$ 流量比 $180:60$ ),并呈现疏松多孔特征[图1(A)~(C)]。截面观察表明,在相同的溅射时间下, $MoN$ 薄膜的厚度随 $N_2$ 气分压的降低而增大[图2(A)~(E)],原因在于 $Ar$ 气分压的提高增加了等离子体中 $Ar$ 的电离浓度,使沉积速率随之增大,薄膜的总厚度也会相应增加。此外,所有薄膜晶粒均呈柱状生长,晶粒尺寸随 $N_2$ 气分压降低而细化,同时薄膜内部微孔增多。这种粗糙多孔的结构有利于暴露更多的活性面积和位点,从而增强其作

Table 1 Deposition parameters of  $MoN$

Sample	Bias voltage/V	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Working pressure/Pa	Target current/A	Time/min	$Ar/N_2$ flow rate ratio
M1	100	300	0.8	5	60	60:60
M2	100	300	0.8	5	60	120:60
M3	100	300	0.8	5	60	180:60
M4	100	300	0.8	5	60	240:60
M5	100	300	0.8	5	60	300:60

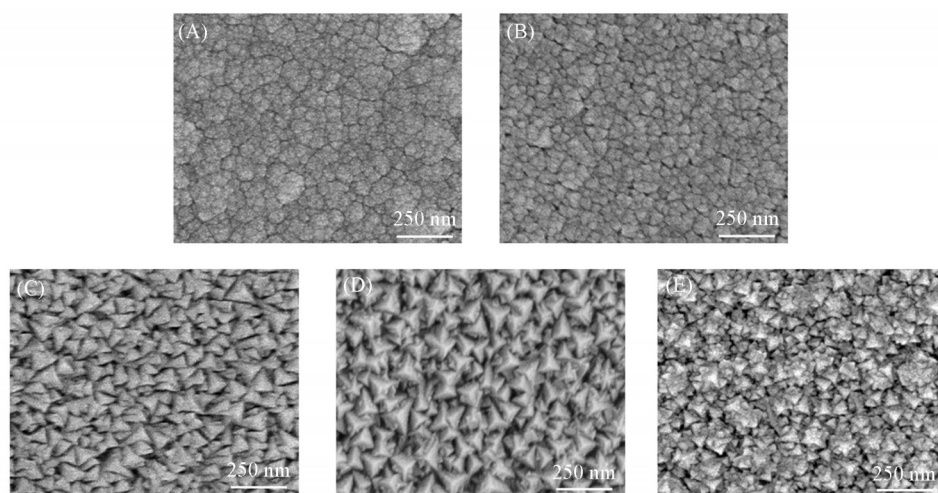


Fig. 1 SEM images(surface) of  $MoN$  thin film under different  $N_2$  partial pressures

$Ar/N_2$  flow rate ratio: (A) 60:60; (B) 120:60; (C) 180:60; (D) 240:60; (E) 300:60.

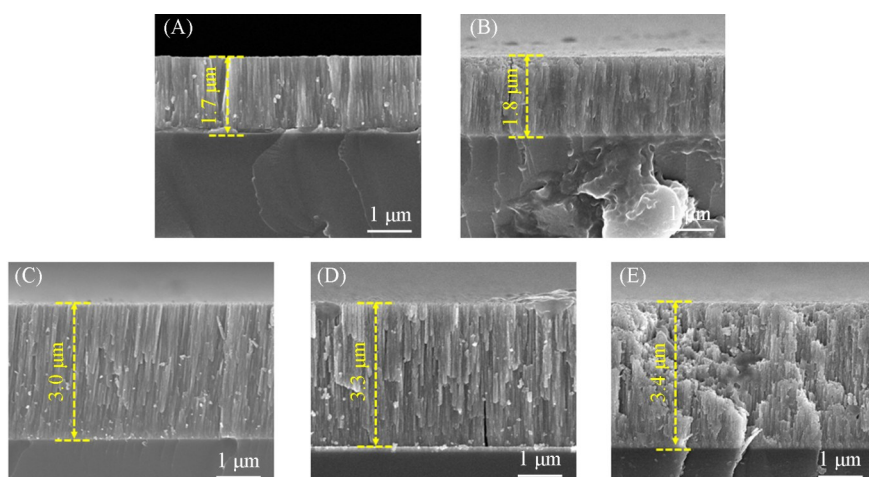


Fig. 2 SEM images(cross-section) of MoN thin film under different  $N_2$  partial pressures

Ar/ $N_2$  flow rate ratio: (A) 60:60; (B) 120:60; (C) 180:60; (D) 240:60; (E) 300:60.

为电极材料的电荷存储能力<sup>[22]</sup>.

