

전기이중층 커패시터용 탄소 에어로겔 전극의 전기화학적 거동 연구

양재연* · 서민강*[†] · 김병석**[†]

Electrochemical Behaviors of Carbon Aerogel Electrodes for Electric Double Layer Capacitors

Jae-Yeon Yang*, Min-Kang Seo*[†], Byoung-Suhk Kim**[†]

ABSTRACT: In this study, carbon aerogels (CA) were prepared by sol-gel polycondensation of resorcinol and furfural in isopropanol using hexamethylenetetramine as a catalyst, and then directly drying the organic gels under isopropanol freeze-drying conditions, followed by carbonization under a nitrogen atmosphere. The preparation conditions of the CA were explored by changing the mole ratio of resorcinol to furfural. The effect of the preparation conditions on the pore structure of the CA was studied by nitrogen adsorption isotherms. The characteristics of the CA were studied by scanning and transition electron microscopy, and infrared spectrometry. The accessibility of pores and performance of the CA as an electrode in electric double layer capacitors were also electrochemically investigated. As a result, BET surface area and specific capacitance increased with the molar ratio of resorcinol to catalyst (R/C) ratio; the maximum values of 765 m²/g and 132 F/g were achieved at the R/C ratio of 200, respectively. Consequently, it was confirmed that increasing the R/C ratio increased the average pore size of the CA electrode, which improved the rate capability of the system.

초 록: 본 연구에서는 헥사 메틸렌 테트라민을 촉매로 사용하여 이소프로판올에서 레소시놀과 퍼푸랄을 졸-겔 중축합한 후 이소프로판올 동결 건조 조건에서 유기 겔을 직접 건조시킨 후 질소 분위기에서 탄화시켜 탄소 에어로겔을 제조하였다. 탄소 에어로겔의 제조 조건은 퍼푸랄에 대한 레소시놀의 몰비를 변경하여 조사하였다. 탄소 에어로겔의 기공 구조에 대한 제조조건의 영향은 질소 흡착 등온선에 의해 고찰하였다. 탄소 에어로겔의 특성은 주사전자현미경과 적외선 분광법을 가지고 측정하였다. 전기 이중층 커패시터에서 전극으로서의 탄소 에어로겔의 기공 접근성과 성능을 전기 화학적으로 고찰하였다. 결과적으로 BET 표면적과 비용량은 R/C 비율에 따라 증가하였으며, 765 m²/g 및 132 F/g의 최대 값은 각각 R/C 비율 200에서 달성되었다. 결론적으로 R/C 비율을 높이면 CA 전극의 평균 기공 크기가 증가하여 시스템의 속도 성능이 향상됨을 확인하였다.

Key Words: 카본 에어로겔(Carbon aerogels), 졸-겔 중축합(Sol-gel polycondensation), 전극(Electrode), 전기이중층 커패시터(Electric double layer capacitors)

1. 서 론

전기이중층 커패시터(Electric double layer capacitors,

EDLC) 또는 슈퍼 커패시터는 이차전지를 보완하는 장치이며 전자 휴대용 장치, 전기 자동차 및 메모리 백업 시스템을 위한 충전식 펄스 전원으로 많은 관심을 받아오고 있

Received 8 November 2020; Received in revised 9 December 2020; Accepted 14 December 2020

*Korea Institute of Carbon Convergence Technology

**Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Jeonbuk National University

[†]Corresponding authors: seomk721@kctech.re.kr (Min-Kang Seo), kbsuhk@jbnu.ac.kr (Byoung-Suhk Kim)

