

有机模板剂辅助喷雾干燥法制备 LiFePO_4/C 正极材料及其电化学性能研究

刘全兵, 蒋阳梅, 宋慧宇, 廖世军*

(华南理工大学 广东省燃料电池技术重点实验室, 化学与化工学院, 广东 广州 510641)

摘要: 分别使用3种有机物辅助模板剂,由喷雾干燥制得 LiFePO_4/C 复合正极材料, X射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)表征、考察了不同模板剂对样品的形貌和性能的影响. 交流阻抗(EIS)、循环伏安(CV)和恒电流充放电测试电极性能. 结果表明:样品的形貌和结构因添加不同的有机模板剂而改变. 无模板剂时,得到的样品是光滑实心球;以聚乙烯醇(PVA)、柠檬酸和葡萄糖等作有机模板剂,可制得纳米颗粒团聚成的均匀微米球形、多孔球形和鸟巢状样品. 其中以PVA为辅助模板剂制得的 LiFePO_4/C 电极,其电荷转移电阻和比容量都较优异. 该样品在0.1C和5C倍率下放电比容量分别达156.7和92.1 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,并呈现出大的倍率充放电平台及优良的倍率循环性能.

关键词: 正极材料; 喷雾干燥; 辅助模板; 聚乙烯醇

中图分类号: O646; TM911

文献标识码: A

在众多锂离子电池正极材料中,橄榄石型磷酸铁锂具有结构稳定、充放电电压平坦、无毒和廉价等优点,是最有应用前景的正极材料之一^[1-2]. 但其电子电导率低^[3]、离子扩散系数^[4]及振实密度小^[5]. 解决的办法目前主要有以下3种途径:1)优化材料形貌或细化材料粒径^[6-7]; 2)物相结构中掺入杂原子^[8]; 3)将样品包覆导电剂^[9]. 至今,已有多种方法制备高性能的磷酸铁锂,如溶胶凝胶法^[10]、水热法^[11-12]、溶剂热法^[13]、超临界水热法^[14]和溶胶热解法^[15]等. 然而,这些方法大都耗时、设备复杂、成本高而不适宜大规模生产.

球形具有很多优点,如高的振实密度、高的界面性能、电极制备容易等^[16]. 使用喷雾干燥法可便捷地制得球形 LiFePO_4 , 受到人们的广泛关注^[11, 17-21]. 但以往喷雾干燥工艺都是直接用浆料作前驱体,不添加任何模板剂,以致所得材料样品的尺寸和形貌都难以控制. 于锋^[17]等首次采用柠檬酸作为辅助模板剂,以该溶液作前驱体,成功地制备出介孔球形 LiFePO_4/C 复合材料.

本文选用3种不同的有机物作辅助模板剂,即柠檬酸(络合剂)、葡萄糖(最普通的碳水化合物)

和聚乙烯醇(PVA, 高分子聚合物, 聚合度 $n = 600$),由喷雾干燥及碳热还原法制得 LiFePO_4/C 复合材料,以期探索辅助模板对所得 LiFePO_4 结构和性能的影响. 至今,还未见有关此方面的研究报道.

1 实验部分

1.1 材料制备

按化学计量比称取 Li_2CO_3 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 加去离子水配成浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的前驱体溶液(按 Fe^{3+} 浓度计算). 按每摩尔 Fe^{3+} 分别加入 150 g 柠檬酸、葡萄糖或 PVA 有机物,强烈搅拌形成均匀溶液或乳液,以此作为喷雾干燥模板剂,并在高温焙烧过程中作为还原剂和碳源. 将上述溶液或乳液放在喷雾干燥器(Büchi, B-290, Switzerland)中喷雾干燥得到前驱体粉末,进口温度 $220 \text{ }^\circ\text{C}$, 进料速率 $6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. 经喷雾干燥后得到的粉末在高纯 N_2 气氛保护下以 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 $750 \text{ }^\circ\text{C}$, 保温 10 h 即得 LiFePO_4/C 样品.

以上由 PVA、柠檬酸和葡萄糖作模板剂所得

样品分别标记为 LFPC-a, LFPC-b 和 LFPC-c. 为了对比, 制备了不添加任何有机模板剂、标记为 Template-free 的样品, 制备方法同上.