图3(A)示出了不同 $N_2$ 气分压下制备的MoN薄膜的XRD谱图. 通过与立方MoN的标准卡片(PDF# 25-1366)比对可知, 所有薄膜均呈现立方结构, 衍射峰与PDF卡片中(111), (200), (220)和(311)晶面一一对应. 随着 $N_2$ 气分压降低, MoN薄膜的晶型保持不变, 但其衍射峰强度逐渐减弱, 表明薄膜中N空位增加致使结晶度下降<sup>[28]</sup>. XRD谱图中的结构变化与图3(B)所示的电阻率变化密切相关: 当Ar/ $N_2$ 流量比为60:60时, MoN薄膜结晶度最高, 电阻率也达到最大(约 $34.0 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ). 随着 $N_2$ 气分压降低, N空位作为施主缺陷, 通过向MoN导带提供大量自由电子<sup>[29]</sup>, 在导致结晶度减弱的同时, 也显著降低了电阻率. 当Ar/ $N_2$ 流量比为240:60时, 电阻率降至最低(约 $2.0 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ). 继续降低 $N_2$ 气分压至Ar/ $N_2$ 流量比为300:60, 样品结晶度趋于稳定, 但电阻率因结构过度多孔而略有上升(约 $5.0 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ). 这种主要由N空位贡献的低电阻率特性, 源于其对材料电子结构(金属性)的优化, 确保了电极材料所必需的优异导电性与快速的电子转移能力.

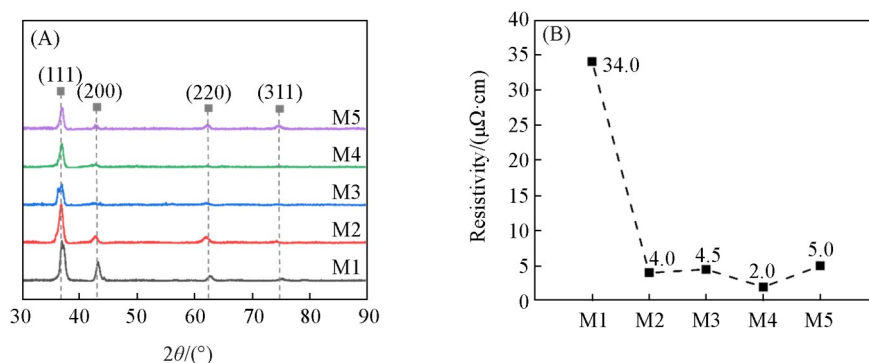
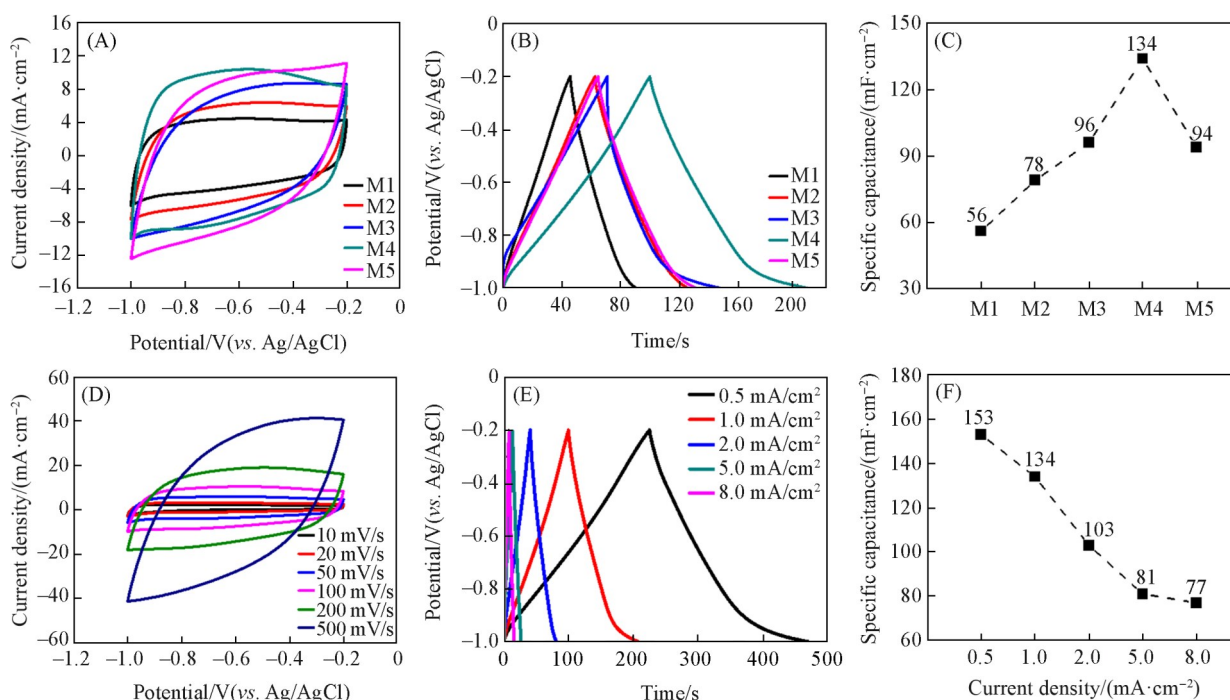


