



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115057427 B

(45) 授权公告日 2023.07.04

(21) 申请号 202210815171.4

C01B 32/05 (2017.01)

(22) 申请日 2022.07.12

C01B 19/02 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 4/36 (2006.01)

申请公布号 CN 115057427 A

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/48 (2010.01)

(43) 申请公布日 2022.09.16

(56) 对比文件

(73) 专利权人 江苏师范大学

CN 107768665 A, 2018.03.06

地址 221116 江苏省徐州市铜山新区上海路101号

CN 113299485 A, 2021.08.24

审查员 郭欣

(72) 发明人 罗万舒 潘瀚庆 王青青 王帅  
叶海豪 王迎 赖超

(74) 专利代理机构 北京淮海知识产权代理事务  
所(普通合伙) 32205

专利代理师 李妮

(51) Int. Cl.

H01M 4/134 (2010.01)

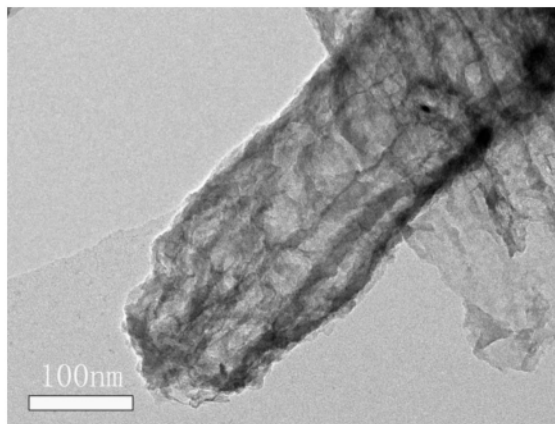
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种金属单原子掺杂C/Se复合正极材料及其制备方法与应用

(57) 摘要

一种金属单原子掺杂C/Se复合正极材料及其制备方法与应用,该方法包括以下步骤:将目标掺杂金属分散在金属氧化物基体材料上;将含目标掺杂金属的金属氧化物基体材料分散在溶液中随后加入有机配体与基体材料进行络合反应,调控反应条件得到具有不同膜厚度的前驱体;经高温碳化裂解并移除金属氧化物基体得到金属单原子掺杂碳材料;随后将金属单原子掺杂碳材料与硒进行复合得到金属单原子掺杂C/Se复合正极材料。该方法简单,具有成本较低、产物结构可控、重复性较好等优点,所得到的产物还具有较大的比表面积、孔体积和较高的金属单原子负载量,将其作为锂硒二次电池电极片时可表现出较高的容量、较优的倍率性能及优异的长循环性能稳定性。



1. 一种金属单原子掺杂C/Se复合正极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将待掺杂的目标单原子金属和金属氧化物基体研磨混合混匀,在保护气氛下进行煅烧,降温冷却制备得到含目标掺杂金属的金属氧化物基体材料;

所述待掺杂的目标单原子金属和金属氧化物基体分别为以下组合之一:六水合硝酸钴和无水醋酸锌、六水合硝酸钴和硝酸铜水合物、六水合硝酸镍和九水合硝酸铁、三乙酰丙酮铁和六水合硝酸锌、六水合硝酸钴和无水醋酸锌;所述待掺杂的目标单原子金属与金属氧化物基体之间的摩尔比为1:(5-25);

在保护气氛下进行煅烧的温度为300-400℃,恒温时长为40-80min;降温速率为5~15℃/min;

(2) 在表面活性剂的作用下将含目标掺杂金属的金属氧化物基体材料分散在溶剂中,搅拌、离心、干燥后得到干燥基体材料;取一定量的干燥基体材料分散在溶剂中并标记为A,将有机配体分散在溶剂中并标记为B,将B快速加入A中,混合搅拌后静置陈化,将所得产物离心、洗涤、干燥得到粉末;将粉末在保护气氛下进行二次煅烧,冷却至室温后得到黑色粉末;

有机配体为1,3,5-均苯三甲酸或2-甲基咪唑,有机配体与干燥基体材料之间的质量比为(14-18):1;B的浓度为0.2-0.8mol/L;所述表面活性剂与含目标掺杂金属的金属氧化物基体材料的质量比为1:(1-10);

所述溶剂为甲醇或去离子水,分散方式为磁力搅拌、超声中的一种或两种;混合搅拌时间为5-30min,静置陈化1min以上;所述二次煅烧温度为500-700℃,时间为2-8h;