1.2 材料的物相表征

物相分析使用 X 射线衍射仪 (Rigaku, XD-3AX, Japan), 铜靶, 35 kV, 30 mA, 扫描速率 $4^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $10^\circ \sim 70^\circ$. 场发射扫描电子显微镜 (HITACHI, S-4800, Japan) 观察样品的微观形貌. 氮气吸附脱附仪 (Micromeritics, ASAP-2010, USA) 测试样品比表面和孔径分布. 碳硫分析仪 (Leco, CS444-LS, USA) 测定样品的残留含碳量. 称取 3.5 g 样品倒入 5 mL 的量筒, 上下振动直至体积不再变少, 按照振实密度 = 质量/体积, 计算材料振实密度.

1.3 电池组装与测试

电池组装如下: 按活性组分 (LiFePO_4/C)、导电碳 (乙炔黑) 和粘结剂 (PVDF) 8:1:1 (by mass) 取量, 用 *N*-甲基吡咯烷酮调浆、碾压, 制成厚 100 μm 左右的正极膜贴附在铝箔集流体上. 然后, 将该极片在真空干燥箱中 100°C 干燥 10 h 以上. 以新鲜的金属锂片作负极, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{LiPF}_6/(\text{EC}:\text{DMC} = 1:1, \text{ by volume})$ 为电解液, FE/PC/PE 三层复合微孔膜为隔膜, 在高纯氩气手套箱中组装成 CR2016 型纽扣电池. 新威电池测试系统 (CT-3008) 测试纽扣电池在室温下恒电流充放电曲线, 电压区间为 2.5 ~ 4.2 V.

使用 IviumStat 电化学工作站 (Netherlands) 测试电极的循环伏安曲线, 金属 Li 为对电极和参比电极, 扫描速率为 $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 扫描电位 2.0 ~ 4.4 V. IM6e 电化学工作站 (Germany) 测试电极的交流阻抗, 扰动电压 5 mV, 测量频率范围为 100 kHz ~ 0.01 Hz. 元件模型的数值由 Z-view 软件拟合测量值得到.

2 结果与讨论

2.1 材料表征

图 1 示出由不同有机物模板剂及无模板剂制备的 LiFePO_4 样品的 XRD 谱图. 对照标准数据 (JCPDS No. 40-1499), 3 种样品 LFPC-a, LFPC-b 和 LFPC-c 的衍射峰均与标准卡片一致, 无杂质峰, 属于 *Pnmb* 空间群. 这说明添加有机物模板剂有利于将 Fe(III) 还原, 在高温焙烧过程中可生成橄榄石相的 LiFePO_4 . 尽管样品 LFPC-a 的含碳量

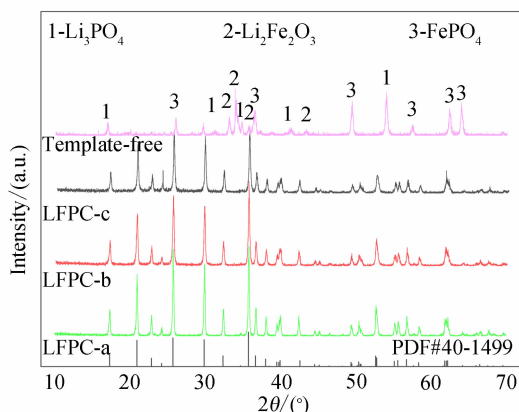


图 1 采用 3 种有机模板剂 (LFPC-a, LFPC-b 和 LFPC-c) 和无模板剂 (template-free sample) 制得的 LiFePO_4 样品 XRD 图谱及其与标准卡片比较

Fig. 1 XRD patterns of the LiFePO_4 samples prepared with three-type organic templates (LFPC-a, LFPC-b and LFPC-c) or without template (template-free sample), and compared with the standard XRD card

表 1 由 3 种模板剂制得的 LiFePO_4 样品物理参数

Tab. 1 Physical parameters for the LiFePO_4 samples prepared with three-type templates

Sample	Carbon content (by mass)/%	Specific surface area/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Grain size*/nm	Tap density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
LFPC-a	8.51	42.76	46.4	0.91
LFPC-b	3.84	16.61	56.9	0.78
LFPC-c	4.24	8.57	65.7	0.69