다[1-4]. 특히 활성탄(Activated carbon, AC)은 높은 비표면적과 상대적으로 저렴한 비용으로 EDLC의 전극재료로 일반적으로 사용되어왔다. 그러나 일반적으로 AC의 전기전도도는 $0.1 \sim 1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 로 낮아서 커패시터의 내부 저항이 높아진다. 또한, AC의 많은 기공은 미세 기공 (1 nm 미만)으로 전해질, 특히 이온 크기가 큰 유기 전해질이 접근하기에는 너무 작다. 결과적으로 이러한 기공은 이중층 커패시턴스에 기여를 하지 않는다[5,6]. 상대적으로, 탄소 에어로겔(Carbon aerogels, CA)은 높은 전기전도도($25 \sim 100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$), 제어 가능한 기공 구조 및 사용 가능한 비표면적(최대 $1100 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)과 같은 많은 흥미로운 특성을 가진 새로운 메조 포러스 재료로서 이중층 형성 및 특이한 조직 특성으로 인해 EDLC용 전극 재료로 사용하기에 유망한 재료중 하나로 각광받고 있다[7-15].

그러나 지금까지 CA는 비 경쟁적으로 높은 비용/성능 비율로 인해 대량 생산되지 않았으며, 이는 여러 단계와 시간이 많이 소요되는 준비 절차로 인해 발생한다. 전통적인 제조 방법에서 CA는 일반적으로 수용액에서 폼 알데히드와 레소시놀을 졸-겔 중합한 다음 액체 CO_2 로 초임계 건조(용매 교환 후 물을 아세톤 또는 에탄올로, 그런 다음 CO_2 로 처리)한 다음 N_2 대기 하에서 고온에서의 탄화하여 제조한다[16].

위 공정에서 증발 건조는 액체-증기 인터페이스를 피하기 위해 사용되며, 용매 교환은 항상 기공 조직 파괴를 담당하는 모세관 힘을 줄이기 위해 사용된다. 따라서 유기 용매로 물을 교환하는 단계를 생략하기 위해 헥사 메틸렌 테트라민(HMTA)을 염기성 촉매로 사용하여 이소프로판올에서 R과 F를 겔화하여 CA를 제조하는 새로운 방법을 사용하였다. 이렇게 제조한 CA를 EDLC용 전극으로 사용하며 순환 전압 전류법(CV)을 사용하여 전기화학적 특성을 측정하였다. 효과적인 CA의 제조는 EDLC의 성능을 크게 향상시키고 EDLC가 다양한 애플리케이션에 고에너지 및 고전력 성능을 제공할 수 있을 것이라 판단된다.

2. 실험

2.1 카본 에어로겔 (CA) 제조

본 연구의 전기화학적 특성 평가에 사용된 전극재료인 CA는 Pekala[15,17]가 제안한 방법에 따라 resorcinol-furfural (R-F) 겔의 열분해에서 파생된 공정을 사용하였다. RF 겔을 제조할 때 용액 내 반응물의 질량 백분율을 $\text{RF} = 20\%$ 로 설정하고 R 대 촉매(C)의 몰비(R/C)를 각각 50, 100, 150, 200 및 300에서 다양하게 설정하였다. HMTA는 미세한 기공 구조와 높은 비표면적을 위한 염기성 촉매로 사용되었으며, R 대 F의 몰비는 0.5의 일정한 값으로 유지한 상태에서 혼합물을 바이알로 옮긴 다음 바이알을 밀봉하고 오일 베스에서 7일 동안 75°C 로 가열하였다. 이어서 유기 겔을 압력

용기로 옮기고 이소프로판올 초임계조건(250°C , 10 MPa)에서 건조시켰다. 마지막으로, 유기 에어로겔은 N_2 분위기 (N_2 유속 800 ml/분)하에서 3시간 동안 5°C/분 의 가열 속도로 900°C 의 석영관 로를 가지고 탄화하였다.

2.2 특성 평가

CA의 형태학적 관찰은 주사전자현미경(SEM, JEOL JSM-840A, 5 keV 빔 에너지 사용)과 투과전자현미경(HRTEM, 100 keV 빔 에너지를 사용하는 JEOL 모델 2010 TEM)을 사용하여 특성화하였다. CA의 비표면적 및 기공 크기 분포는 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 방정식을 사용하여 평가하였다. 시편은 흡착된 물을 제거하기 위해 흡착 측정 전에 진공하에서 2시간 동안 180°C 에서 예열한 후 사용하였다.

