POLYM PART
مرجع پلیمر در بازار ایران

رویکردها و چالش‌های کلیدی در ساخت باتری‌های روی-یون انعطاف‌پذیر پیشرفته با الکترولیت‌های هیدروژل کاربردی

چکیده

در سال‌های اخیر، تحقیقات زیادی در مورد طراحی و ساخت باتری‌های روی-یون انعطاف‌پذیر انجام شده است که به ظرفیت مناسب، مقرون‌به‌صرفه بودن، ایمنی ذاتی و قابلیت کنترل عملکردی این نوع باتری‌ها مربوط می‌شود. الکترولیت‌های هیدروژل به عنوان حیاتی‌ترین جزء باتری‌های روی-یون انعطاف‌پذیر، دارای رسانایی یونی الکترولیت مانند آبی و پایداری ابعادی مشابه الکترولیت‌های پلیمری جامد هستند که برتری هر دو را در بر می‌گیرد. با این وجود، الکترولیت‌های هیدروژل متداول تنها یک چارچوب فیزیکی برای تسهیل انتقال یون فراهم می‌کنند و با چالش‌های عظیمی برای ساخت باتری‌های روی-یون انعطاف‌پذیر مواجه می‌شوند. الکترولیت‌های هیدروژل عاملی، می‌توانند بر مشکلات مذکور غلبه نمایند و عملکرد الکتروشیمیایی رضایت بخشی را ارائه دهند در حالی که کارکردهای دیگر را برای کار مداوم تحت شرایط سخت مانند دمای بالا، سرمای شدید، تحت خمش، کشش، ضربه‌های قوی و حتی شکست فراهم می‌نمایند. تاکنون، مطالعه بر روی الکترولیت‌های هیدروژل عاملی، برای باتری‌های روی-یون انعطاف‌پذیر هنوز در مرحله اولیه است و مسائلی که در مورد الکترولیت‌های هیدروژل با آن مواجه می‌شوند باید بررسی گردند. در اینجا، این بررسی جامع قصد دارد آخرین پیشرفت‌های الکترولیت‌های هیدروژل عاملی برای باتری‌های روی-یون انعطاف‌پذیر را خلاصه نماید. از منظر ساخت، رویکردهای مورد هدف که تاکنون برای ساخت الکترولیت‌های هیدروژل عاملی برای باتری‌های روی-یون انعطاف‌پذیر گزارش شده‌اند، به طور سیستماتیک مورد بحث و ارزیابی قرار می‌گیرند. سپس، برهمکنش‌های بین الکترودها و الکترولیت‌های

POLYM PART
مرجع پلیمر در بازار ایران

هیدروژل عاملی برای ZIB[1]ها به صورت جامع بررسی می‌شوند. در نهایت، مجموعه‌ای از چالش‌های حیاتی، راه‌حل‌های سازنده و روندهای آینده الکترولیت‌های هیدروژل عاملی برای باتری‌های روی-یون انعطاف‌پذیر به طور اختصاصی پیشنهاد می‌گردد.

5. نتیجه‌گیری و دیدگاه‌ها

الکترولیت‌های هیدروژل به‌عنوان جزء حیاتی ZIBهای انعطاف‌پذیر، رسانایی یونی را برای واکنش‌های الکتروشیمیایی تعیین می‌کنند و به‌عنوان یک پل ارتباطی بین کاتد و آند عمل می‌نمایند. برای رسیدگی به نقص‌های ذاتی و محدودیت‌های الکترولیت‌های هیدروژل معمولی، تحقیقات زیادی در مورد طراحی و ساخت الکترولیت‌های هیدروژل عاملی با بهره‌برداری از اقدامات متقابل هدفمند انجام شده است. برخلاف الکترولیت‌های هیدروژل معمولی، دهه گذشته دستاوردهای امیدوارکننده‌ای در ZIBهای انعطاف‌پذیر مجهز به الکترولیت‌های هیدروژل عاملی در زمینه‌های رسانایی یونی بالا، خاصیت ضد انجماد، ضد آب‌زدایی، خود ترمیم‌شوندگی، کشش‌پذیری، خود محافظتی حرارتی، تجزیه زیستی و غیره مشاهده شده است. این بررسی استراتژی‌های هدفمند فعلی برای ساخت الکترولیت‌های هیدروژل عاملی و پیشرفت‌های اخیر ZIBهای انعطاف‌پذیر را خلاصه نمود و به‌طور جامع مورد بحث قرار داد. در اینجا، پیش‌بینی می‌گردد و تصور می‌شود که این بررسی، ابزاری در دسترس برای محققان فراهم نماید تا به سرعت با استراتژی‌های سنتز مرتبط با الکترولیت‌های هیدروژل عاملی آشنا گشته و با چالش‌های آن روبرو گردند. به‌طور قابل توجهی، با توجه به ساخت و طراحی الکترولیت‌های هیدروژل عاملی برای ZIBها، همچنان نارسایی‌ها و چالش‌های مختلفی وجود دارد که باید برای افزایش توجه در آینده، همانطور که در شکل ا نشان داده شده است، برجسته گردد.

