

2013-04-28

## Electrochemical Performance of LiFePO<sub>4</sub>/C Synthesized via Aqueous Solution-Evaporation Route

Ning-yu GU

*Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, Jiangxi, China; nygu@ncu.edu.cn*

Xing-hua HE

Yang LI

---

### Recommended Citation

Ning-yu GU, Xing-hua HE, Yang LI. Electrochemical Performance of LiFePO<sub>4</sub>/C Synthesized via Aqueous Solution-Evaporation Route[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013 , 19(2): 146-150.

DOI: 10.61558/2993-074X.2106

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol19/iss2/4>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# 水溶-蒸发法制备 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 及其电化学性能研究

古宁宇\*, 何兴华, 李 洋  
(南昌大学化学系, 江西 南昌 330031)

**摘要:** 由  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  和  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  作原料、柠檬酸为碳源, 用水溶-蒸发法制备了  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  正极样品. 采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)分析、观察样品. 用充放电曲线和电化学交流阻抗(EIS)谱图测试  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  电极. 结果表明, 700 °C 焙烧的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  样品(碳量 3.03%, by mass)结晶度高、无杂相、颗粒粒径 100 nm, 其表面包覆约 5 nm 碳层. 该电极 0.5C、2C、5C 和 10C ( $1\text{C} = 170 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 倍率放电, 其比容量分别为  $148.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $142.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $127.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $108.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 循环寿命曲线稳定.

**关键词:** 锂离子电池; 正极材料;  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ; 柠檬酸

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

1997 年, Padhi 等<sup>[1]</sup>首次发现橄榄石结构的  $\text{LiFePO}_4$  样品能可逆嵌脱锂离子, 进而  $\text{LiFePO}_4$  已广泛地作为锂离子电池正极. 其理论比容量约  $170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 放电平台 3.4 V, 原料丰富, 价格低廉, 安全稳定, 循环寿命较优. 然而  $\text{LiFePO}_4$  电极高倍率放电容量下降迅速. Ravet 等<sup>[2]</sup>报道在  $\text{LiFePO}_4$  表面包覆导电碳, 可改善其导电性. 包覆碳源有含碳有机物<sup>[3-5]</sup>、聚合物<sup>[6-8]</sup>及含碳盐类<sup>[9-10]</sup>等. 通过热解碳表面包覆可使  $\text{LiFePO}_4$  颗粒间形成导电桥, 增强  $\text{LiFePO}_4$  材料的导电性, 进而提高电化学性能.  $\text{LiFePO}_4$  制备方法有固相法<sup>[11-14]</sup>、碳热还原法<sup>[15-16]</sup>、微波法<sup>[17-18]</sup>、水热法<sup>[19]</sup>、溶胶-凝胶法<sup>[20]</sup>和喷雾-热解法<sup>[21]</sup>等. 其中溶胶-凝胶法不需要特殊设备即可获得混合均匀的前驱体, 但其前驱体制备过程复杂, 耗时较长. 本文用水溶-蒸发法, 选用柠檬酸水溶液作碳源, 经蒸发除水后获得混合均匀的前驱体, 焙烧制得  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  样品, 以期提高该电极的倍率性能. 该法操作简便, 前驱体制备时间短, 便于规模化生产.

## 1 实 验

### 1.1 样品制备

按摩尔比 1:1 称取 0.02 mol 的  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  和  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  于烧杯中, 加入 50 mL 超纯水搅拌均

匀, 又分别按锂摩尔比为 0、0.1、0.2、0.3、0.5 和 0.7 的柠檬酸作碳源, 继续搅拌加热蒸发除水得前驱体. 将前驱体置于舟型坩埚通入惰性 Ar 保护气体于 OTL1200 型管式炉预热 (400 °C, 5 h), 除去  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$  杂质气体, 冷却可得固体产物, 于 700 °C 下 Ar 氛中焙烧 12 h 即可. 无碳样品电极和含碳各样品电极分别标示为  $a_0$ 、 $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 、 $a_4$ 、 $a_5$ .

### 1.2 物性表征

使用 X 射线衍射分析仪 (德国 Bruker D8 Focus) 测试样品,  $\text{Cu K}_\alpha$  ( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ , 石墨单色器过滤),  $2\theta$  为  $15^\circ \sim 60^\circ$ , 步进宽度  $0.02^\circ$ , 步进计时 1 s. XL30 ESEM-FEG 扫描电镜和 TECNAI F20 透射电镜 (荷兰 FEI Company) 观察样品的微观形貌. HCS-140 型红外碳硫分析仪测定  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  样品的含碳量.