(3) 将步骤(2)得到的黑色粉末进行化学刻蚀以移除金属氧化物基体,然后离心、洗涤并干燥;刻蚀所用溶液为稀盐酸、稀硫酸或稀硝酸,浓度均为5-30wt%,刻蚀时长为12-24h;

(4) 将步骤(3)得到的产物在保护气氛下进行碳化裂解得到金属单原子掺杂碳材料;碳化裂解温度至少达到600℃,时间为2-8h;

(5) 将硒粉与金属单原子掺杂碳材料混合均匀后进行低温热处理,即得到金属单原子掺杂C/Se复合正极材料。

2. 根据权利要求1所述的一种金属单原子掺杂C/Se复合正极材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)、步骤(2)和步骤(4)中所述保护气氛均为氩气、氮气或氦气;步骤(5)中,硒粉与金属单原子掺杂碳材料混合的质量比为1:(2-5);低温热处理工艺为:保护气氛下,从室温升温至100-500℃,恒温12-16h,然后连续升温至350-400℃,恒温2-6h,升温速率为1-10℃/min,随后自然冷却至室温;所述保护气氛为氩气、氮气或氦气。

3. 一种金属单原子掺杂C/Se复合正极材料,其特征在于,由权利要求1或权利要求2所述的制备方法制备得到。

4. 权利要求3所述的一种金属单原子掺杂C/Se复合正极材料作为锂硒电池的正极的应用,具体过程为:将由权利要求3所述的金属单原子掺杂C/Se复合正极材料与超导碳黑和聚偏氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮中均匀混合研磨成浆料,并涂覆在作为集流体的铜箔上,烘干后冲切制备得到电极片,将电极片组装成扣式电池,以金属锂为对电极和参比电极。

## 一种金属单原子掺杂C/Se复合正极材料及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂硒电池电极材料技术领域,具体涉及一种金属单原子掺杂C/Se复合正极材料及其制备方法与应用。

### 背景技术

[0002] 可充电锂离子电池 (LIBs) 由于其能量密度高、循环寿命长、环境友好及无记忆效应等优点,在过去几十年里几乎占据了市场的主导地位。然而,传统的LIBs已经不能满足未来增长的电动汽车运输以及大规模智能电网的能源存储需求,因此,基于不同电化学技术的新型储能系统的探索势在必行。Se具有理论容量较高 ( $3253\text{mAhcm}^{-3}$ )、电导率 ( $1 \times 10^{-3}\text{S m}^{-1}$ ) 远高于S ( $5 \times 10^{-30}\text{S m}^{-1}$ )、聚硒化物的穿梭现象远比聚硫化物的穿梭现象弱等优点,因此将Se作为锂离子电池正极材料的应用吸引了科学家们的研究兴趣。然而,Se在充放电过程产生的体积膨胀易导致电极材料结构坍塌,从而难以达到良好的长循环性能;另外,在循环过程中高阶硒化锂 ( $\text{Li}_2\text{Se}_x, x > 4$ ) 易溶解在电解液中,间接导致活性材料的含量损失,降低了Se的利用率,从而产生较大的容量衰减,以上问题的存在极大的限制了锂硒电池的大规模生产应用。

[0003] 杂原子掺杂碳硒正极已被证实可用于提高锂硒电池的电化学性能,基于金属有机框架(MOFs)等衍生的金属单原子掺杂碳硒正极,往往包含了多孔碳硒正极所具备的高电导率、高比表面积、高孔隙率等优点。且当用MOFs碳化而得的多孔有机聚合物作为前体制备时,最终产物里含有的金属单原子在整个电极中密集、均匀分布,其往往可充当催化剂使得聚硒化物向 $\text{Li}_2\text{Se}$ 转化,减少反应能垒,从而增加充放电反应活性。此外,金属单原子可分散或锚定在碳基质材料上,以有效缓解聚硒化物的溶解,以最大限度地发挥硒宿主的多功能性,从而在锂硒电池中实现高倍率性能和优异循环性能。近年来,通过单原子掺杂策略来提升碳硒正极材料电化学性能的研究取得了一定进展,为构筑MOFs衍生的金属单原子掺杂碳硒正极材料提供了新的思路。但一方面,金属单原子较高的表面自由能使其易于团聚成较大尺寸,因此单原子材料的制备面临较大的挑战;另一方面,过低的单原子掺杂量使得材料所能提供的催化活性位点数量有限,在一定程度上无法达到良好的单原子催化效果。因此,具有尺寸可调及较多暴露活性位点数量的单原子掺杂材料的制备方法还处于探索和开发阶段。且目前基于MOFs衍生的金属单原子掺杂碳硒复合锂硒电池正极材料的可控合成及其储能性能的研究在国内外还鲜有报道,实现兼具优异循环性能和倍率性能的锂-硒电池材料的精准构筑依然极具挑战。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种金属单原子掺杂C/Se复合正极材料及其制备方法与应用,该方法简单,可具有成本较低、产物结构可控、重复性较好等优点,所制备得到的产物还具有较大的比表面积和孔体积、较高的金属单原子负载量,将其作为锂硒二次电池电极片时可表现出较高的容量、较优的倍率性能及优异的长循环性能稳定性。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种金属单原子掺杂C/Se复合正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 将待掺杂的目标单原子金属和金属氧化物基体研磨混合混匀,在保护气氛下进行煅烧,降温冷却制备得到含目标掺杂金属的金属氧化物基体材料;