* The average size of LiFePO_4 samples was calculated by Scherrer equation

达 8.51% (by mass, 表 1), 但却无残留碳的衍射峰出现, 这可能是因为残留碳衍射峰的强度太弱或者残留碳是无定形的所致. 而从不加有机模板剂制得的样品看, 其衍射峰分别归属于 Li_3PO_4 (JCPDS No. 15-0760), $\text{Li}_2\text{Fe}_3\text{O}_5$ (JCPDS No. 41-0971) 和 FePO_4 (JCPDS No. 50-1635), 而不是 LiFePO_4 , 原因即在该样品制备过程中不存在有机物对 Fe(III) 的还原.

表 1 列出由不同模板剂制得的 LiFePO_4 样品的物理参数. 可以看出, 以 PVA 作模板剂制得的样品振实密度最大, 粒径最小 (谢乐方程计算), 比表面积最大. 显然, 大的振实密度有利于增大材料的体积能量密度; 而大的比表面积则有利于材料颗粒与电解液的接触, 便于锂离子在界面的扩散^[10,22-23]; 再次, 小的颗粒度有利于缩短锂离子在

固相的扩散路径,并提高材料利用率^[6]. 相对于柠檬酸($C_6H_8O_7$) 和葡萄糖($C_6H_{12}O_6$), 由于 PVA ($C_2H_4O_n, n \approx 600$) 的 C/H 比例较高和 C/O 比例又较低, 样品 LFPC-a 的残留碳也因此而最多, 达 8.51% (by mass), 有利于提高材料的电导率和电池性能.

图 2 为上述 3 种模板剂或无模板剂制备的 $LiFePO_4$ 样品的 SEM 图片. 如图, 样品 LFPC-a (A, A') 呈平均粒径为 5 μm 的均匀微球, 大多由 100 ~ 200 nm 的颗粒团聚成. 这与 Jiang 等^[24] 以 PVA 作凝胶剂和碳源得到的样品颗粒结构相似. 当用柠檬酸代替 PVA 时, 得到的样品 LFPC-b 是直径为 0.5 ~ 10.0 μm 的多孔微球 (B, B'). 该微球形状不均匀, 但颗粒不团聚. 如以葡萄糖作为模板剂得到的 LFPC-c 样品为“鸟巢状” (C, C'). 无模板剂时, 制得的样品 (D, D') 为光滑球形. 由此可见, 模板剂对样品形貌起着关键作用, 其中以 PVA 做模板剂形成具有微米、纳米结构的均匀球形 $LiFePO_4/C$ 性能最优^[25-26].

参照前人^[17-18, 27] 工作, 设想微米-纳米结构 $LiFePO_4/C$ 的可能形成过程: PVA 加入前驱体溶液后形成溶胶, 经搅拌, 前驱体反应物分子混合均匀; 喷雾干燥时, 液滴收缩伴随溶剂挥发形成微球前驱体, PVA 可均匀分散于微球中; 焙烧过程, 大分子 PVA 发生团聚及原位裂解. 热解的碳在高温条件下可还原 Fe(III) 生成 $LiFePO_4/C$ 复合材料.

2.2 电化学性能评估

图 3 给出由 3 种不同有机模板剂制得的 $LiFePO_4/C$ 于 0.1C 下的首次充放电曲线. 如图, 3 种样品在 3.4 V 左右都呈现充放电电压平台. 样品 LFPC-a 和样品 LFPC-b 及 LFPC-c 的初次放电容量分别为 156.7 $mAh \cdot g^{-1}$ (理论容量的 92.3%), 130.2 和 121.7 $mAh \cdot g^{-1}$. 可以看出, LFPC-a、LFPC-b 和 LFPC-c 3 种样品在嵌入或脱出 0.5 个 Li^+ 时的充放电平台电压差 ($\Delta V = U_{charge} - U_{discharge}$) 分别为 63、154 和 190 mV. 表明样品 LFPC-a 的极化最小, 其嵌脱锂能力强^[4, 23].