[1] Zinc-ion battery

شکل 1

5.1. ساخت الکترولیت‌های هیدروژل عاملی

برای ساخت الکترولیت‌های هیدروژل با رسانایی یونی بالا: اقدامات متقابل الهام‌بخش برای تسهیل انتقال یون به کار گرفته شده‌اند، اما هنوز با چندین محدودیت، به چالش کشیده شده‌اند. به عنوان مثال، (الف) آب آزاد نسبتاً کافی در شبکه الکترولیت‌های هیدروژل، حرکت یون‌های آزاد را تا حد زیادی تسهیل می‌کند، اما چارچوب شبکه الکترولیت‌های هیدروژل ممکن است در نهایت فرو بریزد. هم‌چنین (ب) اصلاح ماتریس رولیمر، مانند پیوند به هیدروژل‌های دیگر، می‌تواند تعداد گروه‌های آبدوست در چارچوب پلیمر را به مقدار دو برابر یا حتی بیشتر افزایش دهد، بنابراین ظرفیت ذخیره‌سازی آب را تا حد زیادی افزایش می‌دهد. با این حال، پیوند گروه‌های عاملی، مستلزم تثبیت گروه‌های عاملی در حین یا پس از سنتز از طریق علم شیمی‌جفت‌سازی است که سنتز را پیچیده‌تر از روش‌های دیگر می‌نماید.

برای ساخت الکترولیت‌های هیدروژل با خواص مکانیکی بالا: ساختار شبکه پلیمری یکنواخت و متراکم که با تقویت اتصال بین زنجیره‌های پلیمری از طریق ایجاد شبکه دوگانه، اضافه نمودن ناخالصی با نانوذرات و اثر هافمایستر[۲] شکل می‌گیرد. انتقال تنش و اتلاف انرژی در طول کشش و فشرده سازی بهبود می‌یابد. با این حال، الکترولیت‌های هیدروژل تولید شده هنوز با استاندارد بازار فاصله دارند. اگرچه الکترولیت‌های هیدروژل ساخته شده با اقدامات هدفمند، خواص کششی برجسته‌ای دارند، اما اکثر آنها پس از کشیده شدن، هنوز از تغییر شکل باقیمانده بزرگی رنج می‌برند. بر این اساس، اتصال بین زنجیره‌های پلیمری باید تقویت گردد تا ساختار شبکه‌ای یکنواخت و متراکم برای تسهیل انتقال تنش و اتلاف انرژی ایجاد شود. علاوه بر این، روش‌های مدل‌سازی نظری برای بهینه‌سازی و مطالعه توزیع کرنش بر روی اجزای مختلف در طول تغییر شکل مورد نیاز است.