[0007] (2) 在表面活性剂的作用下将含目标掺杂金属的金属氧化物基体材料分散在溶剂中,搅拌、离心、干燥后得到干燥基体材料;取一定量的干燥基体材料分散在溶剂中并标记为A,将含有机配体分散在溶剂中并标记为B,将B快速加入A中,混合搅拌后静置陈化,将所得产物离心、洗涤、干燥得到粉末;将粉末在保护气氛下进行二次煅烧,冷却至室温后得到黑色粉末;

[0008] (3) 将步骤(2)得到的黑色粉末进行化学刻蚀以移除金属氧化物基体,然后离心、洗涤并干燥;

[0009] (4) 将步骤(3)得到的产物在保护气氛下进行碳化裂解得到金属单原子掺杂碳材料;

[0010] (5) 将硒粉与金属单原子掺杂碳材料混合均匀后进行低温热处理,即得到金属单原子掺杂C/Se复合正极材料。

[0011] 优选的,步骤(1)中,所述待掺杂的目标单原子金属源于三乙酰丙酮铁、六水合硝酸钴、六水合硝酸镍中的一种;金属氧化物基体为九水合硝酸铁、六水合硝酸锌、硝酸铜水合物、无水醋酸锌中的一种;所述待掺杂的目标单原子金属与金属氧化物基体之间的摩尔比为1:(5-25)。

[0012] 优选的,步骤(1)中,在保护气氛下进行煅烧的温度为300-400℃,恒温时长为40-80min;降温速率为5~15℃/min。

[0013] 优选的,步骤(2)中,有机配体为1,3,5-均苯三甲酸或2-甲基咪唑,有机配体与干燥基体材料之间的质量比为(14-18):1;B的浓度为0.2-0.8mol/L;所述表面活性剂与含目标掺杂金属的金属氧化物基体材料的质量比为1:(1-10)。

[0014] 优选的,步骤(2)中,所述溶剂为甲醇或去离子水,分散方式为磁力搅拌、超声中的一种或两种;混合搅拌时间为5-30min,静置陈化1min以上;所述二次煅烧温度为500-700℃,时间为2-8h。

[0015] 优选的,步骤(3)中,刻蚀所用溶液为稀盐酸、稀硫酸或稀硝酸,浓度均为5-30wt%,刻蚀时长为12-24h。

[0016] 优选的,步骤(4)中,碳化裂解温度至少达到600℃,时间为2-8h。

[0017] 优选的,步骤(1)、步骤(2)和步骤(4)中所述保护气氛均为氩气、氮气或氦气;步骤(5)中,硒粉与金属单原子掺杂碳材料混合的质量比为1:(2-5);低温热处理工艺为:保护气氛下,从室温升温至100-500℃,恒温12-16h,然后连续升温至350-400℃,恒温2-6h,升温速率为1-10℃/min,随后自然冷却至室温;保护气氛为氩气、氮气或氦气。

[0018] 本发明还提供一种金属单原子掺杂C/Se复合正极材料,由上述制备方法制备得到。

[0019] 本发明还提供上述金属单原子掺杂C/Se复合正极材料作为锂硒电池的正极的应用,具体应该过程为:将金属单原子掺杂C/Se复合正极材料与超导碳黑和聚偏氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮中均匀混合研磨成浆料,并涂覆在作为集流体的铜箔上,烘干后冲切制备得

到电极片,将电极片组装成扣式电池,以金属锂为对电极和参比电极。

[0020] 与现有技术方案相比,本发明具有以下优点:

[0021] 本发明所制备的金属单原子掺杂C/Se复合正极材料表现为二维薄膜结构且薄膜厚度可调。另外,该复合正极材料还具有较大的比表面积和孔体积、较高的金属单原子负载量。将所制备的金属单原子掺杂C/Se复合正极材料组装成锂硒电池后表现出较高的容量、较优的倍率性能以及优异的长循环性能稳定性,在20A/g电流密度下其放电比容量可达270mAh/g,且经12500个循环结束时,仍可观察到226.5mAh/g的可逆容量。本发明在制备过程中无需额外引入碳源,生成的材料中金属单原子均匀分布在碳基材上,在有效催化反应的进行、减少反应能垒的同时,能对聚硒化物起到良好的限域作用,以最大限度地发挥硒宿主的多功能性,从而在锂硒电池中实现高倍率性能和优异循环性能。该制备方法具有成本较低、产物结构可控、重复性较好等优点,且能显著改善锂硒电池的循环稳定性及倍率性能,具有较高的实用价值。

### 附图说明

[0022] 图1为本发明实施例一步骤(2)所制备的金属单原子-金属中心@ZIF-3h前驱体的TEM图;

[0023] 图2为本发明实施例二步骤(2)所制备的金属单原子-金属中心@ZIF-30min前驱体的TEM图;

[0024] 图3为本发明实施例五中所制备的金属单原子掺杂C/Se复合正极材料的TEM图;

[0025] 图4为本发明实施例五中所制备的金属单原子掺杂C/Se复合正极材料制备的锂硒电池在20A/g电流密度下的循环性能测试图。

### 具体实施方式

[0026] 以下结合附图和具体实施例对本发明作进一步详细说明。

[0027] 实施例一

[0028] 一种金属单原子掺杂C/Se复合正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0029] (1)按1:9摩尔比将0.35g六水合硝酸钴和2g无水醋酸锌基体物理研磨混合混匀,在N<sub>2</sub>气氛下进行煅烧,以3°C/min升温至350°C煅烧80min,降温冷却制备得到含目标掺杂金属的金属氧化物基体材料,降温速率为5°C/min;

[0030] (2)在0.1g表面活性剂PVP的作用下将0.5g含目标掺杂金属的金属氧化物基体材料分散在甲醇中,磁力搅拌12h后离心,在60°C条件下干燥;取一定量干燥基体材料分散在22.5mL的去离子水(DI)中并标记为A,将含2-甲基咪唑(0.6mol/L)的31.5mL甲醇溶液标记为B,将B快速加入A中,混合搅拌5min后静置陈化3h,将所得产物离心、用DI和甲醇洗涤3次并在鼓风干燥箱中烘干得到粉末;将粉末在N<sub>2</sub>气氛下进行二次煅烧,以5°C/min升温至600°C恒温3h,冷却至室温后得到黑色粉末;有机配体添加量和干燥基体材料之间的质量比为18:1;

[0031] (3)将步骤(2)得到的黑色粉末在稀盐酸中进行化学刻蚀12h以移除金属氧化物基体,然后离心、用DI洗涤3次并在鼓风干燥箱中干燥;

[0032] (4)将步骤(3)得到的产物在N<sub>2</sub>气氛下以5°C/min升温至800°C进行碳化裂解4h得

到金属单原子掺杂碳材料；

[0033] (5)将硒粉与金属单原子掺杂碳材料以质量比1:5混合均匀后进行低温热处理,低温热处理工艺为: $N_2$ 气氛下,从室温升温至 $260^{\circ}C$ ,恒温12h,然后连续升温至 $400^{\circ}C$ ,恒温6h,升温速率为 $5^{\circ}C/min$ ,随后自然冷却至室温即得到金属单原子掺杂C/Se复合正极材料。

[0034] 本实施例步骤(2)中离心洗涤并烘干得到的金属单原子-金属中心@ZIF-3h前驱体的TEM如图1所示,从图1中可以明显看出,该方法的金属单原子-金属中心@ZIF前驱体呈现一维的棒状,其内核为棒状的金属单原子-金属中心,外层为明显包覆的ZIF膜,通过调节反应条件可调控膜的厚度。

[0035] 实施例二

[0036] 一种金属单原子掺杂C/Se复合正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0037] (1)按1:25摩尔比将0.19g六水合硝酸钴和4g硝酸铜水合物物理研磨混合混匀,在 $N_2$ 气氛下进行煅烧,以 $3^{\circ}C/min$ 升温至 $350^{\circ}C$ 煅烧60min,降温冷却制备得到含目标掺杂金属的金属氧化物基体材料,降温速率为 $5^{\circ}C/min$ ;