Fig. 3 XRD patterns(A) and resistivity(B) of MoN films prepared under different  $N_2$  partial pressures

## 2.2 $N_2$ 气分压对MoN薄膜电极材料电化学性能的影响

图4(A)和(B)分别给出了不同 $N_2$ 气分压条件下MoN电极材料在扫描速率为100 mV/s时的CV曲线和电流密度为 $1.0 \text{ mA/cm}^2$ 的GCD曲线. 由图可知, 在 $1 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 电解质中, 所有电极的CV曲线均呈近似矩形, GCD曲线均呈对称三角形, 表明其在中性溶液中储能机制以双电层电容为主, 且该储能机制不因 $N_2$ 气分压的变化而产生显著影响. 根据式(1)计算可得电流密度为 $1.0 \text{ mA/cm}^2$ 时的面积比电容. 如图4(C)所示, 随着 $N_2$ 气分压的降低, MoN薄膜电极的面积比电容呈先增大后减小的趋势: 当Ar/ $N_2$ 流量比为60:60(高 $N_2$ 气分压)时, 比电容为 $56 \text{ mF/cm}^2$ , 随着 $N_2$ 气分压降低至Ar/ $N_2$ 流量比为240:60时, 比电容达到峰值, 约为 $134 \text{ mF/cm}^2$ , 进一步降低 $N_2$ 气分压至Ar/ $N_2$ 流量比为300:60时, 比电容则下降为 $94 \text{ mF/cm}^2$ . 上述比电容变化趋势是微观形貌和导电性协同调控导电性的结果: (1) 如前述



**Fig. 4** Cyclic voltammetry(CV)(A), galvanostatic charge-discharge(GCD)(B) of MoN electrode materials at scan rate of 100 mV/s and current density of 1.0 mA/cm<sup>2</sup> and corresponded capacitance with different N<sub>2</sub> partial pressures(C), CV(D) and GCD curves(E) of the M4 electrode at scan rate of 10—500 mV/s, current density of 0.5—8.0 mA/cm<sup>2</sup>, the relationship between the specific capacitance value of MoN electrode materials and current density(F)

SEM结果所示,降低N<sub>2</sub>气分压将促使MoN电极材料表面形貌由团聚颗粒向三棱锥状转变,同时柱状晶细化和内部微孔增多,有利于增加电极的比表面积和活性位点暴露程度,促进电解液离子的吸附/脱附,从而使电容大幅提升;(2)XRD与电阻率结果表明,N<sub>2</sub>气分压降低导致N空位增加,电阻率从34.0 μΩ·cm急剧下降至2.0 μΩ·cm.优异的导电性确保了电子在电极材料内部的快速转移,有效支撑了双电层电荷的高效吸附.在低N<sub>2</sub>气分压下(Ar/N<sub>2</sub>流量比为300:60),比电容值之所以转而下降,其根源在于结构的过度多孔化.孔道连通性的劣化不仅减少了有效的导电与传质路径,也使部分新增的面积无法被充分利用,最终因电子/离子传输受阻导致电容性能降低<sup>[30]</sup>.

为了进一步评估性能突出的M4(Ar/N<sub>2</sub>流量比为240:60)电极材料的综合性能,对其进行了系统的电化学表征.图4(D)~(F)分别为该电极在10~500 mV/s扫描速率范围内的CV曲线、0.5~8.0 mA/cm<sup>2</sup>电流密度范围内的GCD曲线以及不同电流密度下的面积比电容.在1 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>电解液中,当电流密度为0.5 mA/cm<sup>2</sup>时,其面积比电容高达153 mF/cm<sup>2</sup>.

经不同N<sub>2</sub>气分压条件下制备的MoN薄膜电极材料的性能对比,当Ar/N<sub>2</sub>流量比为240:60时,MoN薄膜具有最优的微观结构和电化学性能.基于此,后续将在此参数条件下进行具有梯度氧含量电极的制备,并系统分析O<sub>2</sub>气分压对微观结构、晶型、导电性及电化学性能的影响规律,以获取具有最佳电化学性能的气体分压比.