برای ساخت الکترولیت‌های هیدروژل خود ترمیم شونده: الکترولیت‌های هیدروژل خود ترمیم شونده مبتنی بر مکانیسم تعامل پیوند کووالانسی پویا یا پیوند غیرکووالانسی پویا، هنوز از خواص مکانیکی ضعیف و بازیابی ناقص رنج می‌برند. الکترولیت‌های هیدروژل خود ترمیم شونده‌ی القا شده توسط پیوندهای کووالانسی برگشت‌پذیر، استحکام مکانیکی ایده‌آلی را ایجاد می‌نماید، اما معمولاً برای تحقق واکنش شیمیایی برگشت‌پذیر یا تنظیم مجدد پیوندهای شیمیایی نیاز به تحریک خارجی دارد و در نتیجه به اثر خود ترمیمی دست می‌یابد. براساس خواص الکترولیت‌های هیدروژل با افزایش مقاومت و اثرات حرارتی افزایش یافته پس از وقوع آسیب مکانیکی، توسعه الکترولیت‌های هیدروژل که براساس پیوندهای کووالانسی پویا تحت تحریک الکتریکی، خود ترمیمی در محل را القا می‌نمایند، بسیار مهم است. علاوه بر این، شبکه‌های هیدروژل با استحکام بالا و خود ترمیمی، ذاتاً متناقض هستند. ساخت الکترولیت‌های هیدروژل با مقاومت مکانیکی بالا و خود ترمیم شوندگی عالی به‌عنوان یک چالش در نظر گرفته می‌شود یا باید تعادلی بین خواص مکانیکی و خود ترمیم شوندگی ایجاد شود.

[2] Hofmeister

POLYM PART
مرجع پلیمر در بازار ایران

برای ساخت الکترولیت‌های هیدروژل سازگار با دما: تاکنون، دستاوردهای قابل توجهی در طراحی الکترولیت‌های هیدروژل سازگار با دما حاصل شده است، با این حال هنوز چندین محدودیت باید مورد توجه قرار گیرد. (الف) اضافه نمودن حلال‌های آلی به هیدروژل‌ها می‌تواند به‌طور قابل توجهی خواص ضد یخ‌زدگی و ضد آب‌زدایی را بهبود بخشد، که این کار ممکن است برای سلامت انسان در وسایل الکترونیکی پوشیدنی مضر باشد. (ب) حلال‌های آلی به ناچار اثرات نامطلوبی بر رسانایی یونی الکترولیت‌های هیدروژل ایجاد می‌کنند. (پ) غلظت نسبتاً بالای نمک در الکترولیت‌های هیدروژل به طور قابل توجهی برای خواص ضد آب‌زدایی و ضد یخ‌زدگی مفید است، اما بر رسانایی یونی و خواص مکانیکی الکترولیت‌های هیدروژل تأثیر می‌گذارد. باید تعادلی بین رسانایی یونی بالا، خواص مکانیکی، ضد یخ‌زدگی و ضد آب‌زدایی ایجاد گردد. (ت) الکترولیت‌های هیدروژل مقاوم به حرارت نیاز به شرایط سخت کاربردی دارند، یعنی غلظت‌ها و دماهای بحرانی برای عملکردشان مورد نیاز است.

برای الکترولیت‌های هیدروژل قابل تجزیه برای ZIBهای انعطاف‌پذیر: عامل اساسی موثر بر طراحی و توسعه الکترولیت‌های هیدروژل گذرا، انتخاب مواد با خواص غیر سمی، تجزیه آسان و خواص مکانیکی خاص است. با این حال، مواد خام مورد نیاز برای ترکیب، نسبتا محدود بوده و توسعه الکترولیت‌های هیدروژل زیست تخریب‌پذیر نسبتاً با تاخیر است.

5.2. انتخاب مواد

الف) طبق بررسی‌های انجام شده تاکنون هزاران پلیمر طراحی و سنتز شده است. اکثر پلیمرهایی که در حال حاضر به‌عنوان هیدروژل مورد استفاده قرار می‌گیرند، پلیمرهای سنتز شده شیمیایی کلاسیک مانند PAM[3]، PVA[4] و تعداد کمی‌از پلیمرهای طبیعی با ساختارهای معمولی مانند صمغ گیاه گوار، SA[5] و غیره هستند. با توجه

[3] poly acrylamide
[4] polyvinyl alcohol
[5] sodium alginate

POLYM PART
مرجع پلیمر در بازار ایران

به انتخاب محدود پلیمرها، معمولاً اکثر پلیمرها مورفولوژی و ساختارهای مشابهی را نشان می‌دهند که برای غنی‌سازی انواع ساختار الکترولیت‌های هیدروژل و بهبود/افزایش بیشتر عملکرد در زمینه مربوطه مفید نیستند. بنابراین، همچنان لازم است به بررسی ساختارها و ترکیبات دیگر ماتریس هیدروژل برای ساخت الکترولیت‌های هیدروژل با عملکرد استثنایی برای ZIBها ادامه دهیم.