전극의 비저항은 상온에서 4점 탐침법으로 측정하였다. 또한, CA 전극의 전기화학적 특성 평가는 3전극 어셈블리를 사용하여 컴퓨터 제어 potentiostat/galvanostat (GPES 소프트웨어가 있는 Autolab PGSTAT 30)에 의해 CA 전극을 작업 전극으로, $\text{Hg|Hg}_2\text{SO}_4$ 를 기준 전극으로, 백금 호일을 상대 전극으로 사용하여 측정하였다.

CA 전극 재료의 CV는 10 mV/s 의 스캔 속도로 $0 \sim 0.9 \text{ V}$ 의 전위 범위에서 수행하였다. EDLC에서 전극의 방전 커패시턴스(C)는 수식 (1)[18,19]에 기초하여 방전의 기울기로부터 계산하였다.

$$C = i \left(\frac{\Delta t}{\Delta V} \right) \quad (1)$$

여기서 C는 패럿 단위의 셀 커패시턴스, i 는 암페어(A) 단위의 방전 전류, $\Delta V/\Delta t$ 는 초당 볼트(V/s) 단위의 기울기를 나타낸다.

모든 전기화학적 측정은 $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 전해질에서 수행되었다. 대칭 시스템의 경우, CA 전극의 그램 당 패럿 단위의 비정전 용량 C_m (F/g)은 셀 C의 정전 용량으로부터 계산할 수 있다.

$$C_m = 2C/m \quad (2)$$

여기서 m 은 CA 전극의 전극 당 무게(g)를 나타낸다.

3. 결과

시스템에 적합한 R/C 비율 범위를 확인하기 위해 $R/I = 0.08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 및 $R/F = 0.5$ 의 조건에서 R/C 비율을 변경하여 CA를 제조하였다. 본 연구에서는 R/C 비율을 50에서 300으로 변경하였으며, 그 결과 동일한 준비 조건에서 R/C가 300 이상일 때 유기 졸이 유기 겔로 변하지 않는다는 것을 발견하였다. HMTA의 양은 R과 F의 반응에서 매우 중요한 요소이다. Table 1에 유기 겔 및 관련 CA의 밀도에 대한 제

Table 1. Density of organic gels and related CAs

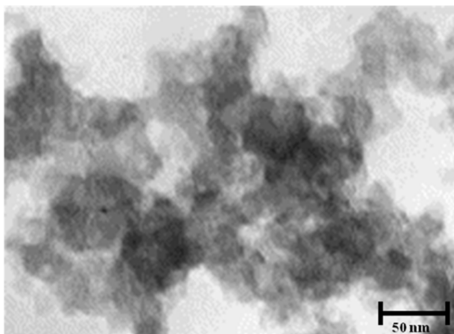
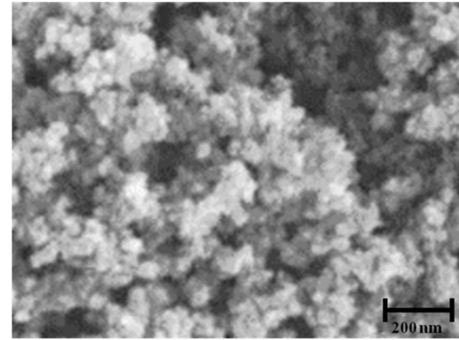
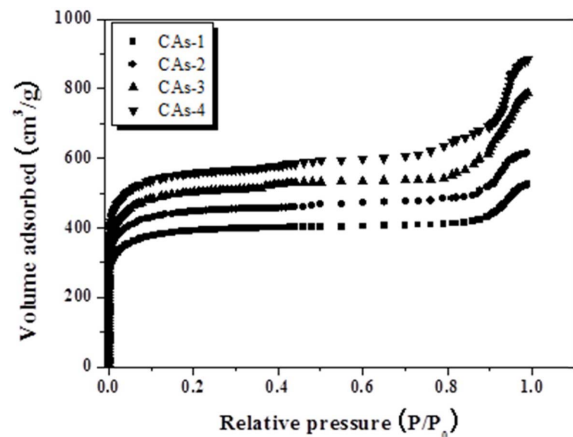
Sample	R/F	R/I (g/ml)	R/C	Density of organic gels (g/cm ³)		Density of CAs (g/cm ³)
				Calcu.	Exper.	
CAs-1	0.5	0.08	50	0.185	0.187	0.182
CAs-2	0.5	0.08	100	0.185	0.219	0.213
CAs-3	0.5	0.08	150	0.185	0.280	0.233
CAs-4	0.5	0.08	200	0.185	0.300	0.245