[0038] (2)在0.2g表面活性剂PVP的作用下将1.6g含目标掺杂金属的金属氧化物基体材料分散在甲醇中,磁力搅拌12h后离心,在 $60^{\circ}C$ 条件下干燥;取一定量干燥基体材料分散在45mL的DI中标记为A,将含2-甲基咪唑(0.5mol/L)的60mL甲醇溶液标记为B,将B快速加入A中,混合搅拌5min后静置陈化30min,将所得产物离心、用DI和甲醇洗涤3次并在鼓风干燥箱中烘干得到粉末;将粉末在 $N_2$ 气氛下进行二次煅烧,以 $5^{\circ}C/min$ 升温至 $650^{\circ}C$ 恒温3h,冷却至室温后得到黑色粉末;有机配体添加量和干燥基体材料之间的质量比为15:1;

[0039] (3)将步骤(2)得到的黑色粉末在稀盐酸中进行刻蚀18h以移除金属氧化物基体,然后离心、用DI洗涤3次并在鼓风干燥箱中烘干;

[0040] (4)将步骤(3)得到的产物在 $N_2$ 气氛下,以 $5^{\circ}C/min$ 升温至 $800^{\circ}C$ 进行碳化裂解4h得到金属氮原子掺杂碳材料;

[0041] (5)将硒粉与金属单原子掺杂碳材料以质量比1:3混合均匀后进行低温热处理,低温热处理工艺为: $N_2$ 气氛下,从室温升温至 $260^{\circ}C$ ,恒温12h,然后连续升温至 $350^{\circ}C$ ,恒温4h,升温速率为 $5^{\circ}C/min$ ,随后自然冷却至室温即得到金属单原子掺杂C/Se复合正极材料。

[0042] 本实施例中步骤(2)中离心洗涤并烘干得到的金属单原子-金属中心@ZIF-30min前驱体的TEM如图2所示,从图2中可以明显看出,该方法的金属单原子-金属中心@ZIF前驱体呈现一维的棒状,其内核为棒状的金属单原子-金属中心,外层为明显包覆的ZIF膜,通过调节反应条件可调控膜的厚度。

[0043] 实施例三

[0044] 一种金属单原子掺杂C/Se复合正极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0045] (1)按1:5摩尔比将0.24g六水合硝酸镍和1g九水合硝酸铁物理研磨混合混匀,在Ar气氛下进行煅烧,以 $5^{\circ}C/min$ 升温至 $400^{\circ}C$ 煅烧40min,降温冷却制备得到含目标掺杂金属的金属氧化物基体材料,降温速率为 $5^{\circ}C/min$ ;

[0046] (2)在0.05g表面活性剂PVP的作用下将0.3g含目标掺杂金属的金属氧化物基体材料分散在甲醇中,磁力搅拌12h后离心,在 $60^{\circ}C$ 条件下干燥;取一定量干燥基体材料分散在30mL的DI中标记为A,将含1,3,5-均苯三甲酸(0.2mol/L)的40mL甲醇溶液标记为B,将B快速加入A中,混合搅拌20min后静置陈化3h,将所得产物离心、用DI和甲醇洗涤3次并在鼓风干

燥箱中烘干得到粉末；将粉末在 $N_2$ 气氛下进行二次煅烧，以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $500^\circ\text{C}$ 恒温3h，冷却至室温后得到黑色粉末；有机配体添加量和干燥基体材料之间的质量比为16:1；

[0047] (3) 将步骤(2)得到的黑色粉末在稀盐酸中进行刻蚀16h以移除金属氧化物基体，然后离心、用DI洗涤3次并在鼓风干燥箱中烘干；

[0048] (4) 将步骤(3)得到的产物在 $N_2$ 气氛下以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $900^\circ\text{C}$ 进行碳化裂解4h得到金属氮原子掺杂碳材料；

[0049] (5) 将硒粉与金属单原子掺杂碳材料以质量比1:4混合均匀后进行低温热处理，低温热处理工艺为： $N_2$ 气氛下，从室温升温至 $260^\circ\text{C}$ ，恒温16h，然后连续升温至 $400^\circ\text{C}$ ，恒温5h，升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，随后自然冷却至室温即得到金属单原子掺杂C/Se复合正极材料。

[0050] 实施例四

[0051] 一种金属单原子掺杂C/Se复合正极材料的制备方法，包括以下步骤：

[0052] (1) 按1:17摩尔比将0.6g三乙酰丙酮铁和6g六水合硝酸锌物理研磨混合混匀，在Ar气氛下进行煅烧，以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $400^\circ\text{C}$ 煅烧40min，降温冷却制备得到含目标掺杂金属的金属氧化物基体材料，降温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ；