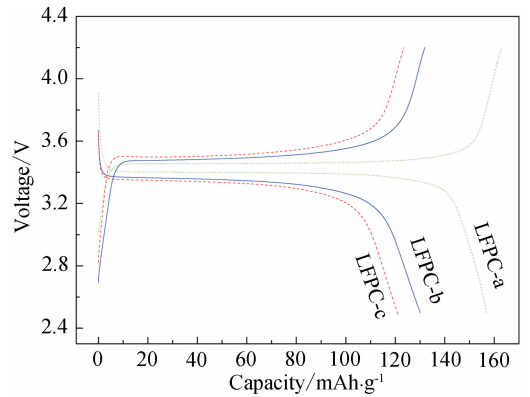


图 3 由 3 种模板剂制得的样品 $LiFePO_4/C$ 于 0.1C (17 $mAh \cdot g^{-1}$) 下的首次充放电曲线

Fig. 3 Initial charge/discharge profiles of the $LiFePO_4/C$ samples prepared with three-type templates at 0.1 C rate (17 $mA \cdot g^{-1}$)

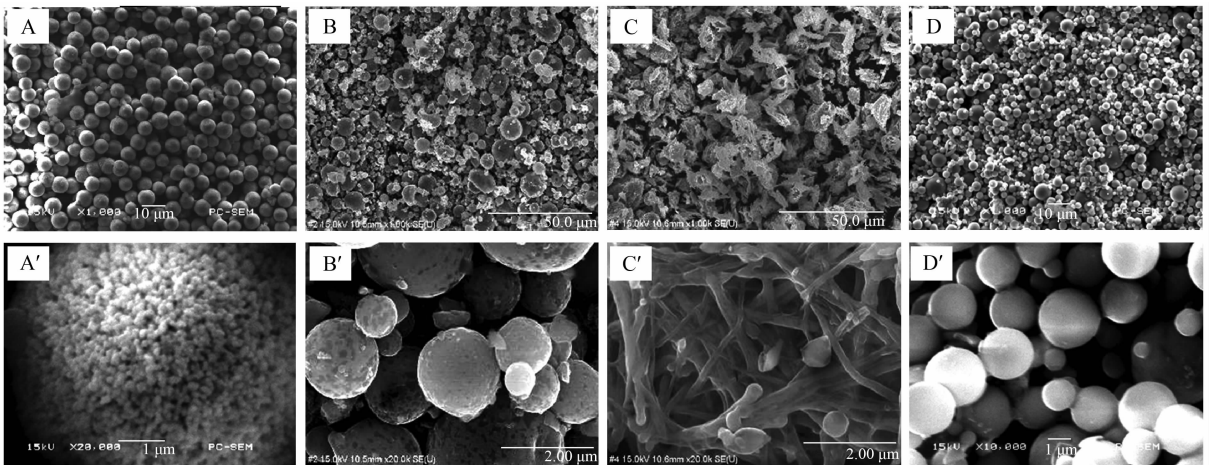


图 2 有、无模板剂制得的 $LiFePO_4$ 样品的 SEM 照片

A, A': PVA 模板剂; B, B': 柠檬酸模板剂; C, C': 葡萄糖模板剂; D, D': 无模板剂

Fig. 2 SEM images of the $LiFePO_4$ samples prepared with or without templates

A, A': PVA; B, B': citric acid; C, C': glucose; D, D': template-free

图 4 为上述 3 种样品在不同倍率下的循环性能曲线. 可见,材料比容量随着充放电电流密度的增大而减小,这是由于电极的极化以及 Li^+ 扩散和电子电导受到制约所致. 当电流调回到 0.1C 的低倍率下,材料的容量又可恢复到初始容量. 总体而言,这些材料都拥有较好的倍率循环稳定性. 其中在高倍率下,样品 LFPC-a 表现出最优的容量和稳定性,在 5C 倍率下样品 LFPC-a、LFPC-b 和 LFPC-c 的容量分别为 92.1、54.5 和 45.9 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.