### 1.3 电化学性能测试

将活性物质  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 、导电剂 (Super-P) 和粘结剂聚偏四氟乙烯 (PVDF) 按 85:10:5 比 (by mass) 混合, 加适量溶剂 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 调均匀浆, 将其涂覆在铝箔上, 80 °C 干燥后又置于真空干燥箱内 110 °C 加热 24 h. 冲压极片 (直径 14 mm, 活性物质 4 mg). LAB Master130 手套箱 (德国 MBRAUM) 与锂片负极、Celgard 2400 隔膜和

收稿日期:2012-02-17; 修订日期:2012-03-19 \* 通讯作者, Tel: (86-791)83969247, E-mail: nygu@ncu.edu.cn

江西省科技支撑项目 (No. 2010BGB01001)、江西省自然科学基金 (No. 20122BAB203014) 及江西省教育厅科技项目 (No. GJJ12042) 资助

LiPF<sub>6</sub>(EC:DMC = 1:3, by volume) 电解液组装 2025 型扣式电池. 采用 LAND CT2001A 电池测试系统 (武汉金诺电子公司) 测试电池, 恒流充放电电压区间 4.2 ~ 2.0 V. 电化学工作站 (德国 Zahner Zennium) 测试电极电化学交流阻抗 (EIS) 谱图, 频率范围 10<sup>-1</sup> ~ 10<sup>5</sup> Hz, 扰动为 5 mV.

## 2 结果与讨论

### 2.1 含碳量及 XRD 分析

红外碳硫分析测试样品 a<sub>1</sub>、a<sub>2</sub>、a<sub>3</sub>、a<sub>4</sub> 及 a<sub>5</sub> 的含碳量 (by mass) 分别为 1.28%、1.89%、3.03%、4.89% 及 7.05%, 含碳量随柠檬酸添加量增加而加大. 图 1 为不同柠檬酸配比制得 LiFePO<sub>4</sub> 的 XRD 谱图. 与标准卡片 JCPDS No. 40-1499 对比, 样品均属单一相橄榄石型磷酸铁锂, 空间群 *Pnmb*. a<sub>0</sub> 样品未发现其它杂质, 说明前驱体加热蒸发过程并没有 2 价铁的氧化, 若杂质产生如 Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 极易占据或阻碍锂离子的一维扩散通道从而降低材料活性物质的比例<sup>[2]</sup>. 渗入了柠檬酸后由于柠檬酸的抗氧化性和热解碳的还原性, 亦未发现样品 3 价铁的衍射峰. 柠檬酸碳化后为无定形碳, 故图谱中未呈现碳的衍射峰.

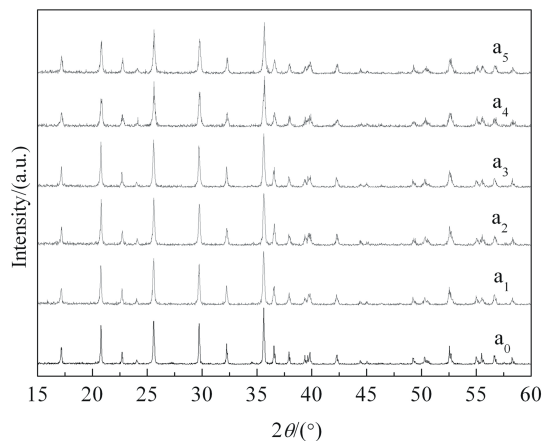


图 1 各种 LiFePO<sub>4</sub> 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of different LiFePO<sub>4</sub> samples

### 2.2 材料微观形貌

图 2 为不同柠檬酸配比制得 LiFePO<sub>4</sub> 样品的 SEM 照片. 从图中可明显看出, 未包覆碳的纯相 LiFePO<sub>4</sub> 表面光滑, 其材料粒径 (0.5 μm ~ 1 μm) 比包覆了碳的 LiFePO<sub>4</sub> 材料粒径 (约 100 nm) 大, 且各材料均为类球形. 在煅烧过程中柠檬酸高温热解

为碳后覆盖于 LiFePO<sub>4</sub> 表面, 阻碍了一次颗粒的继续生长, 故未包覆碳的 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒更大. 添加柠檬酸配比增多, 其样品粒径越小.