[0053] (2) 在0.3g表面活性剂PVP的作用下将0.8g含目标掺杂金属的金属氧化物基体材料分散在甲醇中，磁力搅拌12h后离心，在 $60^\circ\text{C}$ 条件下干燥；取一定量干燥基体材料分散在180mL的DI中标记为A，将含2-甲基咪唑(0.4mol/L)的252mL甲醇溶液标记为B，将B快速加入A中，混合搅拌30min后静置陈化12h，将所得产物离心、用DI和甲醇洗涤3次并在鼓风干燥箱中烘干得到粉末；将粉末在 $N_2$ 气氛下进行二次煅烧，以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $700^\circ\text{C}$ 恒温3h，冷却至室温后得到黑色粉末；有机配体添加量和干燥基体材料之间的质量比为14:1；

[0054] (3) 将步骤(2)得到的黑色粉末在稀盐酸中进行刻蚀24h以移除金属氧化物基体，然后离心、用DI洗涤3次并在鼓风干燥箱中干燥；

[0055] (4) 将步骤(3)得到的产物在 $N_2$ 气氛下以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $900^\circ\text{C}$ 进行碳化裂解4h得到金属氮原子掺杂碳材料；

[0056] (5) 将硒粉与金属单原子掺杂碳材料以质量比1:3混合均匀后进行低温热处理，低温热处理工艺为： $N_2$ 气氛下，从室温升温至 $260^\circ\text{C}$ ，恒温12h，然后连续升温至 $400^\circ\text{C}$ ，恒温4h，升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，随后自然冷却至室温即得到金属单原子掺杂C/Se复合正极材料。

[0057] 实施例五

[0058] 一种金属单原子掺杂C/Se复合正极材料的制备方法，包括以下步骤：

[0059] (1) 按1:20摩尔比将0.39g六水合硝酸钴和5g无水醋酸锌物理研磨混合混匀，在 $N_2$ 气氛下进行煅烧，以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $350^\circ\text{C}$ 煅烧60min，降温冷却制备得到含目标掺杂金属的金属氧化物基体材料，降温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ；

[0060] (2) 在0.25g表面活性剂PVP的作用下将2.5g含目标掺杂金属的金属氧化物基体材料分散在甲醇中，磁力搅拌12h后离心，在 $60^\circ\text{C}$ 条件下干燥；取一定量干燥基体材料分散在90mL的DI中标记为A，将含2-甲基咪唑(0.6mol/L)的120mL甲醇溶液标记为B，将B快速加入A中，混合搅拌5min后静置陈化1min，将所得产物离心、用DI和甲醇洗涤3次并在鼓风干燥箱中烘干得到粉末；将粉末在 $N_2$ 气氛下进行二次煅烧，以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $650^\circ\text{C}$ 恒温3h，冷却至室温后得到黑色粉末；有机配体添加量和干燥基体材料之间的质量比为18:1；

[0061] (3) 将步骤(2)得到的黑色粉末在稀盐酸中进行刻蚀12h以移除金属氧化物基体，

然后离心、用DI洗涤3次并在鼓风干燥箱中干燥；

[0062] (4) 将步骤(3)得到的产物在 $N_2$ 气氛下以 $5^\circ C/min$ 升温至 $800^\circ C$ 进行碳化裂解4h得到金属氮原子掺杂碳材料；

[0063] (5) 将硒粉与金属单原子掺杂碳材料以质量比1:2混合均匀后进行低温热处理，低温热处理工艺为： $N_2$ 气氛下，从室温升温至 $260^\circ C$ ，恒温12h，然后连续升温至 $350^\circ C$ ，恒温2h，升温速率为 $5^\circ C/min$ ，随后自然冷却至室温即得到金属单原子掺杂C/Se复合正极材料。

[0064] 本实施例得到的最终产物金属单原子掺杂碳/Se复合正极材料的TEM如图3所示，从图3可以看出，前驱体的内核通过碳化、刻蚀被成功移除，最终得到的金属单原子掺杂碳/Se复合正极材料表现为二维薄膜结构。

[0065] 将本实施例产物按优选的电解液(1.0mol/L  $LiPF_6$ 的EC:DEC:FEC溶液(体积比6:3:1))进行组装所得的电池在 $20A\ g^{-1}$ 的电流密度下循环性能测试如图4所示。从图4可看出，其具有优异的长循环性能，其在 $20A\ g^{-1}$ 电流密度下其放电比容量可达 $270mAh\ g^{-1}$ ，且经12500个循环结束时，仍可观察到 $226.5mAh\ g^{-1}$ 的可逆容量。