ب) تا به امروز، نمک‌های روی مختلفی برای ساخت ZIB با الکترولیت‌های هیدروژل گزارش شده‌اند، از جمله $ZnSO_4$، $Zn(NO_3)_2$، $ZnCl_2$، $Zn(ClO_4)_2$، ZnF_2، $Zn(CF_3SO_3)$، $Zn(TFSI)_2$، $Zn(CH_3COO)_2$ و غیره. لازم به ذکر است که $Zn(NO_3)_2$ به عنوان یک اکسیدان قوی عمل می‌کند که فویل روی را اکسید نموده و باعث خوردگی شدید آن می‌گردد. $Zn(ClO_4)_2$ می‌تواند خوردگی آند روی را کاهش دهد، اما لایه غیرفعال‌سازی ZnO ممکن است بر روی آند تشکیل گردد. $ZnCl_2$، دارای اکسیداسیون کمتری است، با این حال پنجره پتانسیل کاتد باریک منجر به تجزیه الکترولیت‌ها در ولتاژهای بالاتر می‌گشت. $Zn(CF_3SO_3)_2$ گران است. به لطف پایداری ساختاری، سازگاری عالی با کاتد روی، پنجره الکتروشیمیایی گسترده، ایمنی بالا و هزینه کم، $ZnSO_4$ بیشترین استفاده را دارد. با این حال، هنوز هم با تکامل هیدروژن و تشکیل محصول جانبی مواجه است که کارایی کولنی[6] را کاهش می‌دهد. مهمتر از آن، نشان‌دهنده تمایل شدید به رسوب در پلیمرهای رایج است، نمک‌های روی با خواص جامع ارزان و عالی، باید جستجو و توسعه یابد.

پ) تاکنون چندین نانوپرکننده برای بهبود استحکام مکانیکی و رسانایی یونی مورد بررسی قرار گرفته‌اند، اما متأسفانه تنها تعداد کمی از آنها به خوبی کار می‌کنند. بنابراین، همچنان لازم است به توسعه ساختارها و ترکیبات مختلف نانوپرکننده برای بهبود خواص جامع الکترولیت‌های هیدروژل ادامه دهیم.

[6] Coulombic efficiency

ت) مشابه الکترولیت‌های آبی معمولی، الکترولیت‌های هیدروژل با مسائل پایداری مانند تجزیه آسان مولکول‌های آب تحت ولتاژ کاری بالا مواجه هستند. بنابراین، الکترولیت‌های هیدروژل با رسانایی یونی عالی، خواص مکانیکی عالی و پنجره الکتروشیمیایی بالاتر باید با انتخاب بسترهای پلیمری مناسب توسعه یابند.

5.3. تحقیق مکانیزم

الف) رسانایی یونی ارتباط نزدیکی با برهمکنش بین گروه‌های عاملی روی زنجیره‌های پلیمری و یون‌های الکترولیت دارد. نوع، ظرفیت، شعاع یون‌ها و آبدارشدن می‌تواند به‌طور قابل توجهی بر رسانایی یونی تأثیر بگذارد. وزن مولکولی پلیمر، طول و نوع زنجیره‌های جانبی و درجه اتصال عرضی نیز تأثیر قوی بر تعامل بین پلیمر و یون‌ها را نشان می‌دهد. در پایان، کار سیستماتیک‌تری برای روشن نمودن مکانیسم برهمکنش نظری بین خواص پلیمر و یون‌های الکترولیت‌های مختلف برای ارائه راهنمایی جهت بهبود رسانایی یونی بنیادی، ضروری است.

ب) اثرات نانوذرات بر رسانایی یونی و خواص مکانیکی الکترولیت‌های هیدروژل، به نوع و اندازه مربوط می‌شود در حالی که رابطه‌ای نزدیک با ساختار سطحی دارد. تاکنون، این مکانیسم قادر به توضیح کامل تأثیر نانوذرات بر رسانایی یونی و خواص مکانیکی نیست و محققان هنوز به اتفاق نظر نرسیده‌اند. مکانیسم مربوطه باید بیشتر مورد بررسی قرار گیرد تا مبنایی نظری برای پر کردن نانوذرات بیشتر در الکترولیت‌های هیدروژل فراهم گردد.