조 조건의 영향을 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이 R/C가 증가함에 따라 CA와 이들의 전구체 유기 에어로겔의 밀도가 증가함을 알 수 있다. 이것은 HMTA의 감소가 유기 겔의 응축에서 가교 밀도를 감소시키고 더 많은 수축을 유도하기 때문이라 판단된다. 그러나 R/F 비율의 변화는 유기 에어로겔 및 관련 CA의 실제 밀도에 명확하고 규칙적으로 영향을 주지 않는다. 따라서 CA의 제조에서 R/F 비율을 0.5로 설정하였다.

Fig. 1에 CA의 TEM 사진 결과를 나타내었다. 관찰 결과, CA에 3차원 네트워크가 있음을 확인하였다. 고체상은 크기가 20~30 nm인 상호 연결된 탄소나노입자로 되어 있으며 나노 입자는 모양이 매우 둥글지 않고 HCl을 촉매로 사용하여 제조된 것과 유사함을 알 수 있었다[20]. Fig. 3에서 알 수 있듯이 N₂ 흡착-탈착 등온선에서 H3 유형의 히스테리시스 루프와 일치하는 상호 연결된 탄소나노입자 사이에는 크기가 다른 나노 포어가 많이 있음을 확인하였다.

Fig. 2는 CA의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 탄소나노 입자는 포도 다발처럼 나노크기의 응집체로 상호 연결되어 벌크 네트워크로 연결되어 있음을 알 수 있었다. 또한, 탄소나노입자와 나노 크기의 응집체에는 메조기공과 거대 기공이 많으며, 이러한 결과는 Fig. 1에 나타낸 TEM 이미지와 일치한다.

Fig. 3에 다양한 R/C 비율로 준비된 CA의 흡착-탈착 등온 곡선을 나타내었다. IUPAC 분류에 따르면 획득한 CA의 등온선은 유형 IV [21,22]이며 히스테리시스 특성을 갖는다. 이러한 히스테리시스 곡선은 얻은 CA 시편이 넓은 기공 크

**Fig. 1.** TEM images of the CAs-4 sample**Fig. 2.** SEM images of the CAs-4 sample**Fig. 3.** Adsorption-desorption isotherms of the samples prepared with various R/C ratios

기 분포와 다른 기공 모양을 가지고 있음을 보여준다. 각 곡선을 다양한 R/C 비율과 비교하면 모세관 응축 영역에서 곡선의 흡수가 처음에 증가한 다음 사용된 HMTA의 양이 증가함에 따라 현저하게 감소함을 알 수 있었다. CA에 대한 BET 측정에서 얻은 데이터 값을 Table 2에 요약하였다.

적외선 분광법에 의해 결정된 일반적인 CA의 화학적 특성을 Fig. 4에 나타내었다. 3460 cm⁻¹을 중심으로 한 광대역은 O-H 스트레칭 진동의 특징이며, 2970, 2930 및 2780 cm⁻¹의 흡수 밴드는 방향족, 푸란 및 CH₃에서 발생하는 C-H 스트레칭 진동과 관련이 있다. 1610 cm⁻¹에서 흡수 밴드는 방향성 링 스트레칭 진동에 해당되며, 1180 및 1020 cm⁻¹의 밴드

Table 2. Textural properties of CAs

Sample	BET surface area (m ² /g)	Micropore area (m ² /g)	Micropore volume (cm ³ /g)	Mesopore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)
CAs-1	660	525	0.24	0.25	7.1
CAs-2	720	468	0.23	0.67	7.2
CAs-3	760	420	0.21	1.02	7.4
CAs-4	765	432	0.22	1.18	7.4