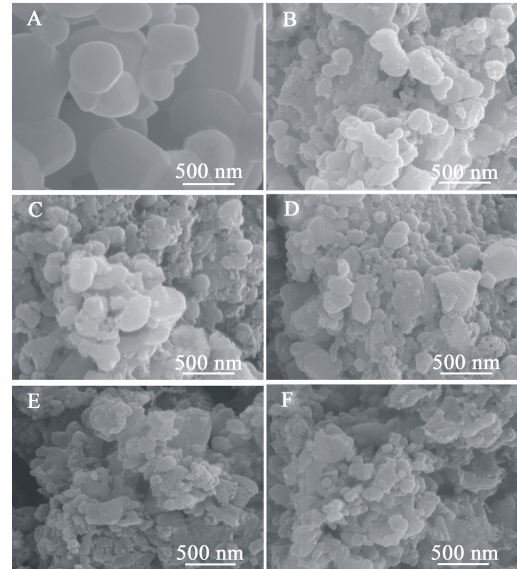


图 2 LiFePO<sub>4</sub> 样品的 SEM 照片

A. a<sub>0</sub>; B. a<sub>1</sub>; C. a<sub>2</sub>; D. a<sub>3</sub>; E. a<sub>4</sub>; F. a<sub>5</sub>

Fig. 2 SEM images of LiFePO<sub>4</sub> samples

A. a<sub>0</sub>; B. a<sub>1</sub>; C. a<sub>2</sub>; D. a<sub>3</sub>; E. a<sub>4</sub>; F. a<sub>5</sub>

图 3 给出样品 a<sub>3</sub> 的 TEM 照片. 从照片可以看出样品的一次颗粒粒径大小大都在 40 ~ 100 nm 之间, 且碳均匀地包覆于 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒表面. 表面的碳提高了样品的导电性, LiFePO<sub>4</sub> 颗粒间能形成良好的导电媒介, 为电化学电荷提供迁移通道, 缩短各 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒间电子与离子传导的路径 (A). 其结晶态 LiFePO<sub>4</sub> 样品表面被一层厚度约为 5 nm 的无定形碳层包覆 (B).

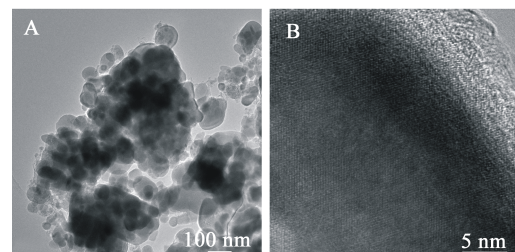


图 3 不同放大倍数 LiFePO<sub>4</sub> 样品 a<sub>3</sub> 的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of Sample a<sub>3</sub> at different magnifications

### 2.3 充放电曲线

图 4A 给出添加不同柠檬酸配比制得样品的

电极 0.5C ( $1C = 170 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 的充放电曲线, 各电极放电比容量分别为  $39.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $a_0$ )、 $151.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $a_1$ )、 $151.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $a_2$ )、 $148.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $a_3$ )、 $146.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $a_4$ ) 和  $128.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $a_5$ )。电极  $a_0$  放电比容量最低, 而电极  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 、 $a_4$  和  $a_5$  的放电比容量差别不大, 其中电极  $a_2$  的放电比容量最高。样品  $a_0$  表面没有包覆碳, 颗粒间的导电性较差, 其粒径大, 增长锂离子从其内部向表面扩散的路程, 充放电过程极化严重, 其容量较低。而添加柠檬酸合成的  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  样品表面的导电碳及其纳米级粒径, 使该电极电化学性能远比未包覆的  $\text{LiFePO}_4$  电极更好, 有平稳的充放电电压平台。电极  $a_5$  的放电容量较低, 这可能因碳量过多致使样品中  $\text{LiFePO}_4$  比例相对较低, 电极放电容量降低。碳过多,  $\text{LiFePO}_4$  电极表面碳层厚, 反而阻碍了锂离子在  $\text{LiFePO}_4$  电极内部和电解液间的传输<sup>[23]</sup>。图 4B 为各碳包覆  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  电极 2C 倍率充放电曲线, 可见其放电比容量有明显

差异, 各电极放电比容量分别为  $131.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $a_1$ )、 $134.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $a_2$ )、 $142.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $a_3$ )、 $136.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $a_4$ ) 和  $114.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $a_5$ )。若  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  样品中的碳含量较少, 将不足以提高整体电极的电化学性能, 而最优碳量电极  $a_3$  的放电比容量最高。