پ) در حال حاضر، درک الکترولیت‌های هیدروژل خود ترمیم شونده هنوز به اندازه کافی عمیق نیست. راندمان ترمیم اکثر الکترولیت‌های هیدروژل خود ترمیم شونده، پس از تجربه چندین دور برش/بازیابی به تدریج کاهش می‌یابد. بررسی مکانیسم مربوطه، توسعه استراتژی‌های اصلاح قابل توجه پلیمرها (مانند مقدار کمی اتصال عرضی دائمی) و بهبود بیشتر درجه بازیابی کرنش پس از آزادسازی تنش، هنوز هم مسیرهایی هستند که باید در آینده بیشتر مورد توجه و بررسی قرار گیرند.

POLYM PART
مرجع پلیمر در بازار ایران

ت) کلید سنتز الکترولیت‌های هیدروژل پاسخگوی حرارتی، درک جامعی از تعامل بین ساختار ماتریس پلیمری و رئولوژی کلی است. با این حال، مکانیسم‌های تشکیل، بحث برانگیز بوده است.

ث) مکانیسم شکست رابط بین الکترود و الکترولیت به خوبی درک نشده است، که اساساً مانع طراحی و ساخت الکترولیت‌های با کارایی بالا می‌شود. برای مطالعه اصل/مکانیسم شکست رابط بین الکترود و الکترولیت در محیط‌های شدید، باید تکنیک‌های درمحل پیشرفته، توسعه داده شده و سپس دینامیک رابط بین الکترود و الکترولیت باید بهینه گردد.

5.4. عملکرد الکتروشیمیایی

در مقایسه با الکترولیت‌های آبی، رسانایی یونی الکترولیت‌های هیدروژل هنوز نتایج نسبتاً کلی را نشان می‌دهد که در نتیجه عملکرد نرخ و چگالی توان ZIBها رضایت بخش نیست. علاوه بر این، آب به عنوان هسته الکترولیت هیدروژل، ایمنی و برگشت پذیری بالای ZIBها را تضمین می‌نماید و در عین حال پنجره پایداری الکتروشیمیایی را تعیین می‌کند. ولتاژ تجزیه ترمودینامیکی مربوط به تکامل هیدروژن و واکنش تکامل اکسیژن در آب خالص تنها 1/23 ولت را نشان می‌دهد. در ZIBها، به دلیل انتقال چند الکترونی، پتانسیل بیش از حد ناشی از سینتیک واکنش آهسته، باعث ایجاد ولتاژ واقعی تجزیه آب در حدود 2 ولت می‌گردد. با وجود این، واکنش تکامل هیدروژن ($2H_2O+2e^-=>H_2+2OH^-$) و واکنش تکامل اکسیژن ($H_2O-2e^-=>0.5O_2+2H^+$) به طور اجتناب ناپذیری رخ می‌دهند، به طور خاص بازده کولنی را کاهش می‌دهند و استفاده از مواد کاتد ولتاژ بالا برای ZIB را محدود می‌نمایند. اخیراً محلول نمک غلیظ (آب در نمک) برای الکترولیت‌های هیدروژل استفاده شده است که به طور چشمگیری ولتاژ کاری را افزایش می‌دهد. به طور همزمان، اقدام متقابل سازگاری زیست محیطی ZIBها را بهبود می‌بخشد، اما قیمت بالا، طراحی الکترولیت‌های هیدروژل را محدود می‌نماید. به‌عنوان یک مکمل، الکترولیت‌های هیدروژل با غلظت پایین‌تر قادر به بزرگ‌کردن پنجره پتانسیل الکتروشیمیایی قابل‌توجهی ZIBها نیستند که از

POLYM PART
مرجع پلیمر در بازار ایران

جداسازی pH نیز استفاده می‌کنند. با این وجود، جداسازی pH هنوز در مراحل اولیه است و غشاهای تبادل یونی مورد نیاز، ساخت را پیچیده می‌کند و هزینه‌ها را افزایش می‌دهد. در نتیجه، کاوش فعالانه استراتژی‌های ارزان و مؤثر جدید برای گسترش پنجره ولتاژ برای ZIBهای انعطاف‌پذیر توصیه می‌شود.