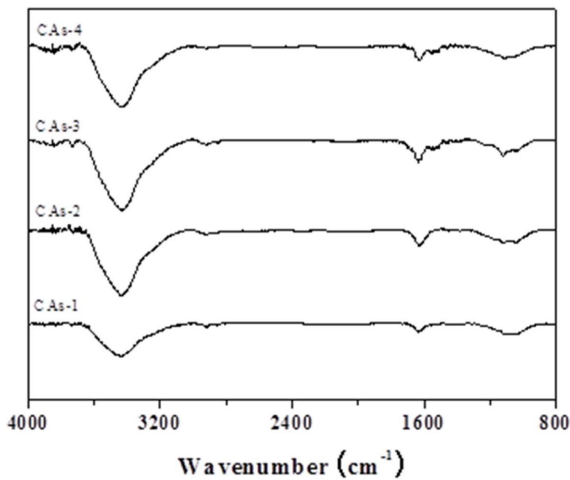


Fig. 4. FT-IR of the samples prepared with various R/C ratios

는 C-O-C 스트레칭 진동에 의해 할당되었다. 또한, 1700 cm^{-1} 의 밴드는 미 반응 퓨란 그룹의 C=O 스트레칭 진동 또는 퍼푸랄이 산 조건에서 개환 반응을 겪을 때 생성되는 카르보닐과 연관된다.

일반적으로 탄소재료의 이상적인 이중층 커패시턴스 거동은 전압 전류 특성에 대한 직사각형 형태로 표현된다[23-26]. 또한 이중층 커패시턴스는 전극의 비표면적에 비례하며, 같은 비표면적을 가진 CA는 기공의 크기에 따라 차이점을 보인다. 즉, CA의 기공의 크기는 전해액 이온들이 자유롭게 기공 안으로 충·방전이 될 수 있도록 중요한 요인으로 작용하며, 세공의 크기가 너무 작을 경우 전해질과 접촉이 원활하지 못하게 되어 전기 이중층의 형성이 어렵게 되어 용량을 저하시키는 요인이 된다.

Fig. 5는 CA를 R/C 비율의 함수로 사용하는 커패시터의 CV 결과이다. 결과에서 알 수 있듯이, HMTA를 염기성 촉매로 증가시켜 커패시터 내부 저항이 감소하고 전력 능력이 향상되었음을 알 수 있다. 이상적인 슈퍼 커패시터의 경

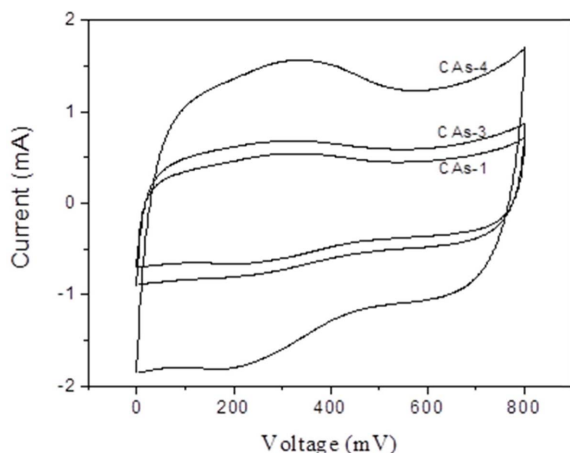


Fig. 5. Cyclic voltammograms for the EDLCs using the CAs as electrodes; scan rate: 100 mV s^{-1} , electrolyte: $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$