### 2.3 O<sub>2</sub>气分压对MoON薄膜微观结构的影响

表2、图5和图6分别示出了不同O<sub>2</sub>气分压下制备的MoON薄膜的基本参数和表面/截面微观结构.图5示出了具有梯度O含量的MoON薄膜的表面形貌.结果表明,O元素的引入显著改变了薄膜的表面形貌,由三棱锥状转变为团聚的颗粒状.同时,薄膜表面变得更加平滑,表面粗糙度显著降低.从薄膜的截面形貌(图6)可知,O元素含量对薄膜的生长速率影响不明显,不同O含量样品的厚度均在3.0~3.5 μm范围内.在较低O<sub>2</sub>气分压(如Ar/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>流量比240:55:5)下,晶粒仍保持柱状生长特征,但当O<sub>2</sub>气分压增大(如Ar/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>流量比240:50:10)时,柱状晶生长特征消失,且原本疏松的多孔结构变得更加

Table 2 Deposition parameters of MoON with gradient O content

Sample	Bias voltage/V	Temperature/°C	Working pressure/Pa	Target current/A	Time/min	Ar/N <sub>2</sub> flow rate ratio
M4	100	300	0.8	5	120	240:60:0
M6	100	300	0.8	5	120	240:55:5
M7	100	300	0.8	5	120	240:50:10
M8	100	300	0.8	5	120	240:45:15
M9	100	300	0.8	5	120	240:40:20

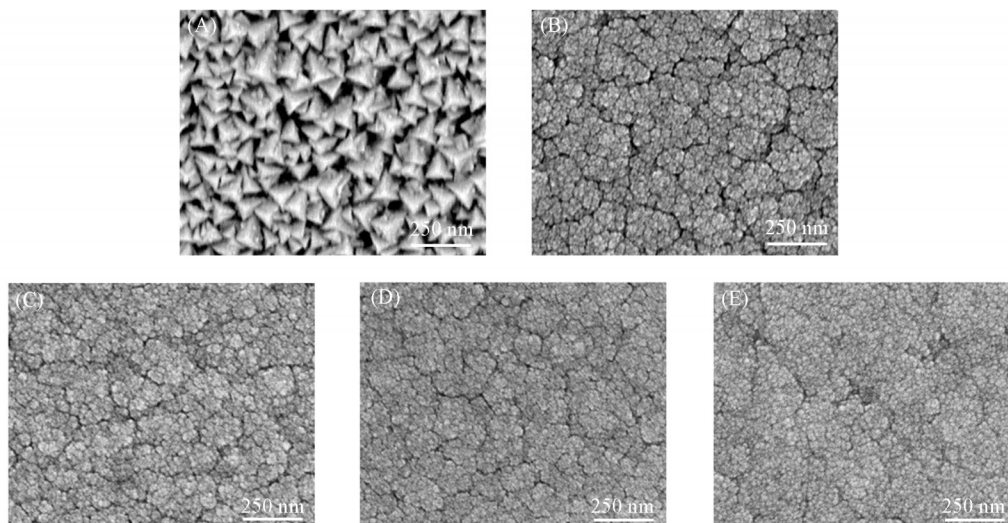


Fig. 5 SEM images(surface) of MoON thin film under different O<sub>2</sub> partial pressures

Ar/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> flow rate ratio: (A) 240:60:0; (B) 240:55:5; (C) 240:50:10; (D) 240:45:15; (E) 240:40:20.

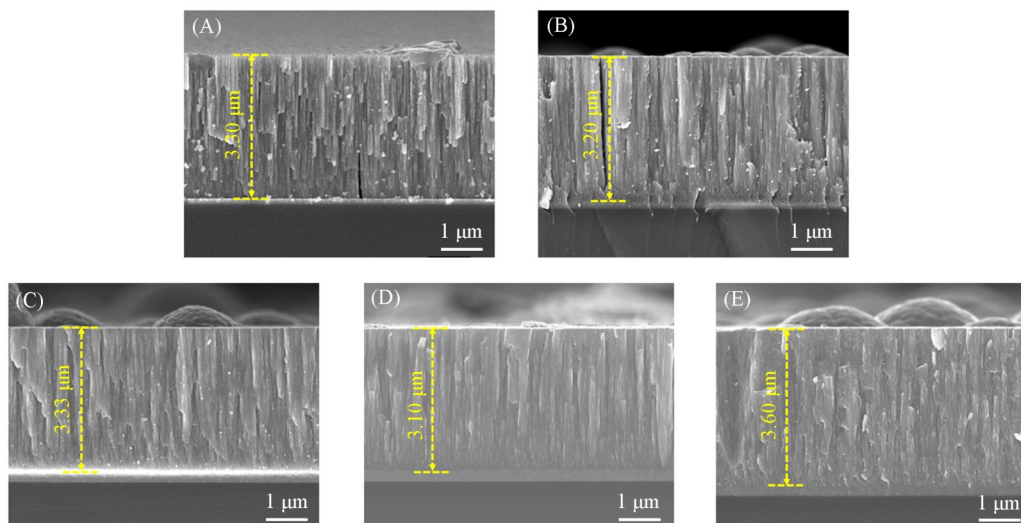


Fig. 6 SEM images(cross-section) of MoON thin film under different O<sub>2</sub> partial pressures

Ar/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> flow rate ratio: (A) 240:60:0; (B) 240:55:5; (C) 240:50:10; (D) 240:45:15; (E) 240:40:20.