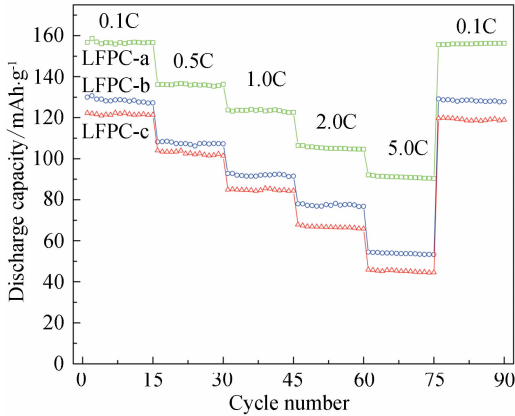


图 4 样品 LFPC-a、LFPC-b 和 LFPC-c 分别在 0.1、0.5、1.0、2.0 和 5.0C 倍率下的循环~容量曲线

Fig. 4 Cycling performances of LFPC-a, LFPC-b and LFPC-c samples at different charge/discharge rates (0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 C, respectively)

图 5 给出由 3 种不同有机模板剂制得的样品电极在经 0.1C 循环 5 次后再充电至 3.42 V 时的 EIS 图谱,对应的等效电路如插图所示^[28]. 其中, R_1 表示欧姆阻抗或电解电阻(由 Z' 的高频部分表征), R_2 表示电荷转移电阻(与中频半圆部分对应), W_1 表示 Warburg 阻抗(由低频斜线计算), CPE_1 表示恒相元(表征双电层电容和固体电解质界面膜(SEI)电容). 可以看出,实验数据(散点)和拟合数据(实线)重合很好.

从图中高频区与 Z' 的交点看,3 种样品的欧姆阻抗 R_1 非常接近,原因即在组装电池都使用相同的锂片和电解液. 通过拟合材料中频区的电荷转移电阻,样品 LFPC-a、LFPC-b 和 LFPC-c 的 R_2 分别为 18.1、61.0 和 80.8 Ω . 这表明不同的有机模板剂对样品的残碳量、形貌和电荷转移电阻都有很大影响.

图 6 示出样品 LFPC-a 在不同倍率下的首次充放电曲线. 如图,在 0.1、0.5、1.0、2.0 和 5.0C 倍率

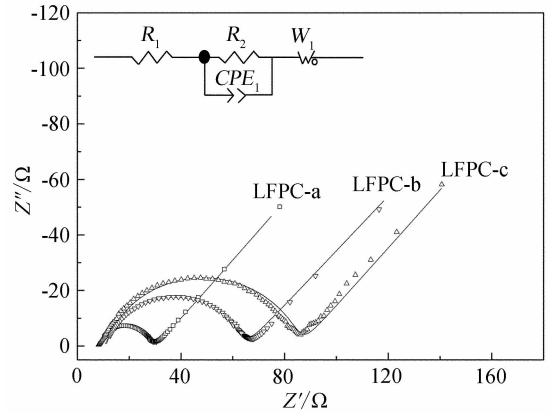


图 5 不同模板剂制备的 LiFePO_4 样品的 Nyquist 图谱
Fig. 5 Nyquist plots of the LiFePO_4 samples prepared with different templates

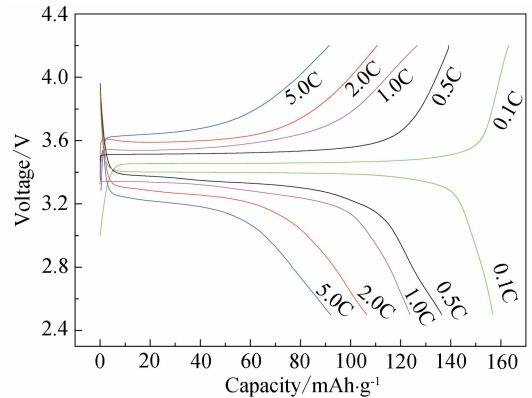


图 6 样品 LFPC-a 在不同倍率下的充放电曲线
Fig. 6 Initial charge/discharge curves of LFPC-a sample at different rates

充放电,其比容量分别为 156.7、136.2、123.8、106.4 和 92.1 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,且在 5C 倍率下仍具有平坦的充放电平台.

图 7 给出样品 LFPC-a 慢扫速的循环伏安曲线. 图中,显示的氧化峰和还原峰非常对称,二者电位差仅为 0.35 V,从第 2 周至第 40 周循环扫描, CV 曲线基本重合. 以上(图 6、图 7)进一步证明了该材料具有较优异的电化学性能,表现出良好的可逆性、稳定性和嵌脱锂动力学性能^[13].