우 커패시턴스는 주파수와 무관하므로 커패시터에 저장된 전하는 부과된 전압에 비례한다[9,11]. 따라서 CV 측정의 경우 일정한 sweep 속도($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)에 대해 전류 응답이 일정하게 유지된다. 결론적으로 말하면 본 연구에서 제조한 CA를 사용하는 커패시터가 이상적인 슈퍼 커패시터처럼 동작하고 이러한 CA 전극이 상대적으로 우수한 순환 안정성을 나타냄을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서 CA는 초 임계건조 및 용매교환 조건 없이 HMTA를 촉매로 사용하여 이소프로판올에서 R 및 F의 졸-겔 중축합에 의해 효율적으로 제조된 R-F 에어로겔의 열분해를 통해 제조하였다. R/C 비율을 변경함으로써, 높은 비표면적을 가진 메조포러스한 CA를 성공적으로 제조하고 EDLC용 전극 재료로서의 가능성을 확인하였다. 결과로서, 이렇게 제조한 CA가 20~30 nm 크기의 탄소나노입자로 구성된 3차원 네트워크를 가지고 있으며 수많은 미세 기공, 중간 기공 및 거대 기공을 포함하는 것을 확인하였다. R/C 비율에 따라 BET 표면적 및 비정전용량 증가($765\text{ m}^2/\text{g}$ 및 132 F/g)의 최대 값은 R/C 비율 200에서 확인되었으며, R/C 비율을 높이면 CA 전극의 평균 기공 크기가 증가하여 속도 성능이 향상됨을 확인하였다. 또한, CA 전극을 가지는 EDLC는 큰 방전 전류에서 우수한 안정성과 긴 수명을 가지는 것을 알 수 있었다.

후 기

이 논문은 2018년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 - 전통문화융합연구사업의 지원을 받아 수행된 연구임(2018M3C1B5052282).

REFERENCES

1. Wei, Y.Z., Fang, B., Iwasa, S., and Kumagai, M., "A Novel Electrode Material for Electric Double-layer Capacitors", *Journal of Power Sources*, Vol. 141, No. 2, 2005, pp. 386-391.
2. Fang, B., Wei, Y.Z., and Kumagai, M., "Modified Carbon Materials for High-rate EDLCs Application", *Journal of Power Sources*, Vol. 155, No. 2, 2006, pp. 487-491.
3. Jurewicz, K., Babel, K., Pietrzak, R., Delpeux, S., and Wachowska, H., "Capacitance Properties of Multi-walled Carbon Nanotubes Modified by Activation and Ammoxidation", *Carbon*, Vol. 44, No.12, 2006, pp. 2368-2375.
4. Portet, C., Yushin, G., and Gogotsi, Y., "Electrochemical Performance of Carbon Onions, Nanodiamonds, Carbon Black and Multiwalled Nanotubes in Electrical Double Layer Capacitors", *Carbon*, Vol. 45, No. 13, 2007, pp. 2511-2518.
5. Tanahashi, I., Yoshida, A., and Nishino, A., "Electrochemical