图 5 给出电极  $a_3$  在 5C 和 10C 的充放电曲线, 从图看出, 5C 和 10C 倍率电极  $a_3$  的放电比容量分别为  $127.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $108.5 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 该电极仍有较好的充放电平台。图 6 记录电极  $a_3$  不同倍率 (0.5C、2C、5C 和 10C) 循环寿命曲线。从图看出电极  $a_3$  有相当好的循环寿命, 50 周期循环该电极放电比容量基本保持不变。

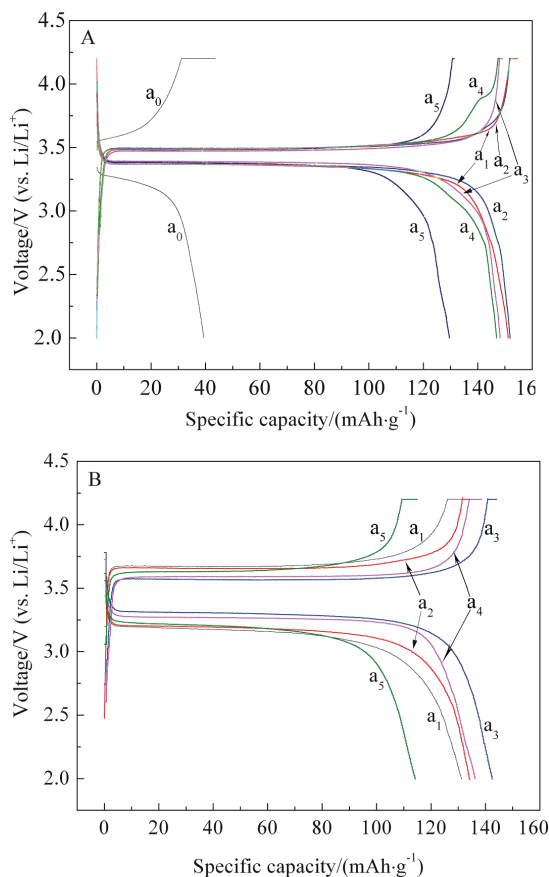


图 4 各  $\text{LiFePO}_4$  电极在 0.5C(A) 和 2C(B) 下的充放电曲线

Fig. 4 Typical charge/discharge curves of different  $\text{LiFePO}_4$  cathodes at 0.5C (A) and 2C (B)