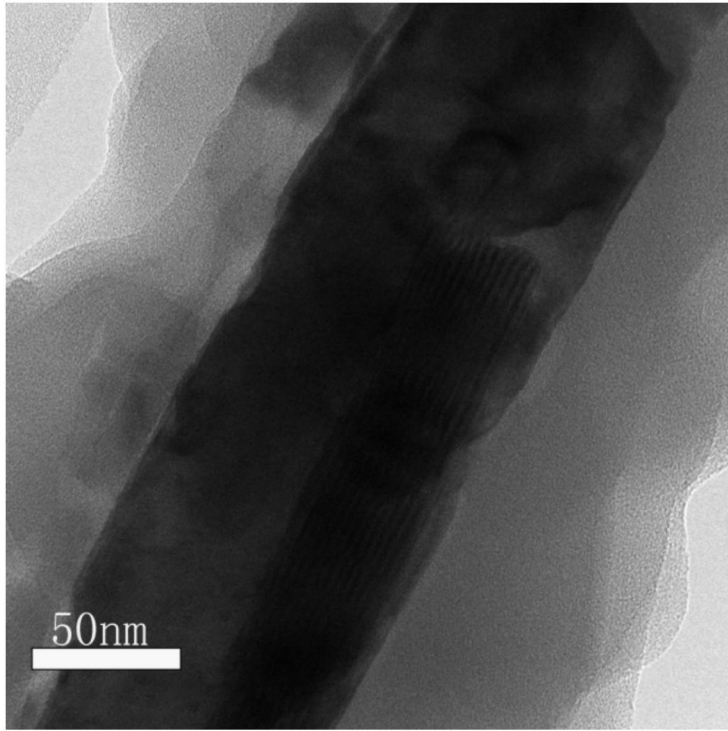


图1

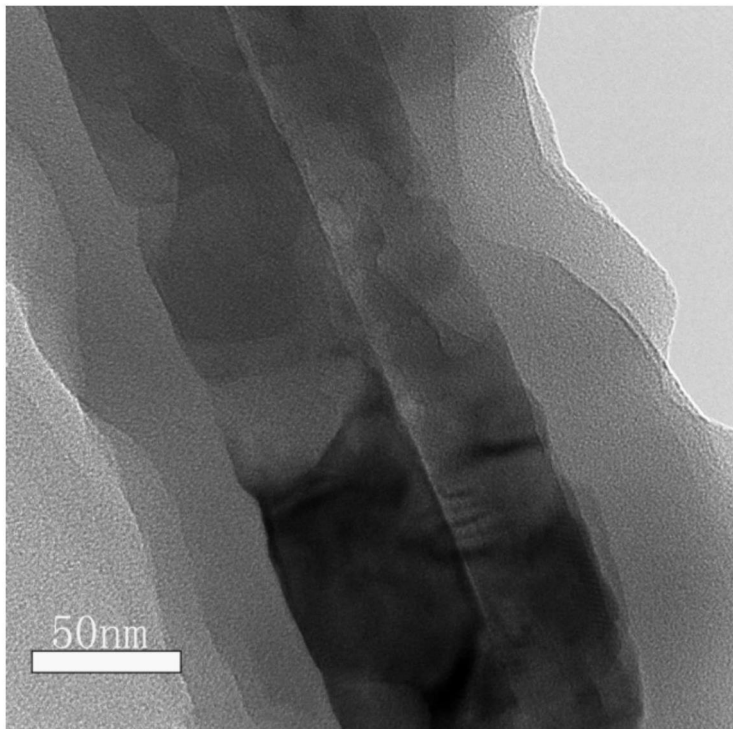


图2