5.5. کاربردهای تجاری

الکترولیت‌های هیدروژل عاملی دارای مزایای بسیاری از نظر عملکرد، هزینه و انعطاف‌پذیری هستند، اما همچنین دارای معایب ویرانگری هستند. تا به امروز، محصولات تجاری ZIBهای انعطاف‌پذیر با الکترولیت‌های هیدروژل گزارش نشده‌اند و هنوز در مرحله آزمایشگاهی هستند. مراحل سنتز پیچیده الکترودها، الکترولیت‌های هیدروژل و فناوری کپسوله‌سازی دست و پا گیر ممکن است عواملی باشند که تجاری‌سازی محصولات را محدود می‌نمایند. اگرچه برخی از الکترودهای کلاسیک و الکترولیت‌های هیدروژل را می‌توان با اتخاذ مراحل ساده سنتز نمود، بازده اندک معمولاً منجر به هزینه‌های نسبتاً بالایی می‌گردد. در این راستا، توسعه بیشتر الکترودها و الکترولیت‌های ارزان قیمت و به راحتی سنتز شده و نیز بسته‌بندی مناسب برای غلبه بر موضوع بحث شده است. علاوه بر این، براساس در نظر گرفتن مزایای جامع، تجهیزات مربوطه مناسب برای تولید در مقیاس بزرگ ZIBهای انعطاف‌پذیر با الکترولیت‌های هیدروژل عاملی را به طور مستمر بهبود بخشید، که این امر این امکان را فراهم می‌نماید تا ZIBهای انعطاف‌پذیر ابتدا در مناطقی که می‌توانند ارزش تجاری بالایی ایجاد کنند، وارد بازار شوند.

5.6. مهندسی رابط

الف) SEI [7] با شکل مناسب مبتنی بر الکترولیت هیدروژل، سازگاری بین الکترود و الکترولیت را بهبود می‌بخشد تا جریان یون را تسهیل نماید و در عین حال از پودر شدن کاتد و سرکوب واکنش‌های جانبی جلوگیری می‌کند.

[7] solid electrolyte interphase

POLYM PART
مرجع پلیمر در بازار ایران

با این وجود، مکانیسم اساسی واکنش‌های سطحی بین الکترولیت‌های پلیمری و الکترودها بحث‌برانگیز بوده است. به عنوان یک مکمل، رسوب آند روی با تغییر حجم شدید مواجه می‌گردد که یک چالش بزرگ برای اثربخشی SEI است. انحلال طولانی مدت رسوبات روی می‌تواند باعث ترک خوردگی SEI یا آسیب‌های دیگر به دلیل تغییر در توپوگرافی سطح آندهای روی شود. بنابراین، تحقیقات بیشتر باید به تثبیت SEI اختصاص یابد.

ب) از آنجایی که مطالعه در مورد فاز رابط الکترود/الکترولیت هنوز در مراحل اولیه است، معیارهای دقیق برای ارزیابی اثربخشی هنوز به بلوغ کافی نرسیده‌اند. هدف از تنظیم رابط الکترود/الکترولیت، تحقق کاربرد عملی ZIBهای انعطاف‌پذیر است. در مطالعات قبلی، هیچ استاندارد واحدی برای ارزیابی عملکرد الکتروشیمیایی الکترود اصلاح شده وجود ندارد، بنابراین ارزیابی اثربخشی تنظیم رابط، دشوار است.

در یک کلام، ZIBهای انعطاف‌پذیر مجهز به الکترولیت‌های هیدروژل عاملی توجه چشمگیری را به خود جلب نموده‌اند. تاکنون، نحوه غلبه بر کمبود الکترولیت‌های هیدروژل و سپس طراحی ZIBهای انعطاف‌پذیر با رسانایی یونی مطلوب، پایداری مکانیکی مطلوب، سازگاری با دما و سازگاری با محیط‌زیست همچنان هدف تحقیقات آینده است.

POLYM PART
مرجع پلیمر در بازار ایران

کلیدواژه‌ها

باتری‌های روی-یون انعطاف‌پذیر، الکترولیت‌های هیدروژل عاملی، شرایط سخت، رویکردهای هدفمند.

Flexible zinc-ion batteries, Functional hydrogel electrolytes, Harsh condition, Targeted approaches.

Doi: 10.1016/j.ensm.2023.01.034

مرجع

X. Li, D. Wang, F. Ran, “Key approaches and challenges in fabricating advanced flexible zinc-ion batteries with functional hydrogel electrolytes”, Energy Storage Materials, 2023, Vol. 56, Pp. 351-393.