- Characterization of Activated Carbon-fiber Cloth Polarizable Electrodes for Electric Double-layer Capacitors”, *Journal of the Electrochemistry Society*, Vol. 137, No. 10, 1990, pp. 3052-3057.
6. Zheng, Y.Z., Ding, H.Y., and Zhang, M.L., “Preparation and Electrochemical Properties of Nickel Oxide as a Supercapacitor Electrode Material”, *Material Research Bulletin*, Vol. 44, No. 2, 2009, pp. 403-407.
 7. Hwang, S.W., and Hyun, S.H., “Capacitance Control of Carbon Aerogel Electrodes”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 347, No. 1-3, 2004, pp. 238-245.
 8. Fang, B., Wei, Y.Z., Suzuki, K., and Kumagai, M., “Surface Modification of Carbonaceous Materials for EDLCs Application”, *Electrochimica Acta*, Vol. 50, No. 18, 2005, pp. 3616-3621.
 9. Mayer, S.T., Pekala, R.W., and Kaschmitter, J.L., “The Aerocapacitor: An Electrochemical Double-layer Energy-storage Device”, *Journal of the Electrochemistry Society*, Vol. 140, No. 2, 1993, pp. 446-451.
 10. Saliger, R., Fischer, U., Herta, C., and Fricke, J., “High Surface Area Carbon Aerogels for Supercapacitors”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 225, 1998, pp. 81-85.
 11. Probstle, H., Schmitt, C., and Fricke, J., “Button Cell Supercapacitors with Monolithic Carbon Aerogels”, *Journal of Power Sources*, Vol. 105, No. 2, 2002, pp. 189-194.
 12. Hanzawa, Y., Kaneko, K., Pekala, R.W., and Dresselhaus, M.S., “Activated Carbon Aerogels”, *Langmuir*, Vol. 12, No. 26, 1996, pp. 6167-6169.
 13. Kim, S., and Park, S.J., “Effect of Acid/base Treatment to Carbon Blacks on Preparation of Carbon-supported Platinum Nanoclusters”, *Electrochimica Acta*, Vol. 52, No. 9, 2007, pp. 3013-3021.
 14. Petricevic, R., Reichenauer, G., Bock, V., Emmerling, E., and Fricke, J., “Structure of Carbon Aerogels Near the Gelation Limit of the Resorcinol-formaldehyde Precursor”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 225, No. 1-3, 1998, pp. 41-45.
 15. Pekala, R.W., “Organic Aerogels from the Polycondensation of Resorcinol with Formaldehyde”, *Journal of Material Science*, Vol. 24, No. 9, 1989, pp. 3221-3227.
 16. Wu, D., Fu, R., Zhang, S., Dresselhaus, M.S., and Dresselhaus, G., “The Preparation of Carbon Aerogels Based Upon the Gelation of Resorcinol-furfural In Isopropanol with Organic Base catalyst”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 336, No. 1, 2004, pp. 26-31.
 17. Pekala, R.W., “Low Density, Resorcinol-formaldehyde Aerogels”, US Patent 4997804, 1991.
 18. Kim, C., and Yang, K.S., “Electrochemical Properties of Carbon Nanofiber Web as an Electrode for Supercapacitor Prepared by Electrospinning”, *Applied Physics Letter*, Vol. 83, No. 6, 2003, pp. 1216-1218.
 19. Portet, C., Taberna, P.L., Simon, P., and Flahaut, E., “Influence of Carbon Nanotubes Addition on Carbon-carbon Supercapacitor Performances in Organic Electrolyte”, *Journal of Power Source*, Vol. 139, No. 1-2, 2005, pp. 371-378.
 20. Fu, R.W., Zheng, B., Liu, J., Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Satcher, J.H., and Baumann, T.F., “The Fabrication and Characterization of Carbon Aerogels by Gelation and Supercritical Drying In Isopropanol”, *Advanced Functional Materials*, Vol. 13, No. 7, 2003, pp. 558-562.
 21. Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.S., and Teller, E., “On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases”, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 62, No. 7, 1940, pp. 1723-1732.
 22. Kim, B.J., and Park, S.J., “Influence of Surface Treatments on Micropore Structure and Hydrogen Adsorption Behavior of Nanoporous Carbons”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 311, No. 2, 2007, pp. 619-621.
 23. Zhao, L., Fan, L.Z., Zhou, M.Q., Guan, H., Qiao, S., Antonietti, M., and Titirici, M.M., “Nitrogen-containing Hydrothermal Carbons with Superior Performance in Supercapacitors”, *Advanced Materials*, Vol. 22, No. 45, 2010, pp. 5202-5206.
 24. Lota, K., Sierczynska, A., and Lota, G., “Supercapacitors Based on Nickel Oxide/carbon Materials Composites”, *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 2011, 2011, pp. 1-6.
 25. Kim, J.I., and Park, S.J., “Effect of Nitrogen-containing Groups on Enhanced Capacitive Behaviors of Multi-walled Carbon Nanotubes”, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 184, No. 8, 2011, pp. 2184-2189.
 26. Son, Y.R., Heo, Y.J., Cho, E.A., and Park, S.J., “The Influence of Carbonization Temperature and KOH Activation Ratio on the Microporosity of N-doped Activated Carbon Materials and Their Supercapacitive Behaviors”, *Composites Research*, Vol. 31, No. 5, 2018, pp. 267-275.