致密。SEM观察结果证明了O元素的掺入强烈干扰了晶粒的定向生长,高浓度的O原子倾向于偏聚在晶界处,阻碍了晶界在垂直衬底方向的迁移(这是形成贯穿整个薄膜厚度的柱状晶的关键过程),导致柱状晶特征消失,因此,三棱锥的生长模式转变为更均匀的横向生长模式,从而形成更细小、团聚的颗粒状表面<sup>[23]</sup>。

图7示出了MoN及不同氧含量MoON薄膜的XRD谱图和电阻率分析结果。由图7(A)可见,与结晶性良好的MoN相比,氧掺入显著降低了MoON薄膜的结晶性,在较低O<sub>2</sub>气压分(Ar/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>流量比240:55:5)下,MoON(111)晶面衍射峰轻微向高角度偏移。这是由于部分O原子取代了MoN晶格中N

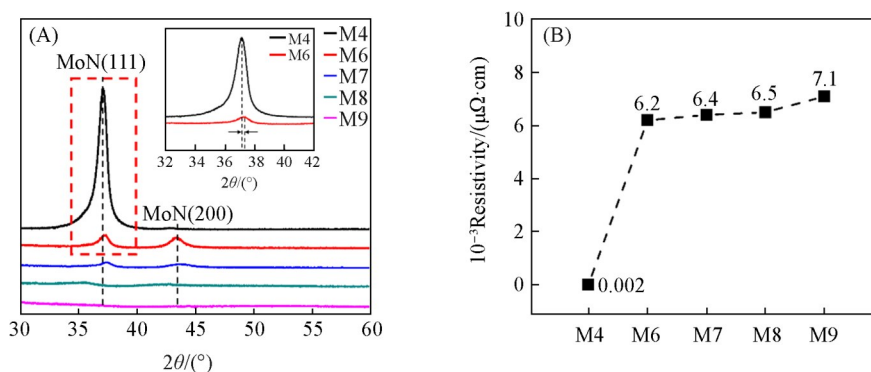
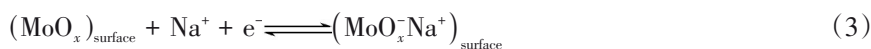


Fig. 7 XRD patterns(A) and resistivity(B) of MoON films prepared under different  $\text{O}_2$  partial pressures

原子的位置,  $\text{O}^{2-}$ 离子半径(约0.14 nm)小于 $\text{N}^{3-}$ 离子半径(约0.17 nm), 导致晶格收缩(晶格常数减小), 从而引起峰位向高角度偏移<sup>[31,32]</sup>. 随着氧含量进一步增加(Ar/ $\text{N}_2$ / $\text{O}_2$ 流量比240:45:15), 通过XRD已无法检测到明显的晶型衍射峰, 表明薄膜已呈现非晶态结构. 此外, O的掺入也导致薄膜电阻率急剧升高[图7(B)], 从MoN的 $2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 升高至MoON的 $6 \times 10^3 \sim 7 \times 10^3 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ , 增大了约3个数量级. 电阻率升高的根本原因在于氧原子(O)对氮原子(N)的替代引入了更强的电负性, 从而改变了MoN的电子结构, 显著降低了MoN的金属性. 同时, O元素的掺入破坏了晶格原有的长程有序结构, 引入的大量晶格畸变作为强烈的电子散射中心, 进一步阻碍了电子传输<sup>[33,34]</sup>.

#### 2.4 $\text{O}_2$ 气分压对MoON薄膜电极材料电化学性能的影响

图8(A)~(C)分别示出了不同 $\text{O}_2$ 气分压条件下MoON电极材料在扫描速率为100 mV/s时的CV曲线、电流密度为1.0 mA/cm<sup>2</sup>的GCD曲线以及面积比电容值. 由图可知, 在1 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 电解质中, 所有电极的CV曲线均仍然呈近似矩形, GCD曲线均呈对称三角形, 表明其储能行为仍以双电层电容为主, 且具有良好的电化学可逆性. O元素引入后, 形成部分 $\text{MoO}_x$ , 其储能机理存在两种途径<sup>[35]</sup>:



第一种是 $\text{Na}^+$ 在还原过程中, 插入范德华间隙和 $\text{MoO}_x$ 材料体中, 然后在氧化过程中再进行脱嵌[式(2)]; 第二种机制是 $\text{Na}^+$ 在 $\text{MoO}_x$ 上的表面吸附[式(3)]. 这两种机制共同参与不同价态Mo的氧化还原反应与电荷存储, 有助于提升电极材料的面积比容量<sup>[36]</sup>. 根据式(1)计算可得, 不同含氧量条件下MoON薄膜电极在电流密度为1.0 mA/cm<sup>2</sup>时的面积比电容, 由图8(C)可知, 随着 $\text{O}_2$ 气分压的增加, 比电容由MoN薄膜的134 mF/cm<sup>2</sup>增加至最高值, 约为211 mF/cm<sup>2</sup>(Ar/ $\text{N}_2$ / $\text{O}_2$ 流量比240:50:10), 进一步增加 $\text{O}_2$ 气分压, 比电容明显下降, 当Ar/ $\text{N}_2$ / $\text{O}_2$ 流量比为240:40:20时, 比电容仅有23 mF/cm<sup>2</sup>. 对于不同氧含量的MoON电极材料, 其面积比容量呈先增大后降低的趋势, 综合考虑是电极材料的组分、微观结构、导电性及储能机制共同作用的结果. 在O含量较低时, O原子部分替代N原子形成Mo—O—N或局

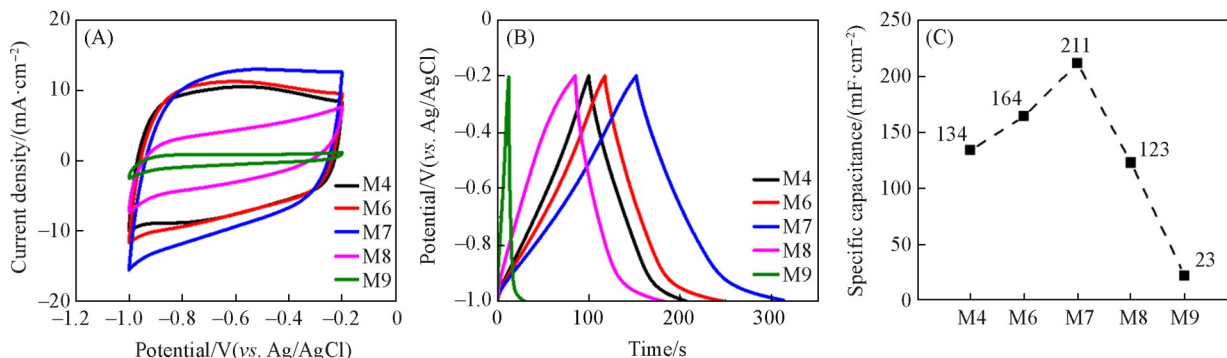


Fig. 8 CV curves(A), GCD curves(B) and specific capacitance values(C) of MoN and MoON electrode materials under different  $\text{O}_2$  partial pressures at scan rate of 100 mV/s, current density of 1.0 mA/cm<sup>2</sup>

域氧化表面,一方面增强了薄膜表面极性并引入更多的缺陷活性位点,另一方面使结构在致密化与非晶化初期扩展了电极/电解液有效接触界面,促进了离子吸附/解吸过程,从而增强了双电层电容与赝电容的协同贡献.然而,随着O含量持续增加,过量O的加入导致高电阻率 $\text{MoO}_x$ 绝缘相的显著生成,严重阻碍电子传输.此时,完全非晶化虽增加了无序度,但破坏了晶体长程有序的导电路径,且过度致密化的结构限制了电解液离子向材料深层的扩散.此外,在1 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 中性电解液中, $\text{MoON}$ 电极材料的电容反应依赖于表面氧化还原(如 $\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}^{4+}$ ).初期活性位点增加主导了电容提升,后期导电性劣化与离子传输受限则成为核心限制因素,导致总电荷存储能力下降.因此,电容变化是“活性位点增加/界面优化”与“导电性劣化/传输受限”两种效应竞争平衡的结果.

为了深入评估性能突出的M7( $\text{Ar}/\text{N}_2/\text{O}_2$ 流量比240:50:10)电极材料的综合性能,对其进行了系统的电化学性能表征.图9(A)~(D)分别示出了该电极在10~500 mV/s扫描速率范围内的CV曲线、0.5~8.0 mA/cm<sup>2</sup>电流密度范围内的GCD曲线、面积比电容值以及循环稳定性.在1 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 电解液中,在0.5 mA/cm<sup>2</sup>的电流密度下,其面积比电容高达219 mF/cm<sup>2</sup>.并且,此电极材料在5.0 mA/cm<sup>2</sup>电流密度下,进行了长达10000次后的充放电实验后(插图为10000~10005次循环时的GCD曲线),面积比电容仍具有高达近100%的保持率,其综合性能的测试结果进一步证实,M7电极材料兼具高比电容与优异的循环稳定性,充分体现了其作为高性能电极材料的应用潜力.