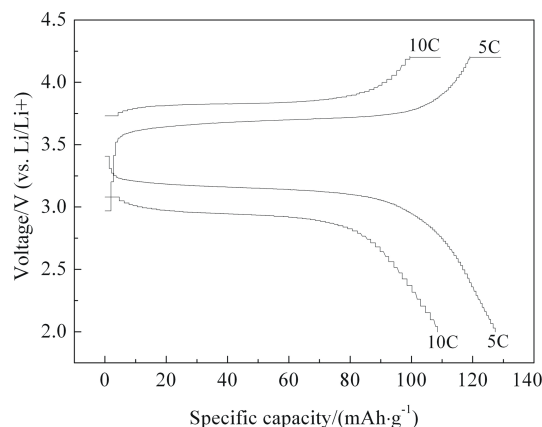


图 5 电极  $a_3$  5C 和 10C 倍率的充放电曲线

Fig. 5 Typical charge/discharge curves of Cathode  $a_3$  at 5C and 10C

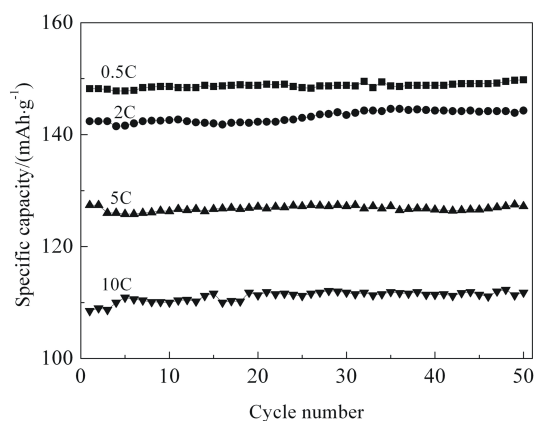


图 6 电极  $a_3$  不同倍率的循环寿命曲线

Fig. 6 Cycling performances of Cathode  $a_3$  at different rates

## 2.4 EIS 测试

图 7 为各  $\text{LiFePO}_4$  电极几次充放电循环后开路电位下的 EIS 谱图。从谱图可以发包含中高频区

一个压缩半圆和低频区的直线; 高频区与  $Z'$  轴的截距相应欧姆阻抗  $R_s$ ; 中频区压缩半圆的直径相应电荷传递阻抗  $R_{ct}$ ; 低频区倾斜的直线相应浓差极化 Warburg 阻抗. LiFePO<sub>4</sub>/C 电极  $R_{ct}$  均明显小于未包覆的 LiFePO<sub>4</sub> 电极. 电极 a<sub>0</sub>、a<sub>1</sub>、a<sub>2</sub>、a<sub>3</sub>、a<sub>4</sub> 和 a<sub>5</sub> 的  $R_{ct}$  值分别为 402 Ω、109 Ω、97 Ω、48 Ω、75 Ω 和 160 Ω, 电极 a<sub>3</sub> 的  $R_{ct}$  值最小, 利于电荷传递.

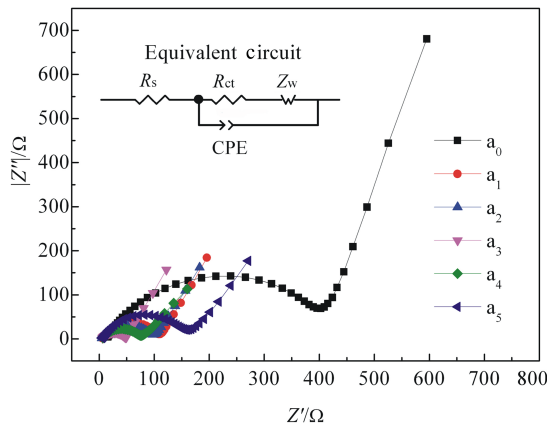


图 7 各 LiFePO<sub>4</sub> 电极的 EIS 谱图

Fig. 7 Electrochemical impedance spectra of different LiFePO<sub>4</sub> cathodes

### 3 结 论

以 LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 和 FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 为原料, 添加不同配比柠檬酸作碳源, 用水溶-蒸发法制得锂离子电池 LiFePO<sub>4</sub>/C 正极样品. LiFePO<sub>4</sub>/C 电极的碳含量较少, 不足以提高整体电极电化学性能; 碳量过高, 复合材料 LiFePO<sub>4</sub> 的比例相对下降, 电极放电容量降低, 易阻碍锂离子在 LiFePO<sub>4</sub> 电极内部和电解液间的传输. 700 °C 焙烧的 LiFePO<sub>4</sub>/C 样品 a<sub>3</sub> (含碳量 3.03%, by mass) 结晶度高, 无杂相, 颗粒小于 100 nm, 表面碳包覆厚度约 5 nm, 该电极 5C 和 10C 倍率放电比容量分别为 127.4 mAh·g<sup>-1</sup> 和 108.5 mAh·g<sup>-1</sup>, 其循环寿命曲线平稳.

### 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] Ravet N, Chouinard Y, Magnan J F, et al. Electroactivity of natural and synthetic triphylite[J]. Journal of Power

Sources, 2001, 97/98: 503-507.