3 结论

采用不同有机模板剂由喷雾干燥法制得不同形貌的 LiFePO_4/C 复合正极材料. XRD 分析表明添加有机物对还原 Fe(III) 和形成 LiFePO_4 是必不可少的. SEM 观察表明,不同的有机模板剂对材料的形貌影响很大,当以 PVA 作模板剂时,得到的是均匀的具有微米-纳米结构的 LiFePO_4/C 微球,该

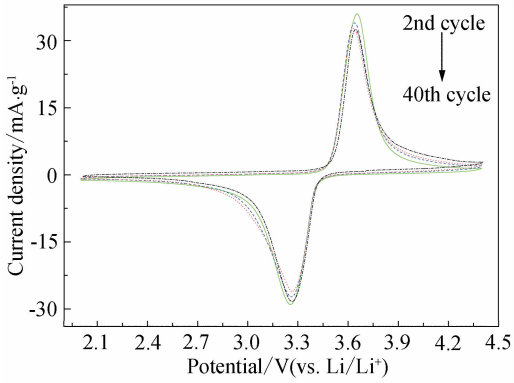


图7 样品 LFPC-a 的循环伏安曲线(扫描速率 $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

Fig. 7 Cyclic voltammograms of LFPC-a sample obtained at $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

样品在 0.1C 、 5.0C 倍率充放电下比容量分别达到 156.7 、 $92.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 并且具有优异的倍率循环性能, 在 5.0C 倍率下还出现明显的充放电平台. 该材料在 $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率下, 经 40 周循环扫描后 CV 曲线基本重合, 且氧化还原峰的电位差只有 0.35 V , 进一步证明了该材料优异的电化学性能. 本工作不仅提供了大规模制备不同形貌的高性能 LiFePO_4/C 复合正极材料的方法, 而且也大规模制备特殊形貌的其它复合正极材料提供思路.

参考文献 (References):

[1] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(4): 1188-1194.

[2] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Masquelier C, et al. Effect of structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple in iron phosphates [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(5): 1609-1613.

[3] Chung S Y, Bloking J T, Chiang Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes [J]. *Nature Materials*, 2002, 1(2): 123-128.

[4] Prosini P P, Lisi M, Zane D, et al. Determination of the chemical diffusion coefficient of lithium in LiFePO_4 [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148(1-2): 45-51.

[5] Chen Z H, Dahn J R. Reducing carbon in LiFePO_4/C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy, and tap density [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149(9): A1184-A1189.

[6] Choi D, Kumta P N. Surfactant based sol-gel approach to nanostructured LiFePO_4 for high rate Li-ion batteries

[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 163(2): 1064-1069.

[7] Delacourt C, Poizot P, Levasseur S, et al. Size effects on carbon-free LiFePO_4 powders [J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, 9(7): A352-A355.

[8] Zheng M S (郑明森), Liu S K (刘善科), Sun S G (孙世刚), et al. Cu doping LiFePO_4 and its electrochemical performance [J]. *Journal of Electrochemistry (电化学)*, 2008, 14(1): 1-5.

[9] Lu J B (卢俊彪), Tang Z L (唐子龙), Le B (乐斌), et al. Structure and electrochemical properties of LiFePO_4 as the cathode of lithium ion battery [J]. *Chemical Research in Chinese universities (高等学校化学学报)*, 2005, 26(11): 2093-2096.

[10] Dominko R, Bele M, Gaberscek M, et al. Porous olivine composites synthesized by sol-gel technique [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 153(2): 274-280.

[11] Cai Y, Li Z J, Zhang H L, et al. 1-Alkyl-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide ionic liquids as highly safe electrolyte for Li/ LiFePO_4 battery [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(16): 4728-4733.

[12] Zou H L (邹红丽), Zhang G H (张光辉), Shen P K (沈培康). Hydrothermal reduction synthesis of LiFePO_4 and its electrochemical performance [J]. *Journal of Electrochemistry (电化学)*, 2010, 16(4): 416-419.