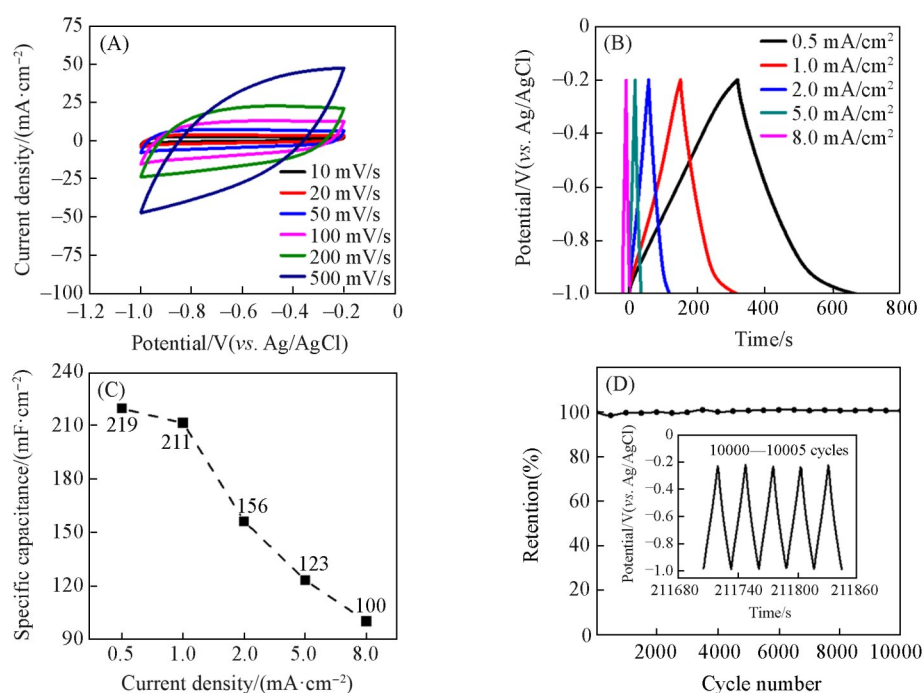


Fig. 9 CV curves(scan rate: 10—100 mV/s)(A), GCD curves(B) and specific capacitance values(C) at different current densities, cycling stability(D) of the M7 sample

(D) The inset shows the GCD curves from the 10000th to 10005th cycles.

### 3 结 论

采用磁控溅射技术,通过精确调控 $\text{Ar}/\text{N}_2/\text{O}_2$ 气体流量比,制备了一系列具有梯度氧含量的 $\text{MoON}$ 薄膜电极材料,研究了氧掺杂对其微观结构、导电特性及电化学储能性质的影响规律.结果表明,氮气分压对纯 $\text{MoN}$ 薄膜的结晶行为、电阻率及电容性能具有决定性作用.当 $\text{Ar}/\text{N}_2$ 流量比为240:60时,薄膜因N空位增多而获得最低电阻率(约2  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )与最高面积比电容(134 mF/cm<sup>2</sup>).在此基础上引入氧元素后,薄膜的表面形貌由三棱锥状转变为团聚颗粒状,结晶度显著降低,最终形成非晶结构,电阻率随之升高3个数量级.当 $\text{Ar}/\text{N}_2/\text{O}_2$ 流量比为240:50:10时, $\text{MoON}$ 电极(M7)在1 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 电解液中表