- [3] Liu Y W, Zhang W, Wang H M, et al. Novel carbon source in manufacture of LiFePO<sub>4</sub>/C [J]. Advanced Materials Research, 2011, 189-193: 2731-2734.  
[4] Kim J K, Cheruvally G, Ahn J H. Electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub>/C synthesized by mechanical activation using sucrose as carbon source[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2008, 12(7/8): 799-805.  
[5] Cheng F, Wan W, Tan Z, et al. High power performance of nano-LiFePO<sub>4</sub>/C cathode material synthesized via lauric acid-assisted solid-state reaction[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(8): 2999-3005.  
[6] Yu L H (余丽红), Cao Y L (曹余良), Zhang X F (张晓飞), et al. Structure and electrochemical characteristics of LiFePO<sub>4</sub> prepared by the polyacrylates-pyrolysis-reduction method for Li-ion batteries[J]. Journal of Electrochemistry (电化学), 2006, 11(4): 442-444.  
[7] Oh S W, Myung S T, Oh S M, et al. Polyvinylpyrrolidone-assisted synthesis of microscale C-LiFePO<sub>4</sub> with high tap density as positive electrode materials for lithium batteries[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(3): 1193-1199.  
[8] Yu S X, Luo G E, Luo Y, et al. Physical and electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub>/C cathode material prepared from a new carbon source[J]. Advanced Materials Research, 2010, 160-162: 1654-1658.  
[9] Pan F, Chen X, Li H, et al. Influence of carbon coating porosity on the electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub> cathode[J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13(7): 726-729.  
[10] Dominko R, Bele M, Goupil J M, et al. Wired porous cathode materials: A novel concept for synthesis of LiFePO<sub>4</sub>[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(12): 2960-2969.  
[11] Shi Z C (施志聪), Li C (李晨), Yang Y (杨勇). The electrochemical performance studies on novel LiFePO<sub>4</sub> cathode materials for Li ion batteries[J]. Journal of Electrochemistry (电化学), 2003, 9(1): 9-14.  
[12] Zhang S S, Allen J L, Xu K, et al. Optimization of reaction condition for solid-state synthesis of LiFePO<sub>4</sub>-C composite cathodes [J]. Journal of Power Sources, 2005, 147(1/2): 234-240.  
[13] Xie H (谢辉), Zhou Z T (周震涛). The synthesis, structure and electrochemical performances of lithium iron phosphate[J]. Journal of Electrochemistry (电化学), 2006, 12(4): 378-381.  
[14] Lu C Z, Fey G T K, Kao H M. Study of LiFePO<sub>4</sub> cathode materials coated with high surface area carbon[J]. Journal

- of Power Sources, 2009, 189(1): 155-162.
- [15] Yu F, Zhang J, Yang Y, et al. Reaction mechanism and electrochemical performance of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode materials synthesized by carbothermal method[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(28): 7389-7395.
- [16] Huang B, Zheng X, Jia D, et al. Design and synthesis of high-rate micron-sized, spherical  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  composites containing clusters of nano/microspheres[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(3): 1227-1231.
- [17] Zhou W J, He W, Li Z M, et al. Biosynthesis and electrochemical characteristics of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  by microwave processing[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2009, 13(12): 1819-1823.
- [18] Tang C P (唐昌平), Ying J R (应皆荣), Lei M (雷敏), et al. High density  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  synthesized by controlled crystallization and microwave carbon thermal reduction [J]. *Journal of Electrochemistry(电 化 学)*, 2006, 12(2): 188-190.
- [19] Jin B, Gu H B, Zhang W, et al. Effect of different carbon conductive additives on electrochemical properties of  $\text{LiFePO}_4\text{-C}/\text{Li}$  batteries [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008, 12(12): 1549-1554.
- [20] Liu Y, Cao C, Li J. Enhanced electrochemical performance of carbon nanospheres- $\text{LiFePO}_4$  composite by PEG based sol-gel synthesis[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(12): 3921-3926.
- [21] Yang M R, Teng T H, Wu S H.  $\text{LiFePO}_4$ /carbon cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159(1): 307-311.
- [22] Yuan L X, Wang Z H, Zhang W X, et al. Development and challenges of  $\text{LiFePO}_4$  cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(2): 269.
- [23] Dominko R, Bele M, Gaberscek M, et al. Impact of the carbon coating thickness on the electrochemical performance of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  composites[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(3): A607-A610.

## Electrochemical Performance of $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ Synthesized via Aqueous Solution-Evaporation Route

GU Ning-yu\*, HE Xing-hua, LI Yang

(Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

**Abstract:** The  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  samples have been synthesized via an aqueous solution-evaporation route with  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  as raw materials and citric acid as a carbon source. X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM), and transmission electron microscopy(TEM) were used to analyze structure and morphology of the samples. The electrochemical performances of the  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathodes were characterized by charge/discharge curves and electrochemical impedance spectroscopy(EIS). The results show that the  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  sample, calcined at  $700\text{ }^\circ\text{C}$  and contained 3.03% (by mass) carbon, exhibited a highly pure crystalline phase with the primary particles sizes of 100 nm. The surfaces of those particles were covered by a carbon layer of 5 nm in thickness. At the rates of 0.5C, 2C, 5C, and 10C, where 1C corresponds to  $170\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ , the discharge capacities of 148.2, 142.4, 127.4, and 108.5  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , were delivered, respectively, with the perfect cycling stabilities.

**Key words:** lithium-ion batteries; cathode material;  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ; citric acid