[13] Saravanan K, Reddy M V, Balaya P, et al. Storage performance of LiFePO_4 nanoplates [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(5): 605-610.

[14] Xu C B, Lee J, Teja A S. Continuous hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate particles in subcritical and supercritical water [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2008, 44(1): 92-97.

[15] Gomez L S, de Meazza I, Martin M I, et al. Morphological, structural and electrochemical properties of lithium iron phosphates synthesized by Spray Pyrolysis [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(8): 2805-2809.

[16] Xie H, Zhou Z T. Physical and electrochemical properties of mix-doped lithium iron phosphate as cathode material for lithium ion battery [J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(10): 2063-2067.

[17] Yu F, Zhang J J, Yang Y F, et al. Preparation and characterization of mesoporous LiFePO_4/C microsphere by spray drying assisted template method [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(1): 794-797.

[18] Yu F, Zhang J J, Yang Y F, et al. Up-scalable synthesis, structure and charge storage properties of porous microspheres of LiFePO_4/C nanocomposites [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(48): 9121-9125.

[19] Ju S H, Kang Y C. LiFePO_4/C cathode powders pre-

- pared by spray pyrolysis from the colloidal spray solution containing nano-sized carbon black [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 107(2/3):328-333.
- [20] Konstantinov K, Bewlay S, Wang G X, et al. New approach for synthesis of carbon-mixed LiFePO_4 cathode materials [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50(2/3):421-426.
- [21] Bewlay S L, Konstantinov K, Wang G X, et al. Conductivity improvements to spray-produced LiFePO_4 by addition of a carbon source [J]. *Materials Letters*, 2004, 58(11):1788-1791.
- [22] Dominko R, Bele M, Goupil J M, et al. Wired porous cathode materials: A novel concept for synthesis of LiFePO_4 [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(12):2960-2969.
- [23] Hu Y S, Guo Y G, Dominko R, et al. Improved electrode performance of porous LiFePO_4 using RuO_2 as an oxidic nanoscale interconnect [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(15):1963-1966.
- [24] Jiang T, Pan W, Wang J, et al. Carbon coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material prepared by a PVA assisted sol-gel method [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(12):3864-3869.
- [25] Huang B, Zheng X D, Jia D M, et al. Design and synthesis of high-rate micron-sized, spherical LiFePO_4/C composites containing clusters of nano/microspheres [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(3):1227-1231.
- [26] Hwang B J, Hsu K F, Hu S K, et al. Template-free reverse micelle process for the synthesis of a rod-like LiFePO_4/C composite cathode material for lithium batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 194(1):515-519.
- [27] Yu F, Zhang J, Yang Y, et al. Porous micro-spherical aggregates of LiFePO_4/C nanocomposites: A novel and simple template-free concept and synthesis via sol-gel-spray drying method [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(19):6873-6878.
- [28] Gao F, Tang Z Y. Kinetic behavior of LiFePO_4/C cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(15):5071-5075.

Preparation and Electrochemical Performance of LiFePO_4/C by Spray Drying Method Assisted with Organic Template

LIU Quan-bing, JIANG Yang-mei, SONG Hui-yu, LIAO Shi-jun*

(Key Lab for Fuel Cell Technology of Guangdong Province, School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: In this work, the LiFePO_4/C composites were prepared by the spray drying and carbothermal method, and were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and galvanostatic charge-discharge measurements. The effects of the organic assisted templates on the morphologies and electrochemical properties of the LiFePO_4/C composites were investigated. The results showed that the morphology and microstructure of the composites could be tuned by incorporating with the different templates. The morphology of the composite appeared to be solid microspheres if no organic template was added, while porous microspheres, nest-like aggregation, and uniform nano-micro spheres, if citric acid, glucose and polyvinyl alcohol (PVA) were used as the templates, respectively. Among all the samples, the composite prepared with PVA as a template also exhibited the best properties in batteries, including the highest tap density, the lowest charge transfer resistances and the highest capacities. The best discharge capacities were measured to be 156.7 and 92.1 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 0.1 and 5.0C rate, respectively. The obvious charge-discharge plateaus at high rates and excellent cycling performance at various rates were achieved.

Key words: cathode materials; spray drying; assisted template; polyvinyl alcohol