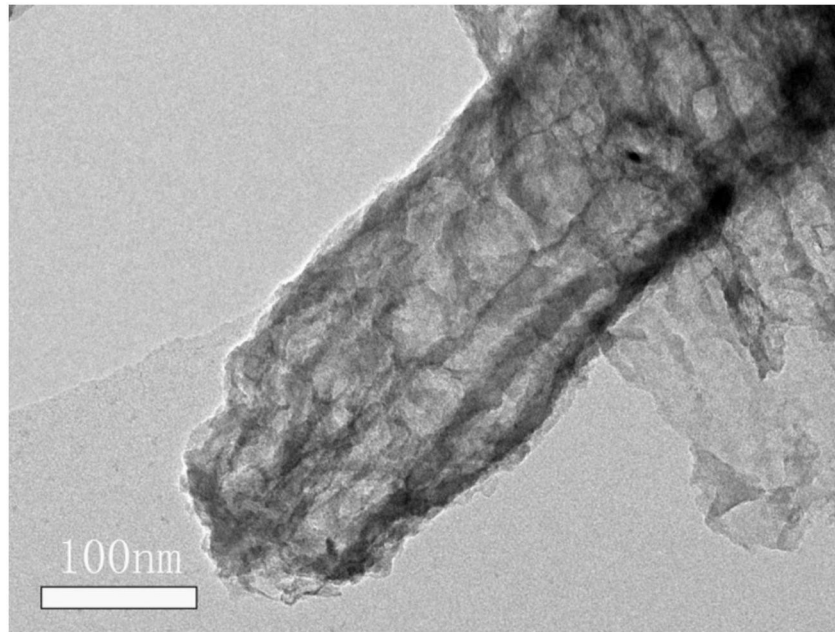


图3

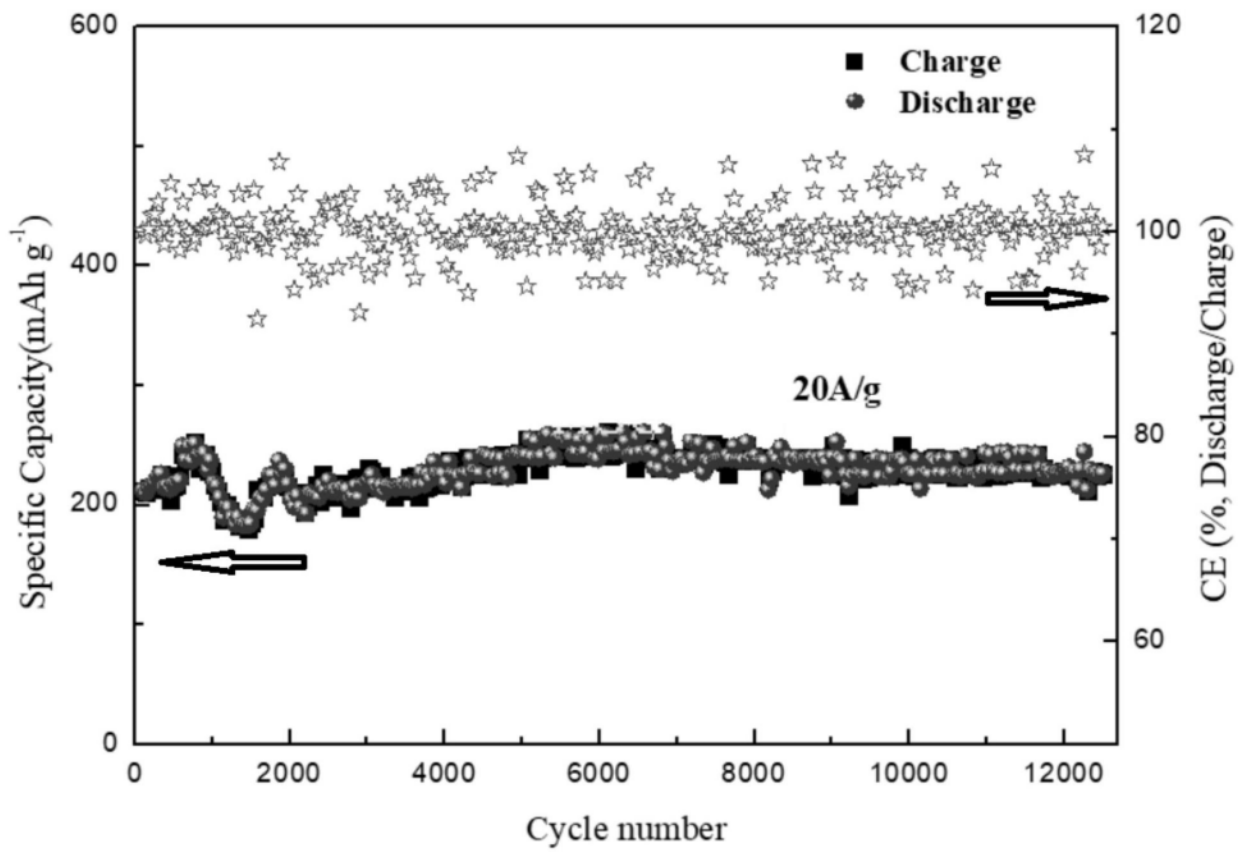


图4