现出最优的综合性能,其面积比电容高达  $211 \text{ mF/cm}^2$  ( $1.0 \text{ mA/cm}^2$ ),相较于最优 MoN 电极提升约 57.5%。该性能提升主要源于适量 O 掺杂引入的额外活性位点、增强的表面极性以及赝电容贡献。此外, M7 电极在 10000 次循环后仍保持近 100% 的电容保持率,显示出优异的长期循环稳定性。研究结果为开发高性能、高稳定性的薄膜电极材料提供了新的设计思路与实验依据。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Liu T. Y., Li Y., *InfoMat*, **2020**, 2(5), 807—842
- [ 2 ] Gopi C. V. M., Ramesh R., *Results Eng.*, **2024**, 24, 103598
- [ 3 ] Abdel Maksoud M., Fahim R. A., Shalan A. E., Elkodous M., Olojede S., Osman A. I., Farrell C., Al-Muhtaseb A. H., Awed A. S., Ashour A. H., Rooney D. W., *Environ. Chem. Lett.*, **2021**, 19, 375—439
- [ 4 ] Liu S., Wei L., Wang H., *Appl. Energy*, **2020**, 278, 115436
- [ 5 ] Yang Z. G., Xu H. M., Shuai T. Y., Zhan Q. N., Zhang Z. J., Huang K., Dai C., Li G. R., *Nanoscale*, **2023**, 15(28), 11777—11800
- [ 6 ] Idrees M., Mukhtar A., Abbas S. M., Zhang Q., Li X. K., *Mater. Today Commun.*, **2021**, 27, 102363
- [ 7 ] Luo Q., Lu C. C., Liu L. R., Zhu M. Y., *Green Energy Environ.*, **2023**, 8(2), 406—437
- [ 8 ] Lucio-Porto R., Bouhtiyya S., Pierson J., Morel A., Capon F., Boulet P., Brousse T., *Electrochim. Acta*, **2014**, 141, 203—211
- [ 9 ] Palraj J., Arulraj A., Therese H. A., *Appl. Surf. Sci. Adv.*, **2024**, 19, 100579
- [ 10 ] Liu T. C., Pell W., Conway B., Roberson S., *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, 145(6), 1882
- [ 11 ] Shah S. I. U., Hector A. L., Owen J. R., *J. Power Sources*, **2014**, 266, 456—463
- [ 12 ] Wen M., Han P. X., Kong Q. S., Zhang K. J., *J. Inorg. Mater.*, **2013**, 28(7), 733—738
- [ 13 ] Chen L. M., Liu C., Zhang Z. J., *Electrochim. Acta*, **2017**, 245, 237—248
- [ 14 ] Dong S. M., Chen X., Zhang X. Y., Cui G. L., *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257(13/14), 1946—1956
- [ 15 ] Kadam S. A., Kate R. S., Peheliwa V. M., Shingate S. A., Maria C. C. S., Ma Y. R., *J. Energy Storage*, **2023**, 72, 108229
- [ 16 ] He J. H., Qiang J. X., Xu Y. F., Shi Z., Huang K. K., Yao X. D., *Inorg. Chem. Front.*, **2025**, 12(5), 1743—1772
- [ 17 ] Xing T., Ouyang Y. H., Chen Y. L., Zheng L. P., Wu C., Wang X. Y., *J. Energy Storage*, **2020**, 28, 101248
- [ 18 ] Zhou Q. X., Ju W. W., Yong Y. L., Zhang Q., Liu Y. L., Li J. L., *Carbon*, **2020**, 170, 368—379
- [ 19 ] Chen X. J., Wang P. X., Jin J. M., Song B., He P., *J. Phys. Chem. C*, **2022**, 126(12), 5682—5690
- [ 20 ] Zhao L., Li Y., Yu M. M., Peng Y. Y., Ran F., *Adv. Sci.*, **2023**, 10(17), 2300283
- [ 21 ] Zhang J. P., Han X. T., Weng Y. L., Zhang K., Chen X. K., Hu B. S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2025**, 64(19), 9600—9607
- [ 22 ] Qin Y., Hu C. M., Huang Q., Lv Y. K., Song Z. Y., Gan L. H., Liu M. X., *Nano-Micro Lett.*, **2025**, 18(1), 38
- [ 23 ] Ranjan B., Kaur D., *Small*, **2024**, 20(20), 2307723
- [ 24 ] Lobe S., Bauer A., Uhlenbruck S., Fattakhova-Rohlfing D., *Adv. Sci.*, **2021**, 8(11), 2002044
- [ 25 ] Gudmundsson J. T., *Plasma Sources Sci. Technol.*, **2020**, 29(11), 113001
- [ 26 ] Feyzi E., Kumar M. R. A., Li X., Deng S. X., Nanda J., Zaghbi K., *Next Energy*, **2024**, 5, 100176
- [ 27 ] Han H., Lee J. S., Cho S. H., *Polymers*, **2019**, 11(2), 232
- [ 28 ] Gao Z. C., Buchinger J., Koutná N., Wojcik T., Hahn R., Mayrhofer P. H., *Acta Mater.*, **2022**, 231, 117871
- [ 29 ] Chen Z., Huang Y., Gao Z. C., Zheng Y. H., Mayrhofer P. H., Zhang Z. L., *Acta Mater.*, **2025**, 283, 120551
- [ 30 ] Jha S., Qin Y., Chen Y. M., Song Z. Y., Miao L., Lv Y. K., Gan L. H., Liu M. X., *J. Mater. Chem. A*, **2025**, 13(20), 15101—15110
- [ 31 ] Chun S. Y., *Coatings*, **2021**, 11(11), 1351
- [ 32 ] Wang X. L., Wang X., Di Q. Y., Zhao H. L., Liang B., Yang J. K., *Materials*, **2017**, 10(12), 1398
- [ 33 ] Sakar M., Prakash R. M., Shinde K., Balakrishna G. R., *Int. J. Hydrogen Energy*, **2020**, 45(13), 7691—7705
- [ 34 ] Feng J. H., Lin P. J., Jiang B. B., Yang J. M., Hu M. Y., Ahmad A., Xie L., He J. Q., *J. Materiomics*, **2025**, 11(2), 100875
- [ 35 ] Yang J., Xiao X., Chen P., Zhu K., Cheng K., Ye K., Wang G. L., Cao D. X., Yan J., *Nano Energy*, **2019**, 58, 455—465
- [ 36 ] Shi T., Song Z. Y., Lv Y. K., Zhu D. Z., Miao L., Gan L. H., Liu M. X., *Chinese Chem. Lett.*, **2025**, 36(1), 109559

(Ed.: Y, K, S)